



Minimierung von 3-MCPD- und Glycidylfettsäureestern im Rahmen des Ölgewinnungsprozesses

Bertrand Matthäus

Max Rubner-Institut, Arbeitsgruppe Lipidforschung, Detmold

Übersicht

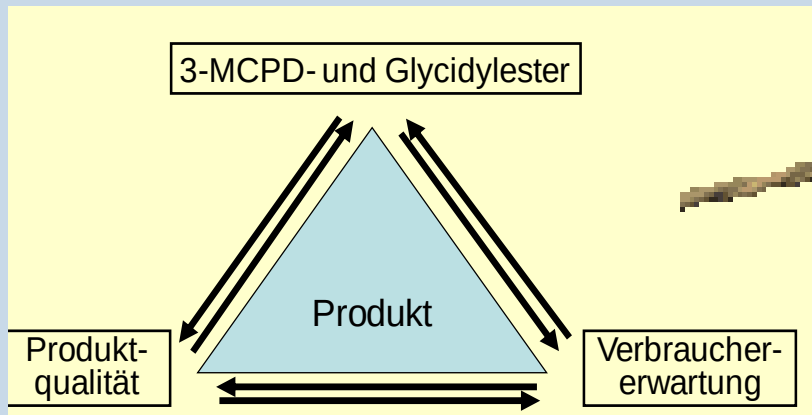
- Voraussetzungen für Minimierungsmaßnahmen
- Möglichkeiten der Minimierung
 - vor der Raffination
 - während der Raffination
 - nach der Raffination
- Reduzierung der Ester während der Lagerung
- Zusammenfassung

Voraussetzungen für die Entwicklung von Minimierungsstrategien



Anforderungen an die Minimierung von 3-MCPD- und Glycidylestern in Fetten und Ölen

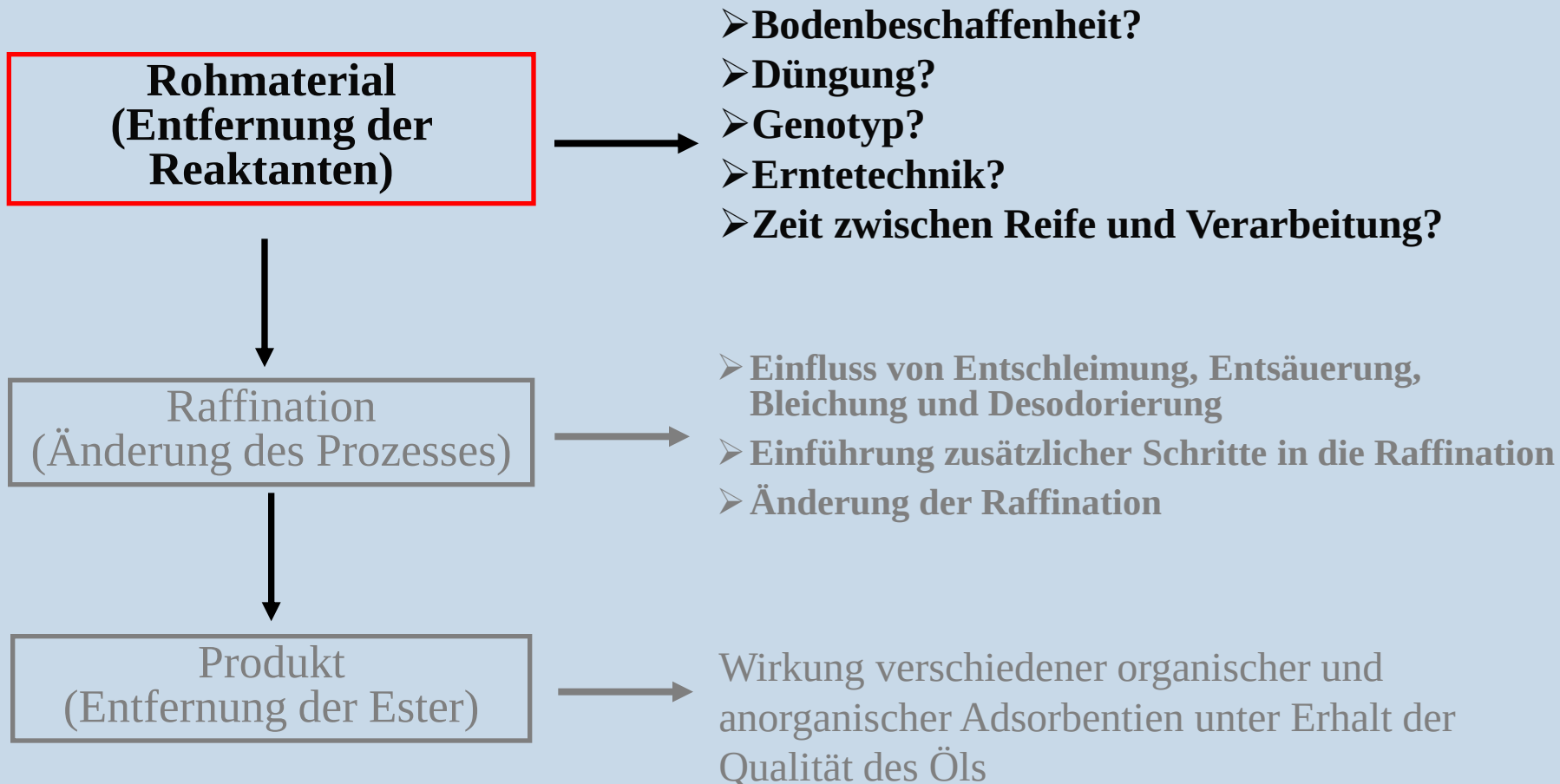
Reduzierung der Gehalte an 3-MCPD- und Glycidylestern in Lebensmitteln



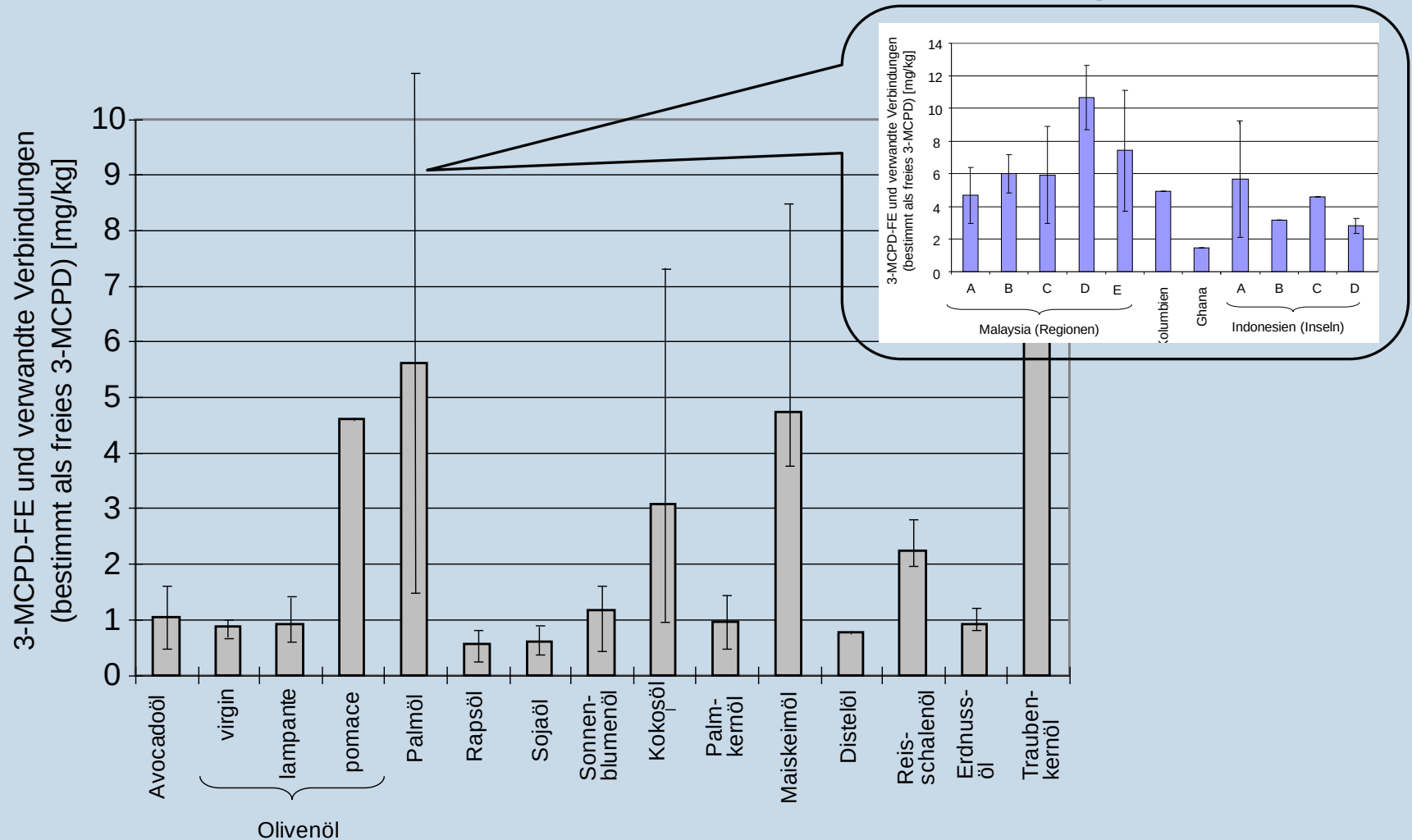
Berechtigte Erwartung hinsichtlich der Produktqualität

Ziel: Reduzierung der Gehalte an 3-MCPD- und Glycidylestern bei gleichzeitiger Beibehaltung der Produktqualität

Ansatzpunkte für Minimierungsmöglichkeiten



Potential verschiedener Pflanzenöle zur Bildung von 3-MCPD-Estern und verwandten Verbindungen



Einfluss des Rohmaterials auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen

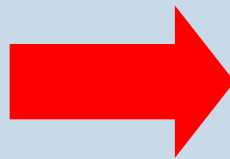


Früchte sind

- nicht lagerfähig
- Stoffwechsel beginnt bereits am Baum, wenn Frucht überreif ist oder direkt nach der Ernte
- sehr empfindlich gegen Druck und Verletzungen



Endocarp
Mesocarp
Exocarp



Bildung von

- Freien Fettsäuren
- Diglyceriden



Einfluss des Rohmaterials auf die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen



Früchte sind

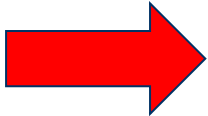
- nicht lagerfähig



Endocarp
Mesocarp
Exocarp

Optimaler Erntezeitpunkt, schneller Transport zur Ölmühle und schnelle Inaktivierung der Enzyme führen zu

- niedrigem Gehalt an freien Fettsäuren
- niedrigem Gehalt an Diglyceriden



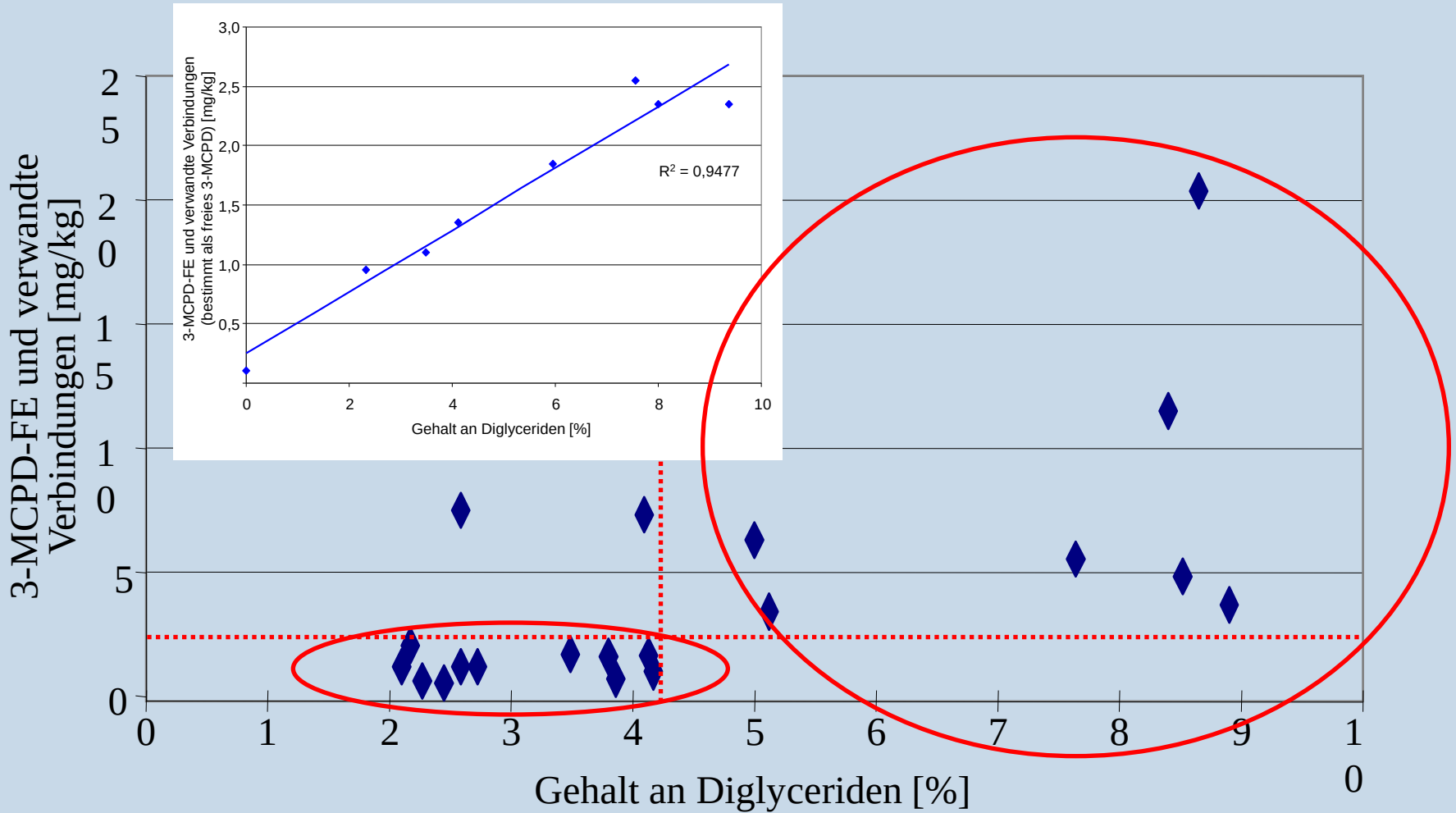
- niedrigere Temperatur während der Raffination ist möglich
- geringere Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen während der Raffination



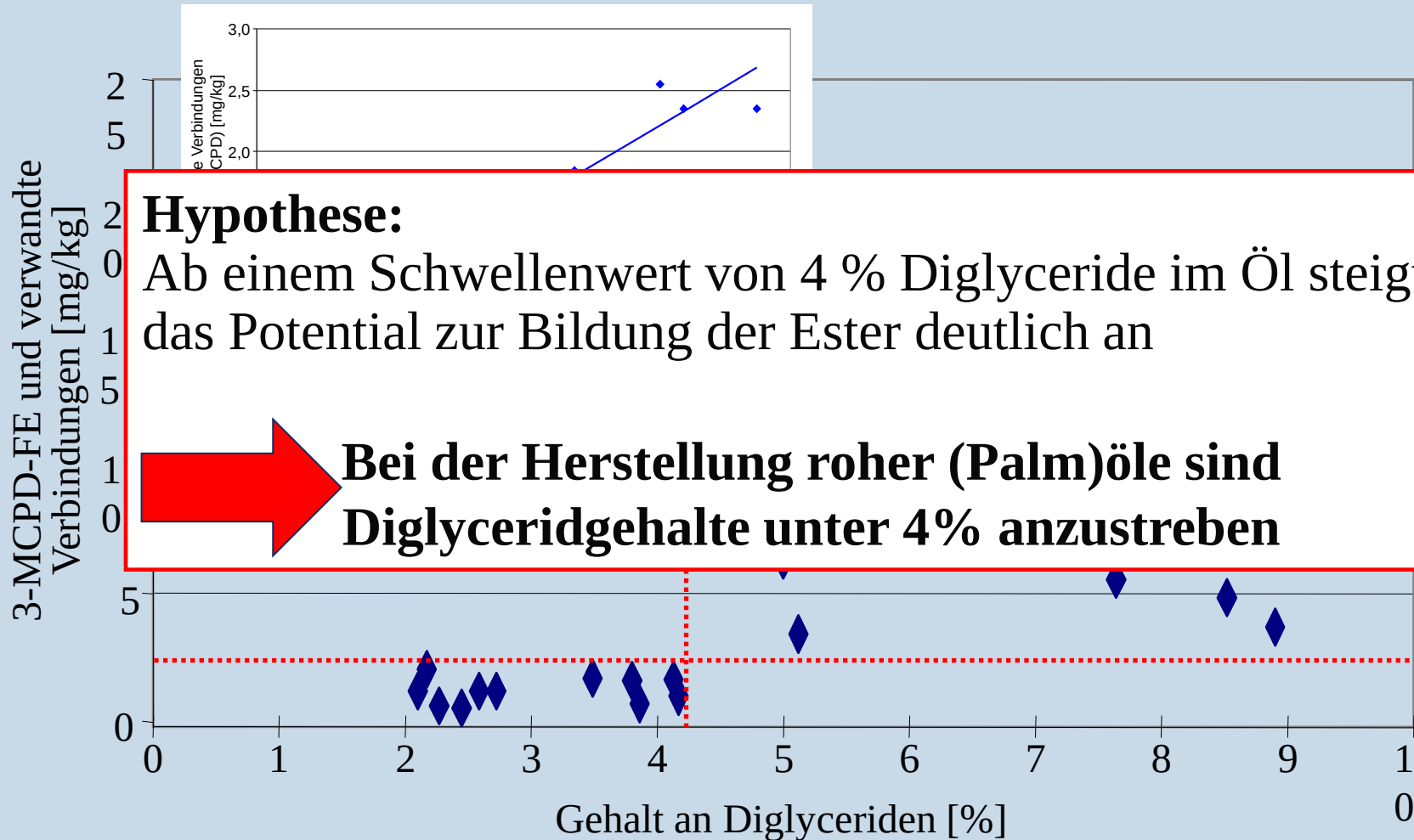
- Freien Fettsäuren
- Diglyceriden



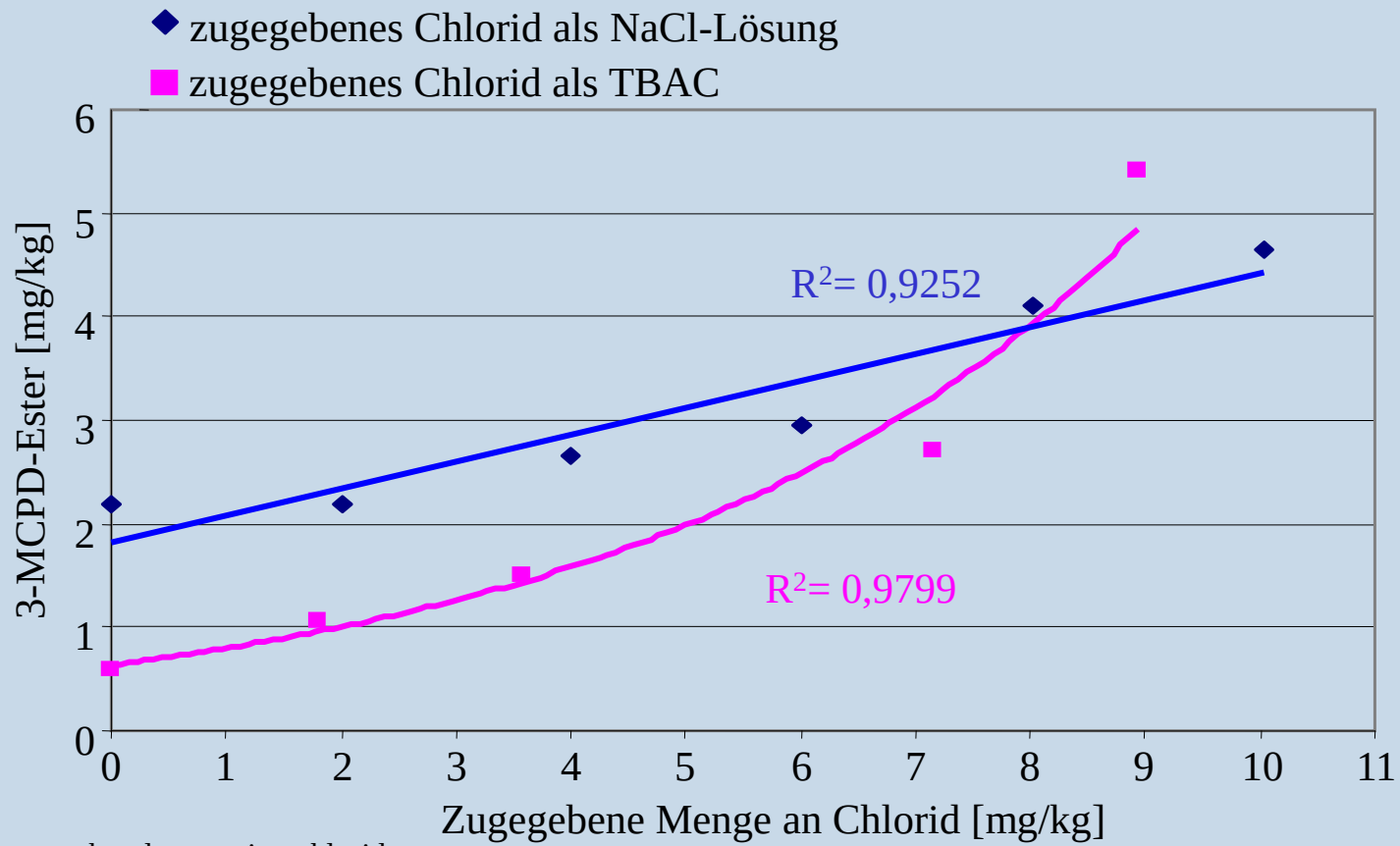
Korrelation zwischen Gehalt an Diglyceriden und Potential zur Bildung der Ester



Korrelation zwischen Gehalt an Diglyceriden und Potential zur Bildung der Ester



Einfluss von Chlorid auf die Bildung von 3-MCPD-Estern

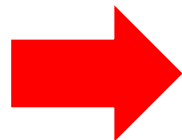


TBAC = tetra-n-butylammoniumchlorid

Einfluss von Chlorid auf die Bildung von 3-MCPD-Estern

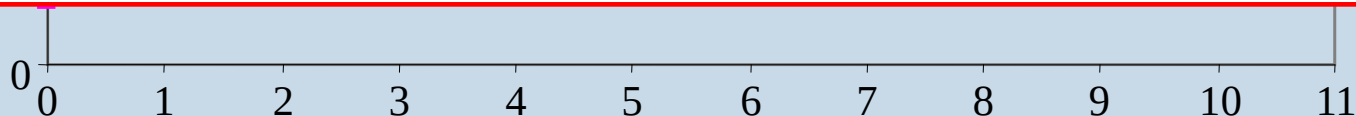
Chloridquellen:

- Anorganisches Chlorid aus Düngemitteln (KCl , NH_4Cl) oder von der Wasserbehandlung (FeCl_3)
- Organische Chloridverbindungen durch endogene Umwandlung in der Pflanze (Chlorid-Kaskade)



Thermische Spaltung von chlorhaltigen Verbindungen in reaktive Verbindungen (Salzsäure, HCl)

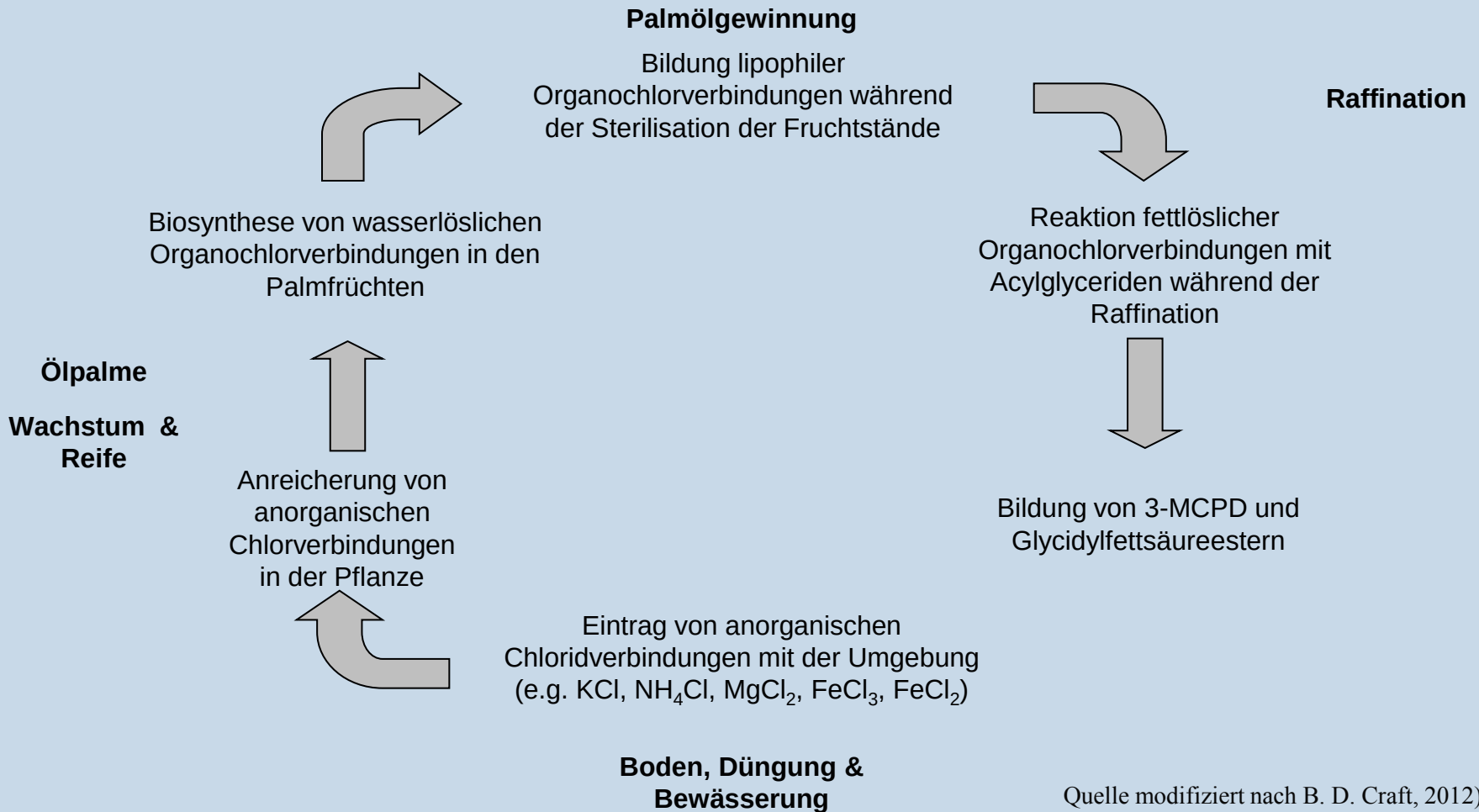
Nagy et al. (2001), Food additives and contaminants, 1-9



Zugegebene Menge an Chlorid [mg/kg]

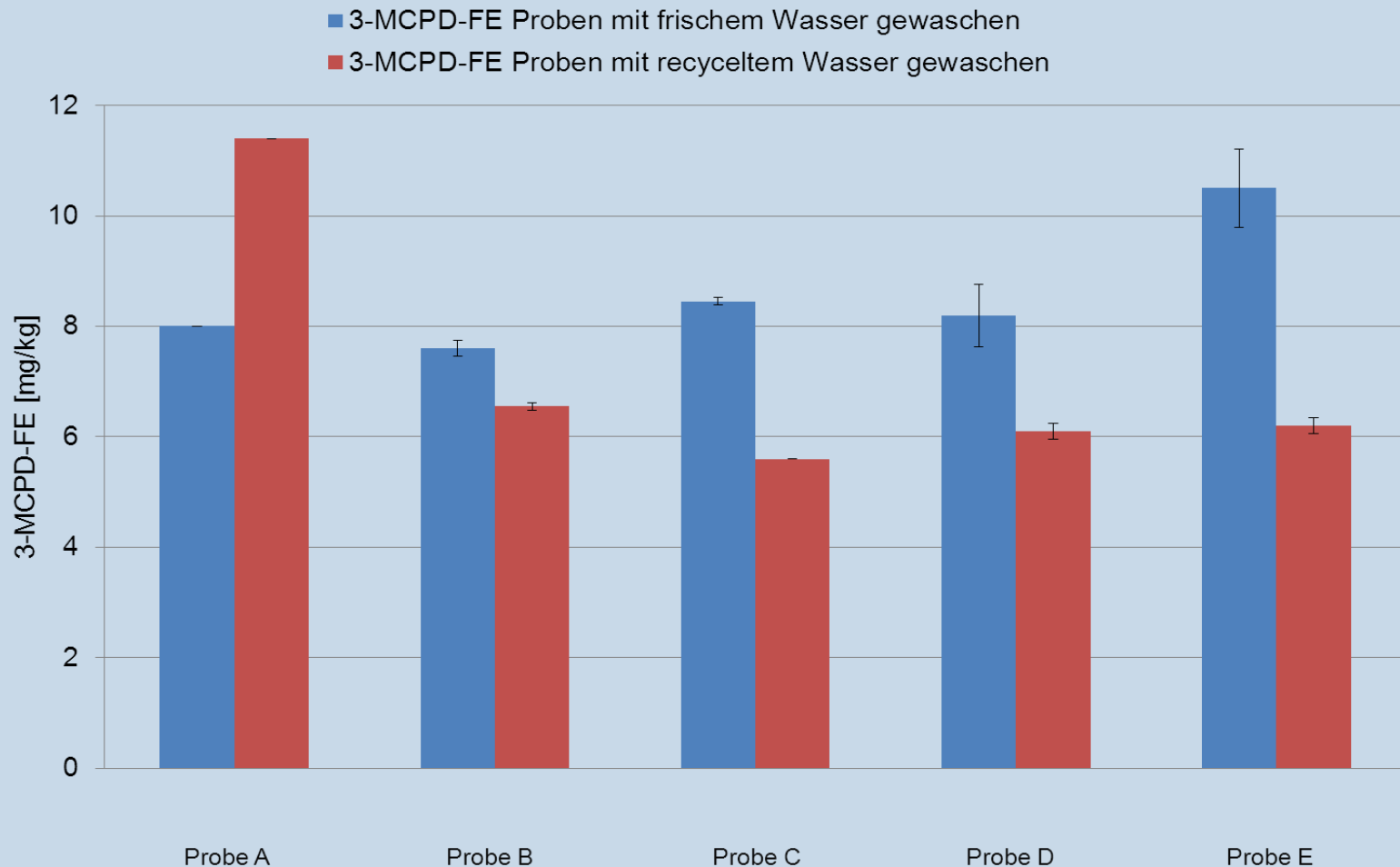
TBAC = tetra-n-butylammoniumchlorid

Chlorid-Kaskade zur Bildung fettlöslicher Organochlorverbindungen

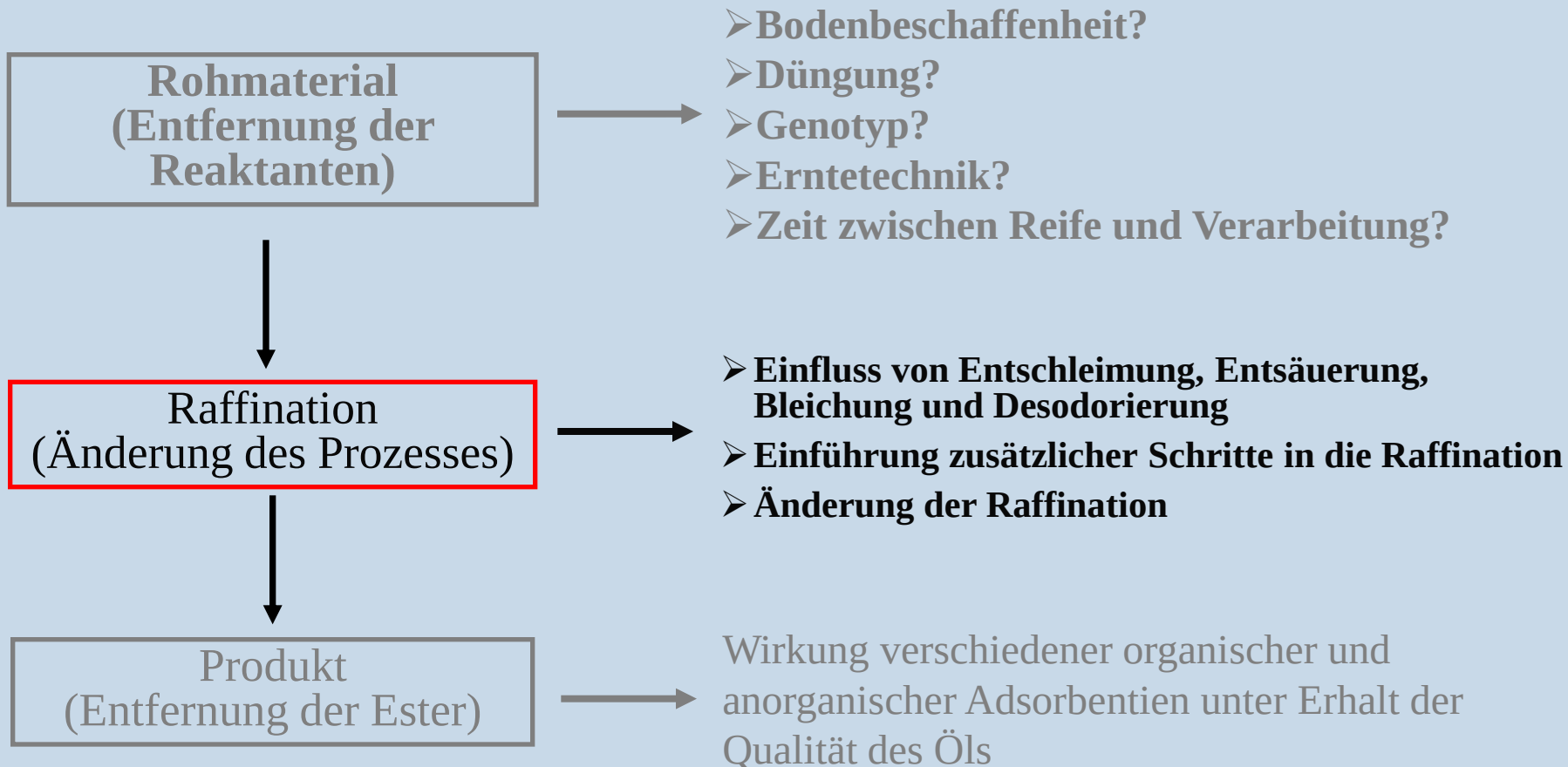


Quelle modifiziert nach B. D. Craft, 2012)

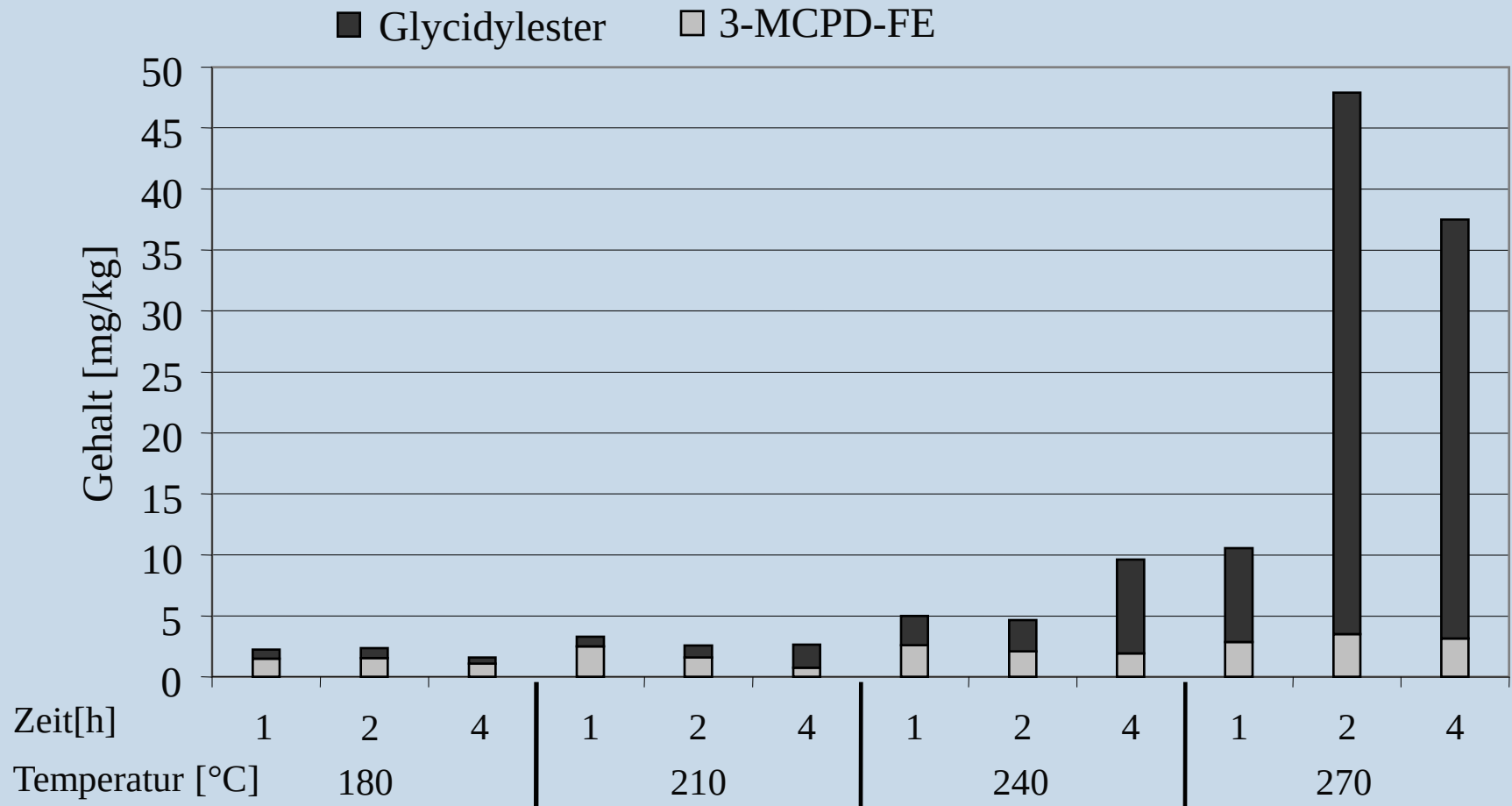
Einfluss des Kondensats bei der Pulpe-Wäsche



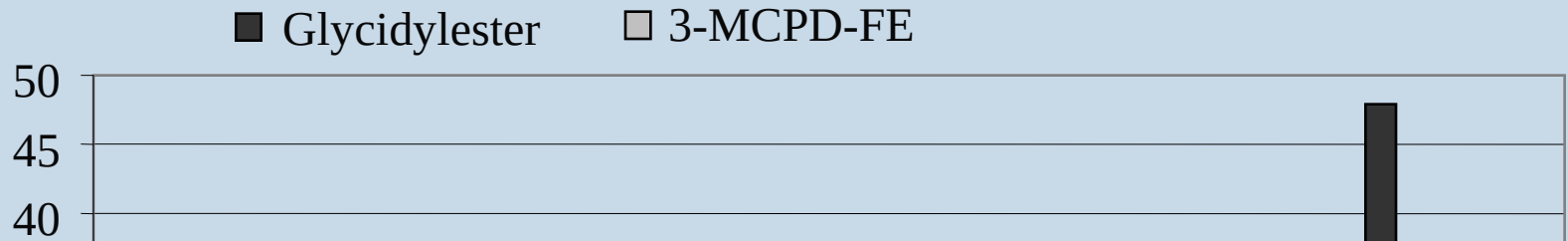
Ansatzpunkte für Minimierungsmöglichkeiten



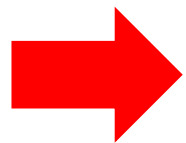
Einfluss von Temperatur und Zeit während der Desodorierung



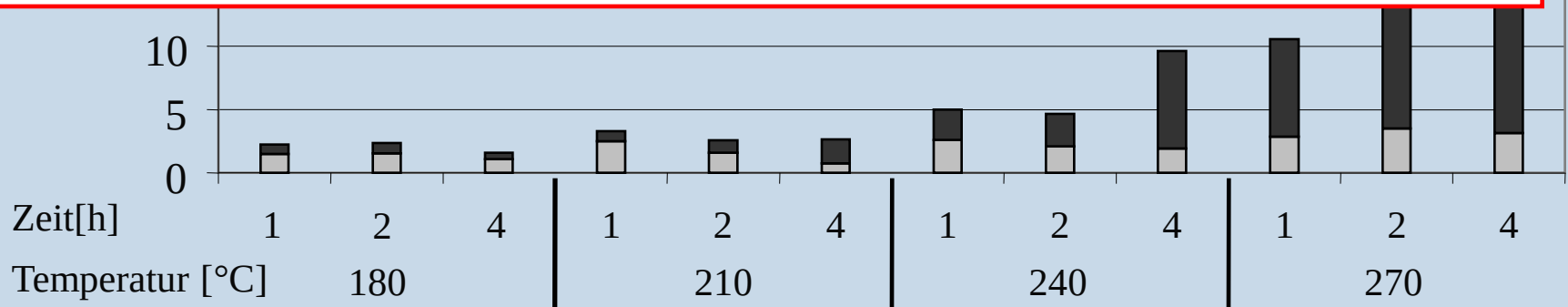
Einfluss von Temperatur und Zeit während der Desodorierung



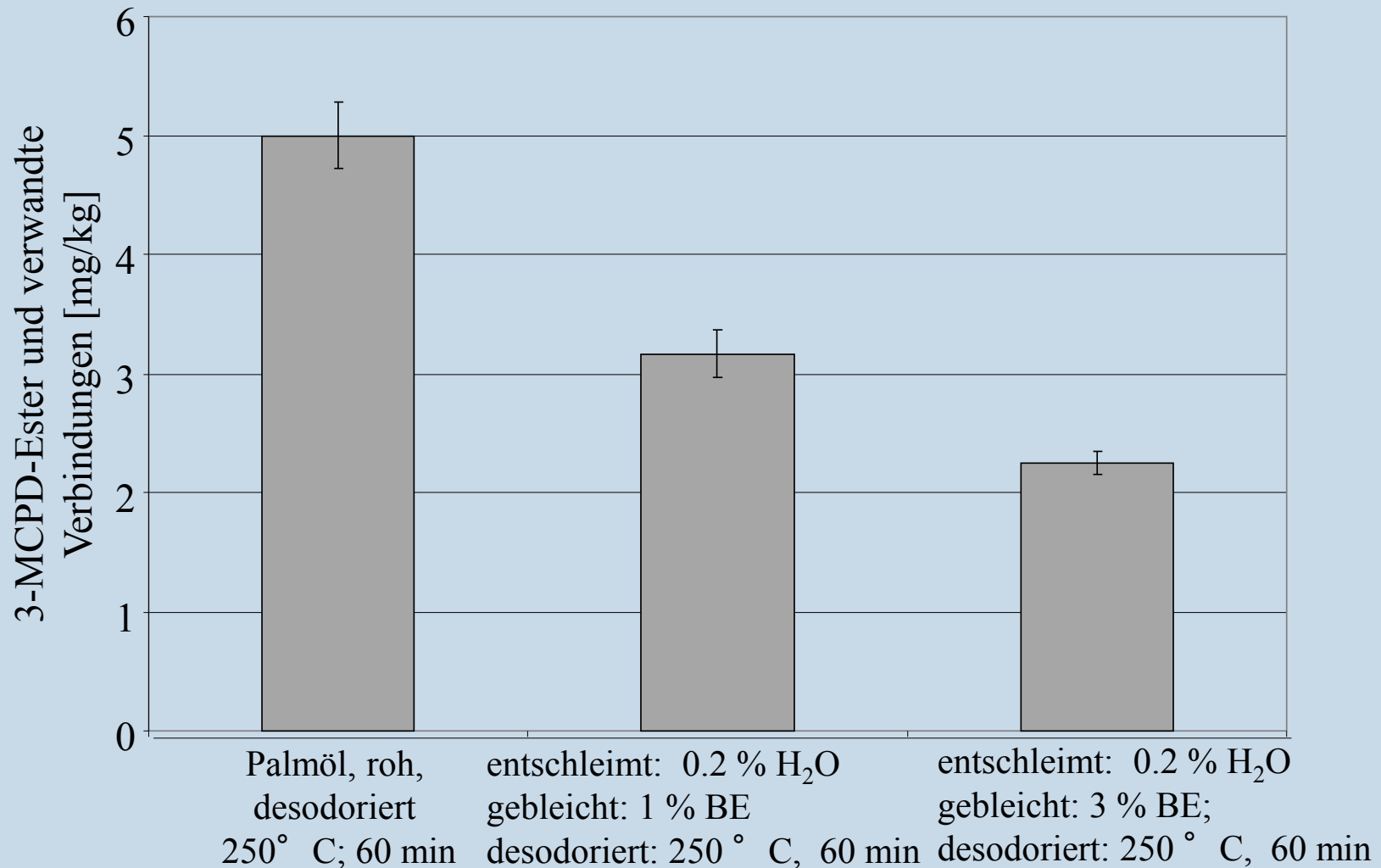
- Bildung von 3-MCPD-Estern bereits ab 180°C
- Bildung von Glycidylestern nimmt ab 230 – 240°C exponentiell zu



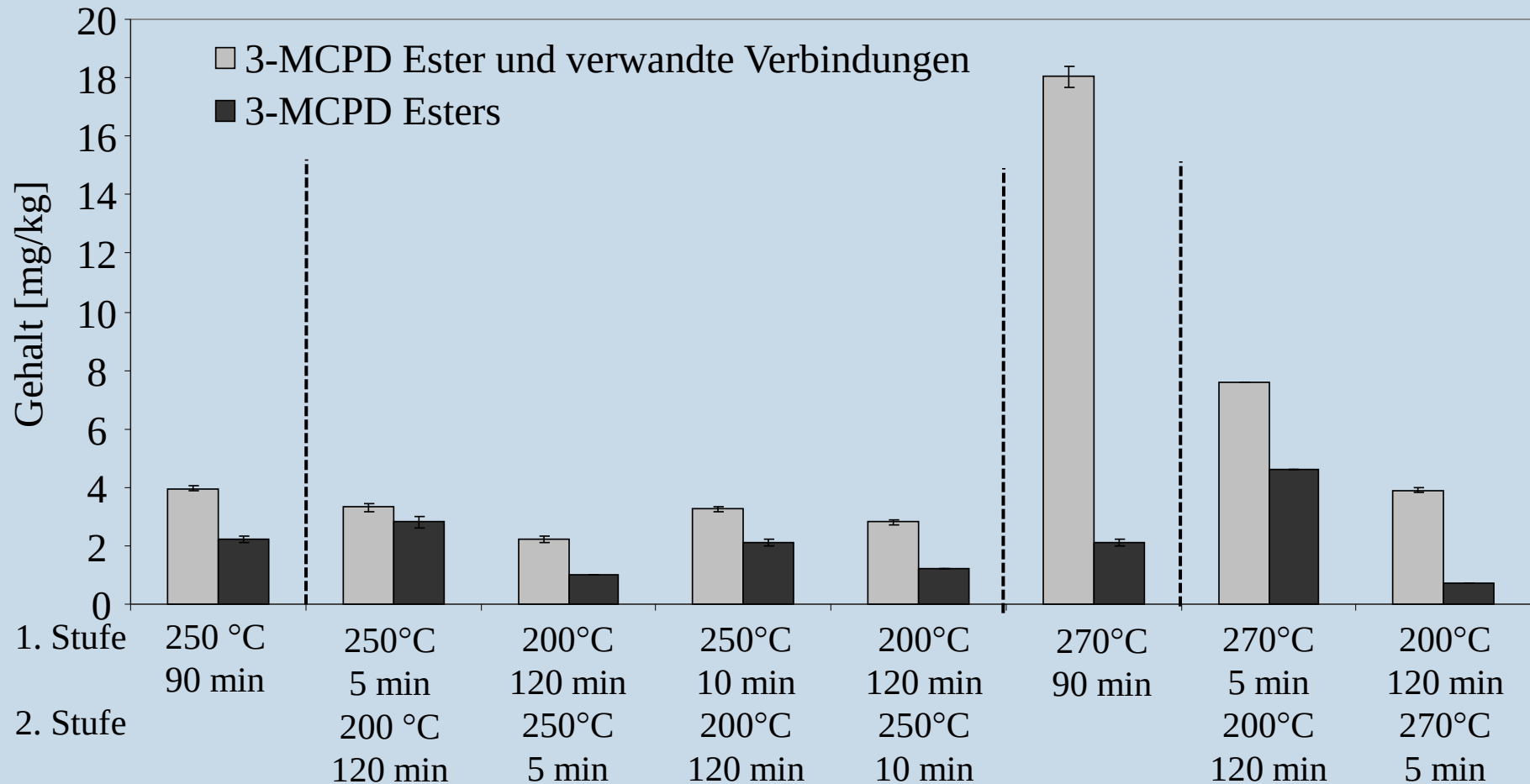
bei höherer Temperatur gibt es eher ein Glycidylester-Problem als ein Problem mit 3-MCPD-Estern



Einfluss der Bleichung

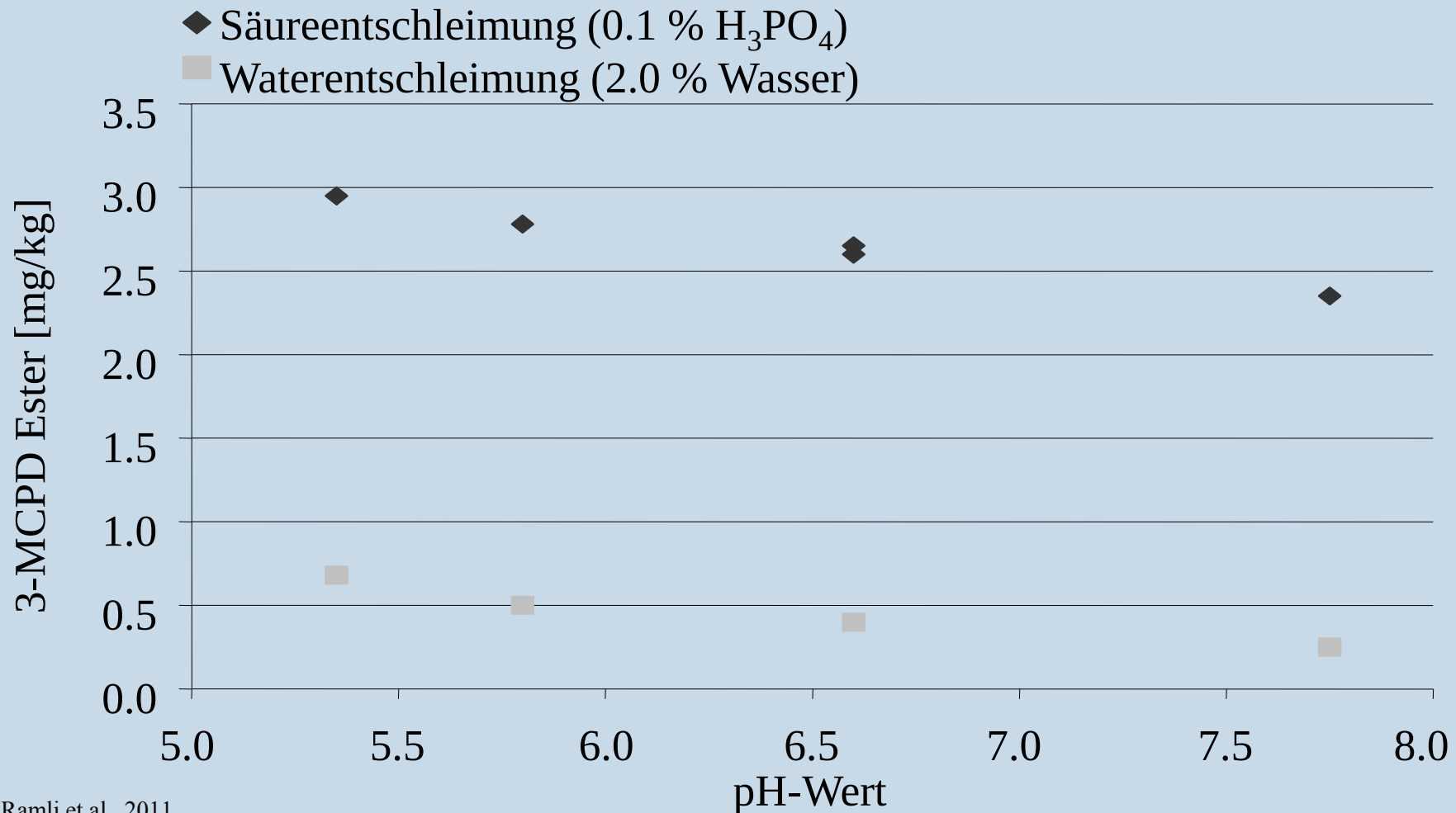


Vergleich von ein- und zweistufiger Desodorierung



Ausgangsmaterial: Palmöl, gebleicht mit 1.5 % Tonsil Optimum 215

Einfluss des pH-Wertes bei der Entschleimung



Quelle: Ramli et al., 2011

Kurzweg-Destillation



A B C D

A : rohes Palmöl

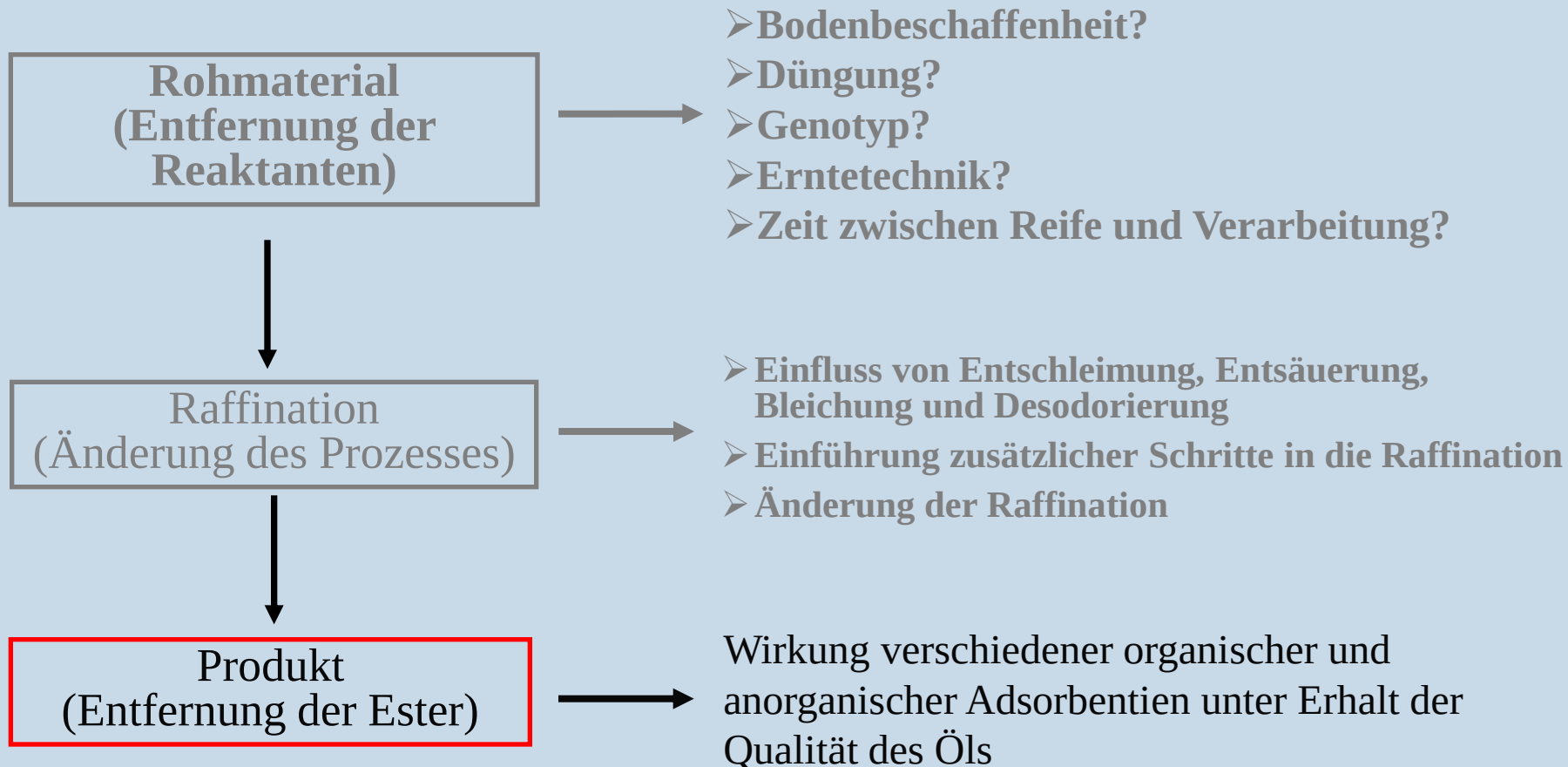
B : Entschleimtes Palmöl

C : Palmöl nach Kurzweg-Destillation

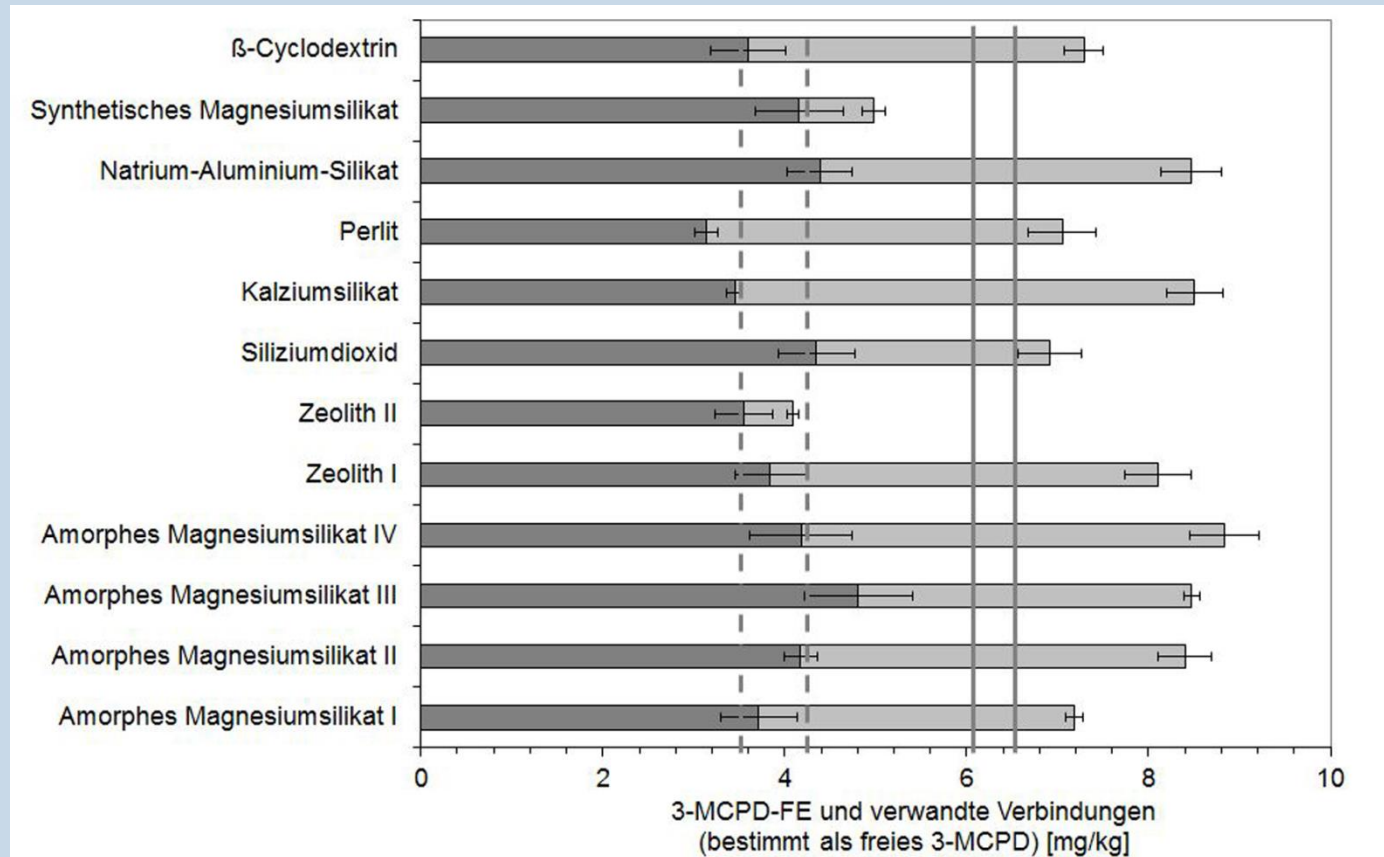
D : Palmöl nach konventioneller Desodorierung

- Kurzweg-Destillation ist eine geeignete Methode zur Herstellung eines raffinierten Palmöles ohne 3-MCPD-FE / G-FE.
- Die chemischen Qualitätsparameter sind vergleichbar mit einem konventionell raffinierten Palmöl.
- Die Kurzweg-Destillation führt zu einem rot gefärbten Palmöl.
- Die Sensorik ist negativ beeinflusst.
- Abhängig von der Rohölqualität kann eine anschließende Dämpfung bei 160°C oder 180°C die sensorischen Nachteile beseitigen. Dies ist verbunden mit einer leichten Erhöhung der 3-MCPD-FE

Ansatzpunkte für Minimierungsmöglichkeiten



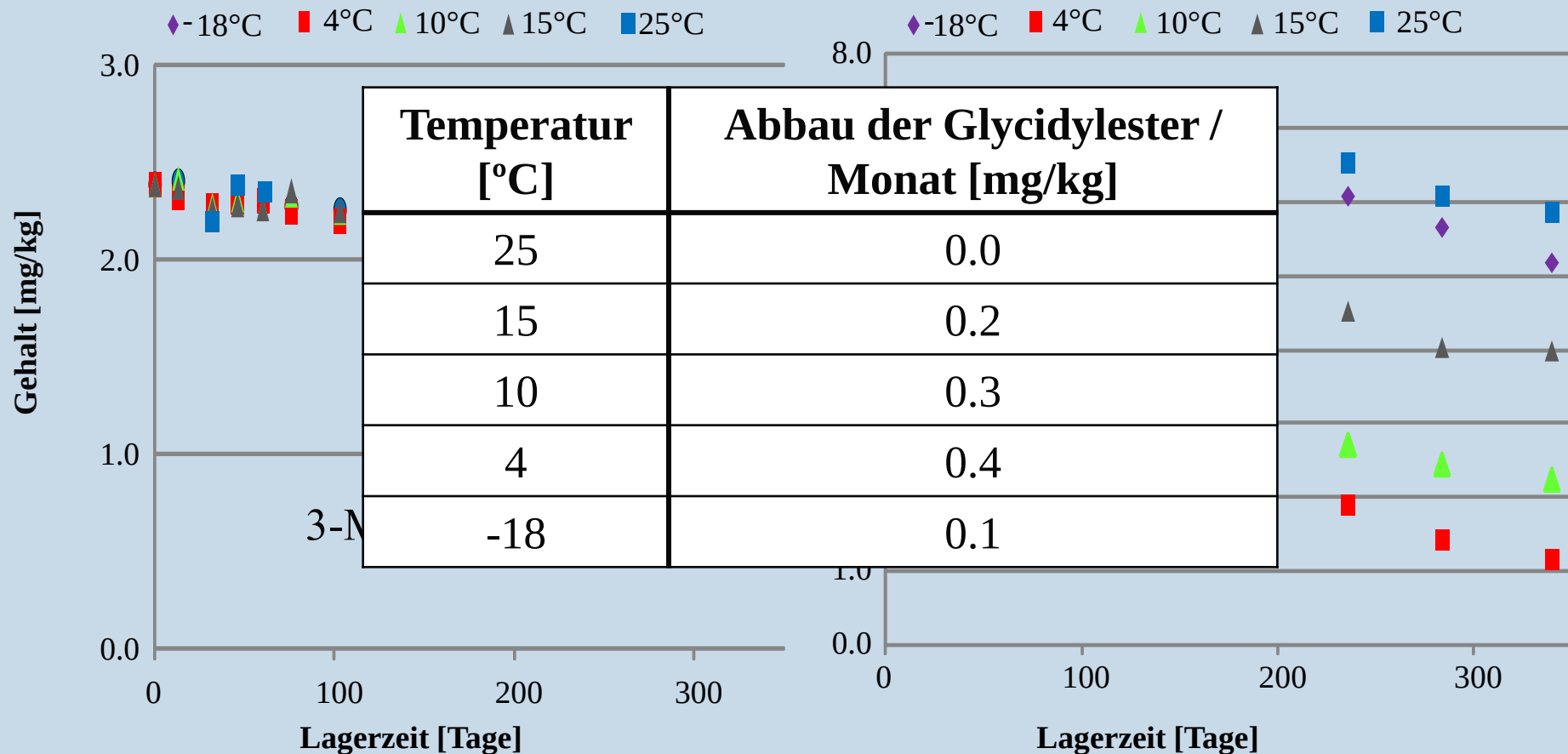
Einfluss verschiedener Adsorbentien auf die Gehalte an 3-MCPD-FE und G-FE in raffiniertem Palmöl



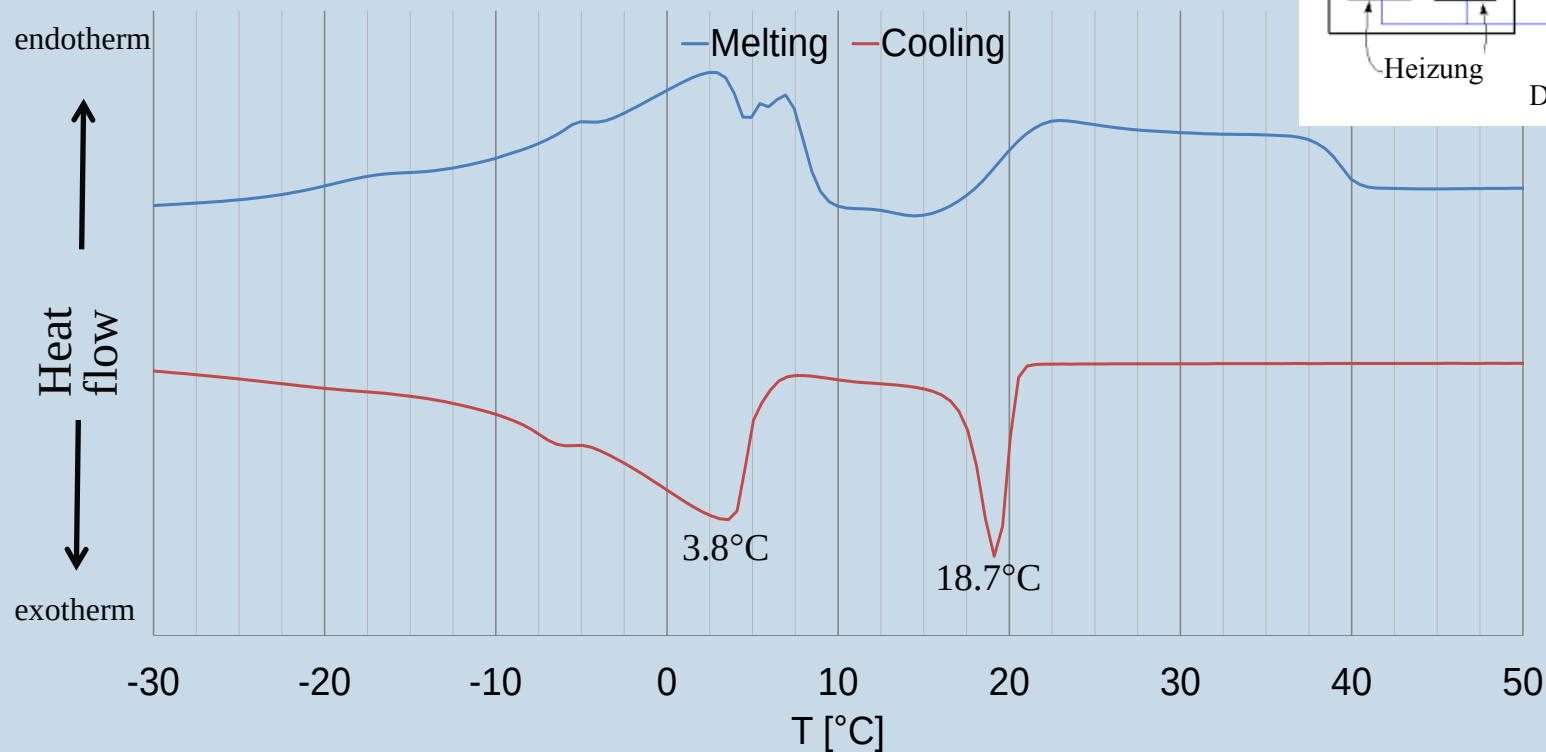
Quelle: Strijowski et al., 2011

■ 3-MCPD-Ester - - - 3-MCPD-Ester, Ausgangsöl
■ Glycidyl-Ester — Glycidyl-Ester, Ausgangsöl

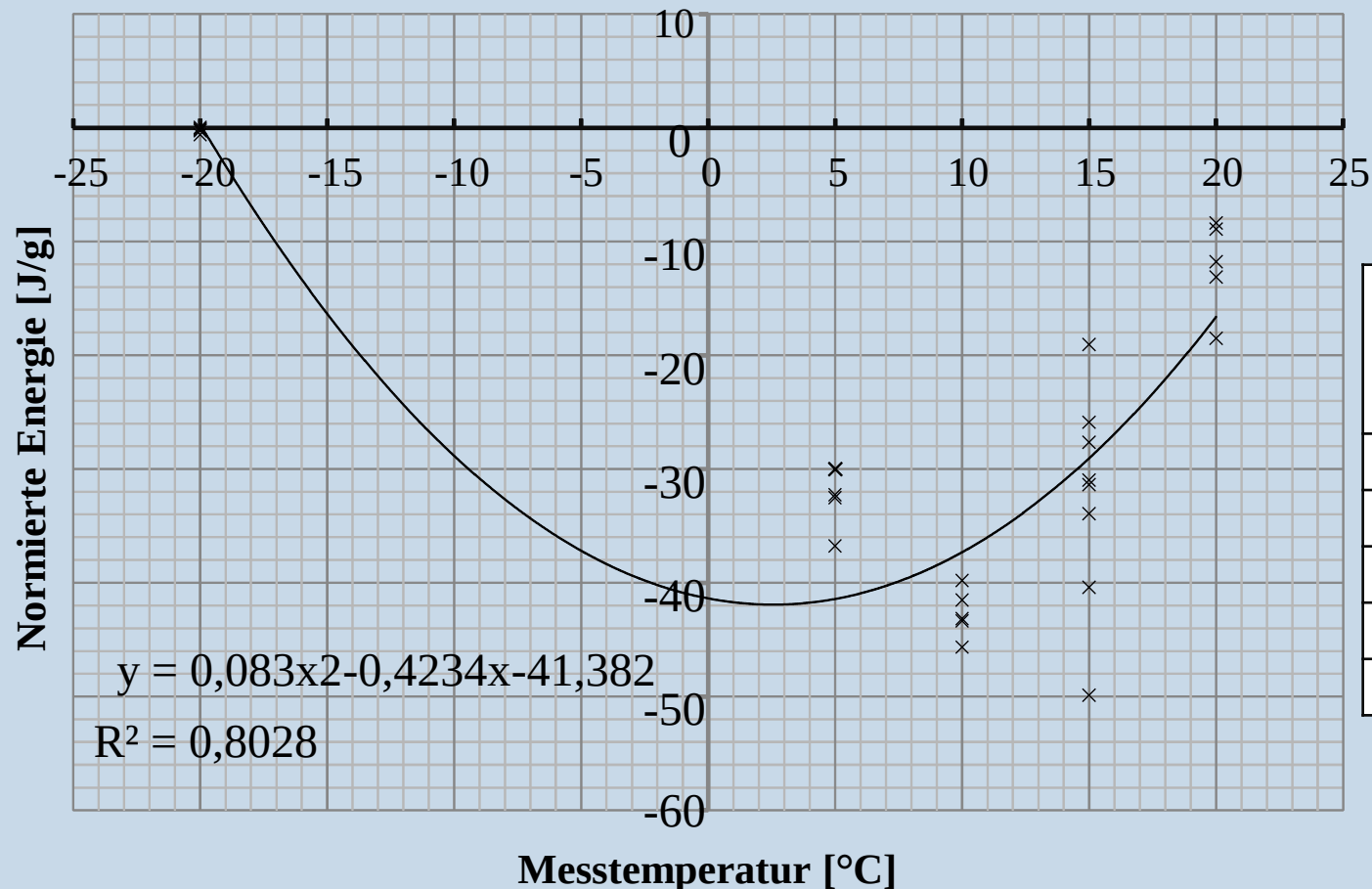
Einfluss der Lagerung von Palmöl auf die Gehalte an 3-MCPD-FE und G-FE



Schmelz- und Kristallisationskurve von Palmöl gemessen mittels Differential Scanning Calorimetry

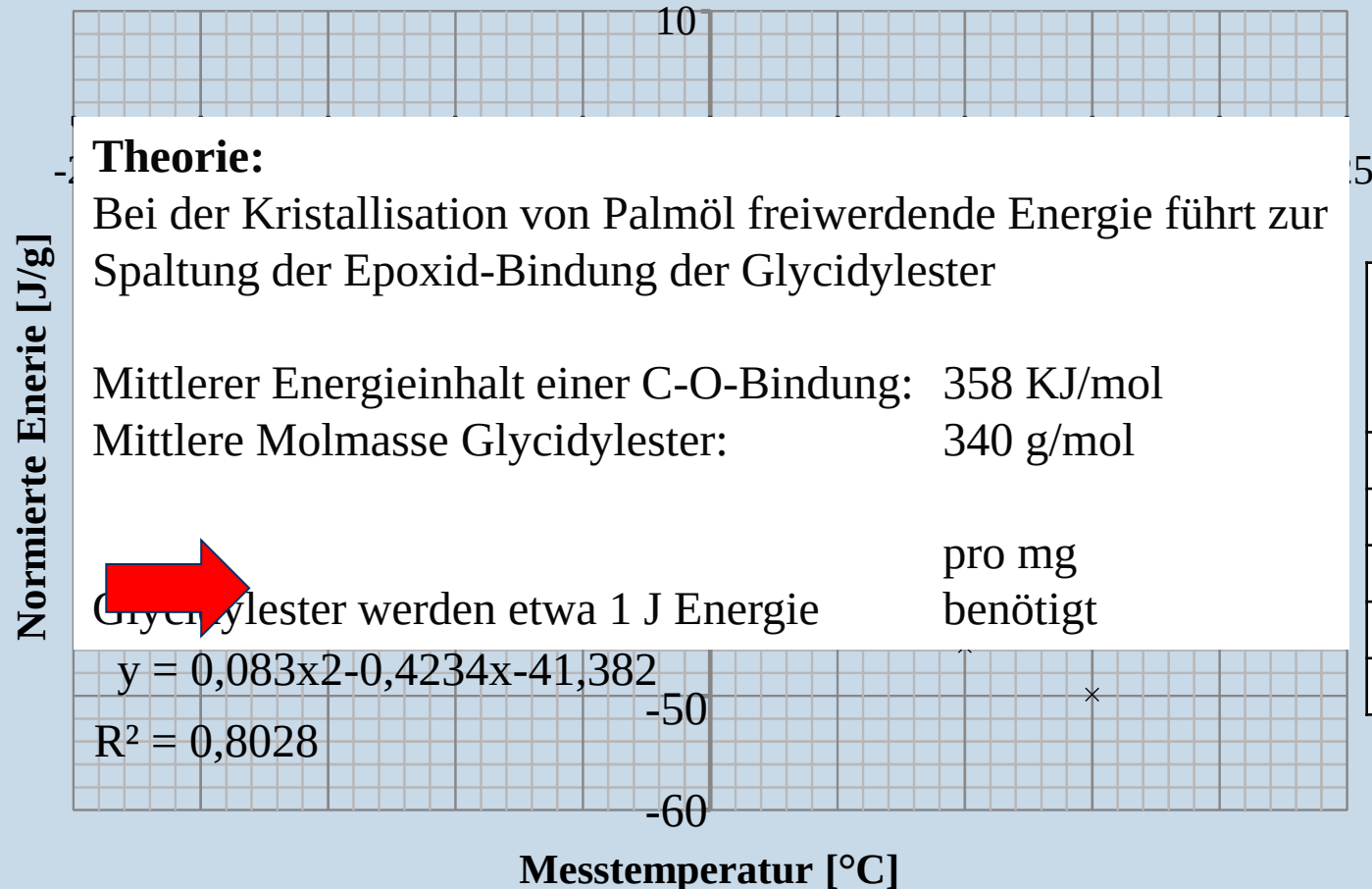


Freiwerdende Energie während der Kristallisation von Palmöl bei verschiedenen Temperaturen



Temperatur [°C]	freiwerdende Energie [J/g]
20	12
15	32
10	43
5	33
-20	0

Freiwerdenden Energie bei der Kristallisation von Palmöl



Temperatur [°C]	freiwerdende Energie [J/g]
20	12
15	32
10	43
5	33
-20	0

Empfehlungen zur Minimierung von 3-MCPD-Fettsäureestern

- **Allgemein**
- Desodorierung ist der entscheidende Schritt für die Bildung von 3-MCPD-FE und verwandten Verbindungen.
- Niedrige pH-Werte während der Raffination erhöhen das Potential zur Bildung der Ester.
- Generell kann das Potential zur Bildung der Ester während der Desodorierung durch geeignete Maßnahmen während der Raffination gesenkt werden.
- **Maßnahmen zur Minimierung**
- Optimierung der Verarbeitung der Palmfrüchte mit möglichst kurzen Lagerzeiten von der Reife bis zur Verarbeitung.
- Auswahl von Rohmaterial mit niedrigen Gehalten an Vorstufen.
- Temperatur bei der Desodorierung möglichst niedrig halten.
- Niedrige pH-Werte während der Desodorierung vermeiden.
- Einsatz der zweistufigen Desodorierung.
- Einsatz der Kurzwegdestillation.
- Nachträgliche Entfernung der Ester durch Adsorbentien.
- **Lagerung von Ölen zwischen 5 und 15 ° C führt zur Reduzierung der Glycidylester**

Danksagung



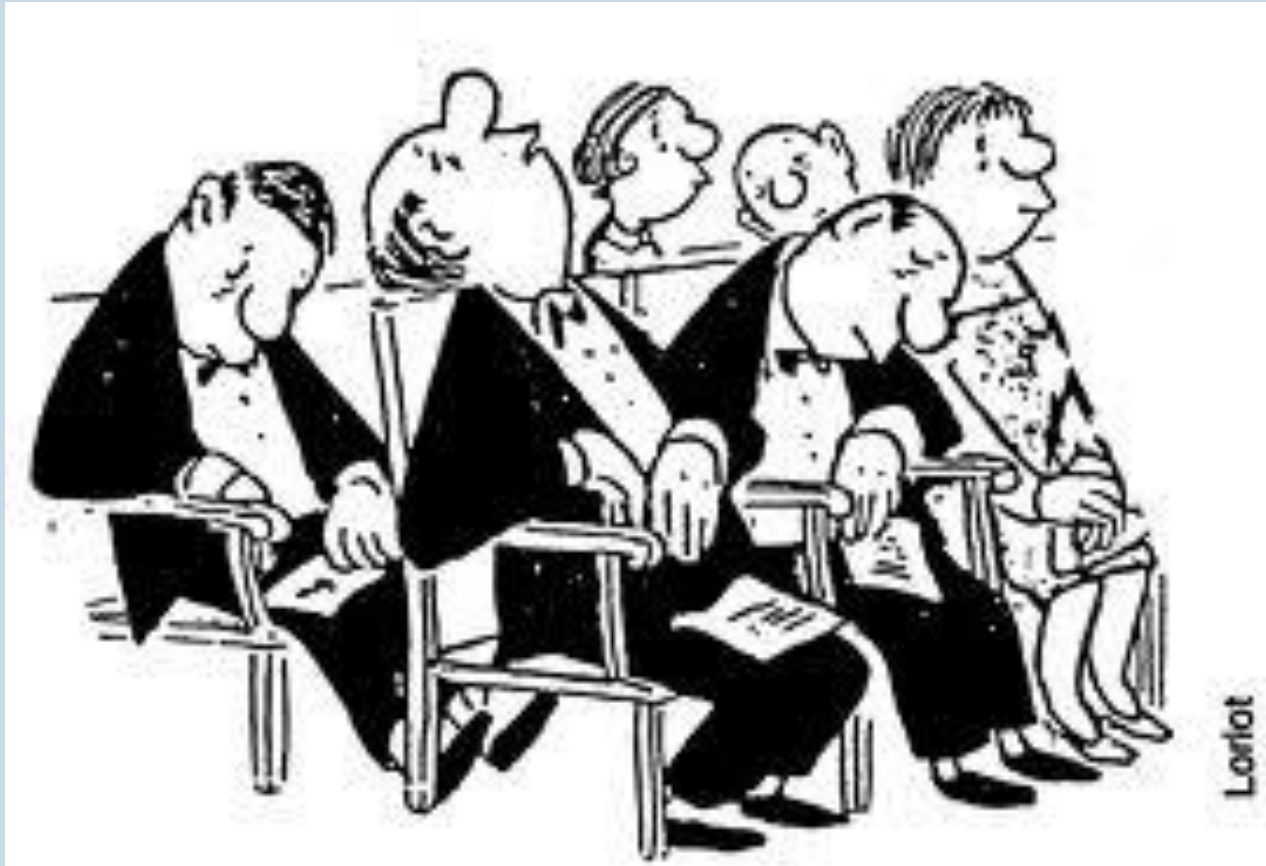
Herr Dr. F. Pudel
Herr Dr. J.-P. Krause, PPM
Herr Dr. P. Fehling, PPM
Herr Tim Rudolph



Frau A. Freudenstein
Herr Chr. Böhme
Frau Adriane Müller
Herr Dominik Grundmann
Herr Dr. K. Vosmann
Frau Petra Weitkamp
Frau Andrea Schwaf, WWU Münster
Frau Julia Weking, WWU, Münster
N. Schumacher, FH Münster



Die Forschungsvorhaben (AiF 16004 BG und 17059 BG) wurden im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (via AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI) gefördert.



Herzlichen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit