

Möglichkeiten der 3-MCPD- und Glycidyl-Fettsäureester Minimierung in der Öltraffination

Falk Brüse

Cargill

Global Oils Product and Process Development

Rotterdam

Berlin, 21. April 2015

3-MCPD & Co: Eine Bilanz nach acht Jahren Forschung

Übersicht

- Cargill – generelle Einführung
- Minimierungsmöglichkeiten
- Minimierungsmöglichkeiten in der Raffination

Cargill



**Gegründet 1865
durch W.W. Cargill**



**Headquarter in Minneapolis,
Minnesota, USA**



**Hauptanteilhaber: Cargill &
MacMillan Familie**

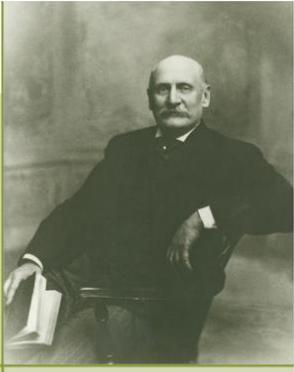


**143.000 Mitarbeiter in 67
Ländern**



Umsatz: \$ 136,7 Milliarden, in FY-2013

Cargill



Gegründet 1865
durch W.W. Cargill



Head



Teilhaber: Cargill &
Swillan Familie

150

150 years of
helping the
world thrive



143.000 Mitarbeiter in 67
Ländern



Umsatz: \$ 136,7 Milliarden, in FY-2013

Cargill – Aktivitäten im Überblick



Agricultural Supply Chain



Biofuels & Bioindustries and Emerging Businesses



Food Ingredients & Systems



Financial Services



Energy, Transportation & Industrial Trading



Animal Nutrition, Animal Protein & Salt

Cargill – Food Ingredients and Systems



Cargill - Refined Oils Europe

- Liquid Oil Production
- Tropical Oil Production
- Application Centre



Minimierungsmöglichkeiten

Minimierungsmöglichkeiten

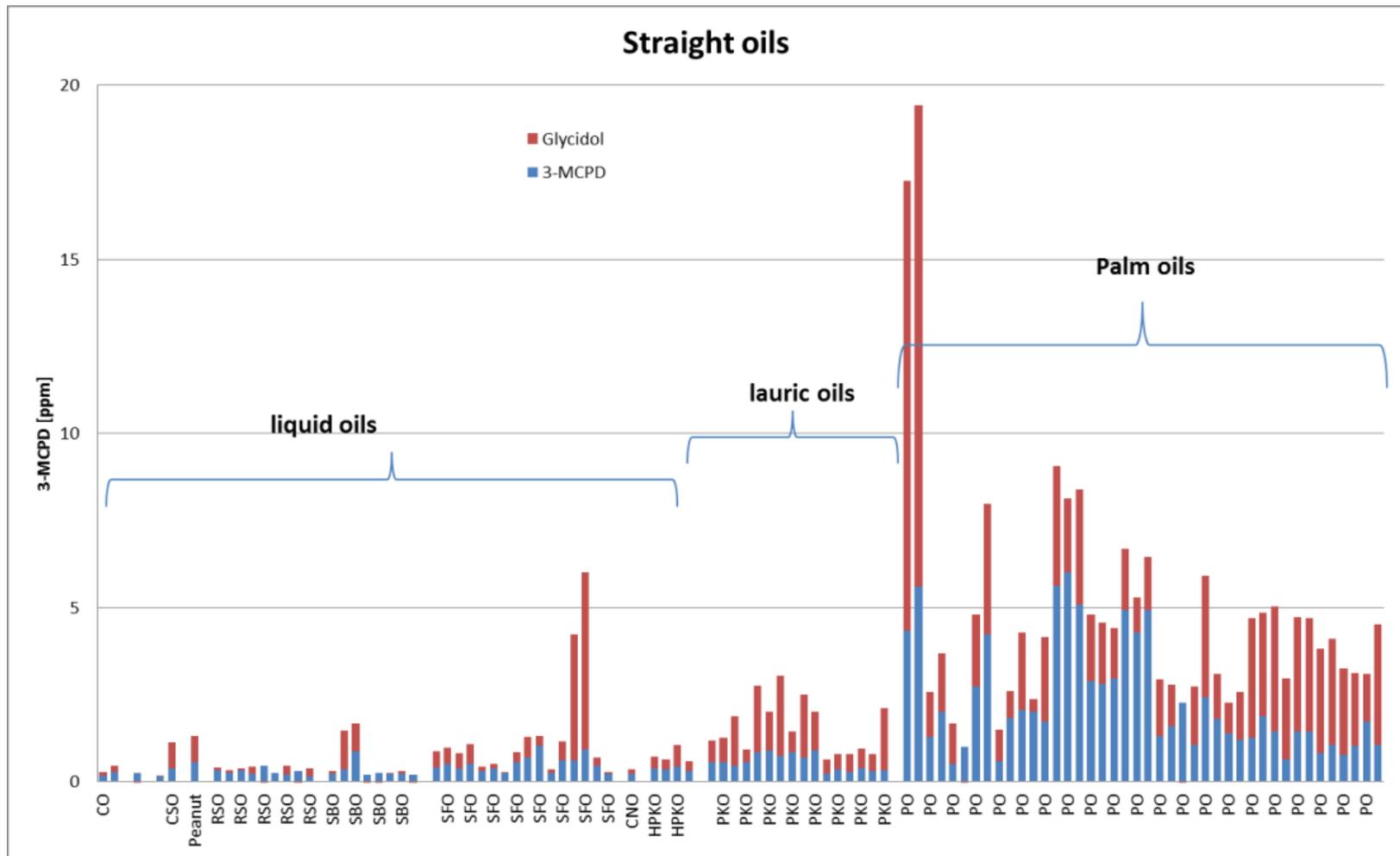
Drei Mögliche Strategien :

1. Rezepturänderungen
2. Vorbeugen
3. Entfernen

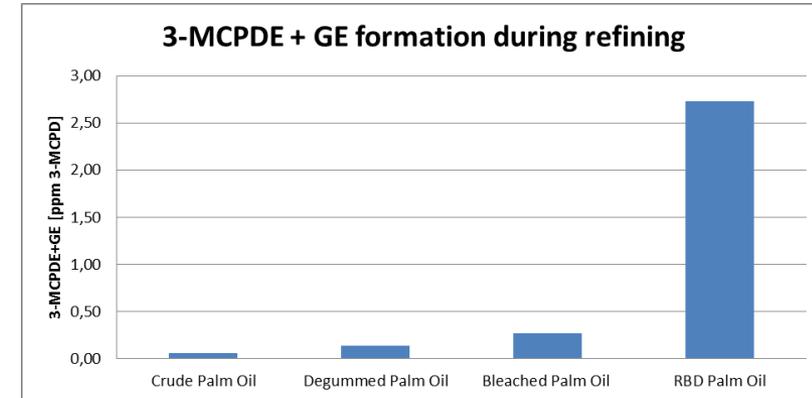
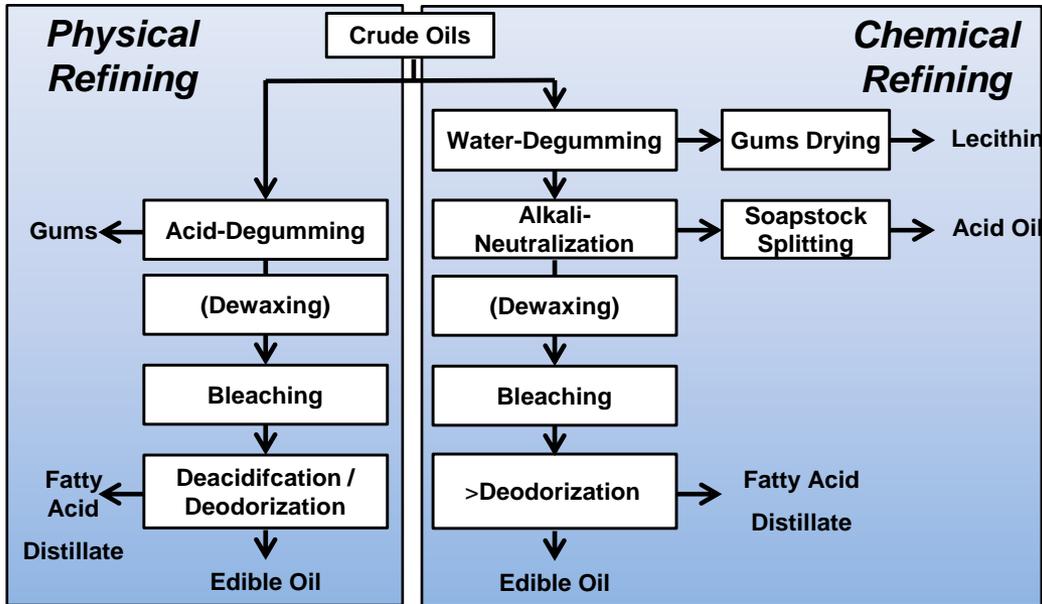
Drei Gruppen von Ölen:

1. Palmöl und Fraktionen (Palm, Strearin, Olein)
2. Laurische Öle (PKO, CNO)
3. Flüssige Öle (RSO, SFO, SBO, etc.)

Vorkommen von 3-MCPDE und GE in verschiedenen Ölen



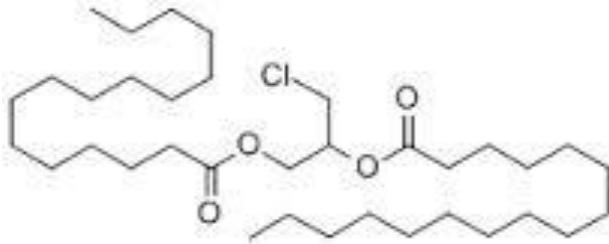
Bildung von 3-MCPDE und GE



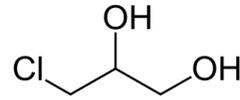
3-MCPDE und Glycidyl Esters werden im wesentlichen im Deodorisierungsschritt geformt.

3-MCPDE Bildung hängt hauptsächlich von Präkursoren (CI) ab, die in den Deodorisierungsschritt kommen, während Glycidyl Ester Bildung von DAG-Gehalten und Deodorisierungsbedingungen abhängt.

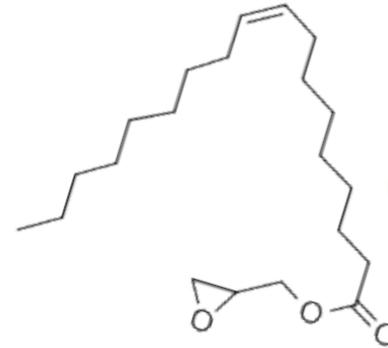
3-MCPDE und GE



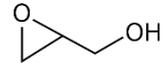
3-MCPD ester



3-MCPD



Glycidyl ester



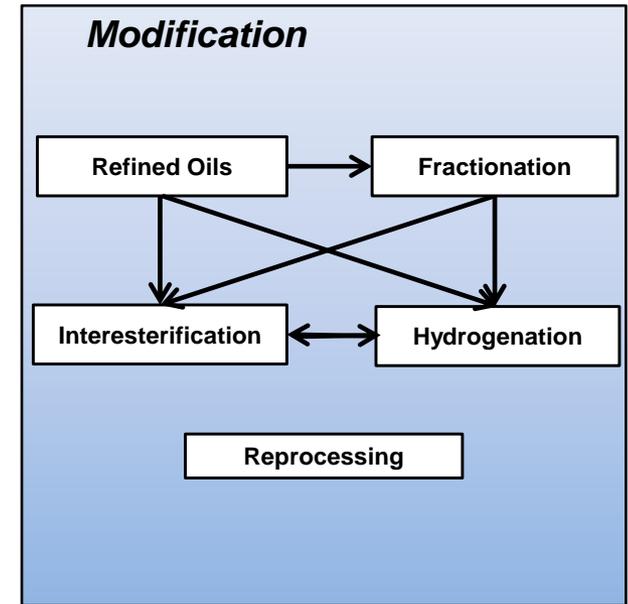
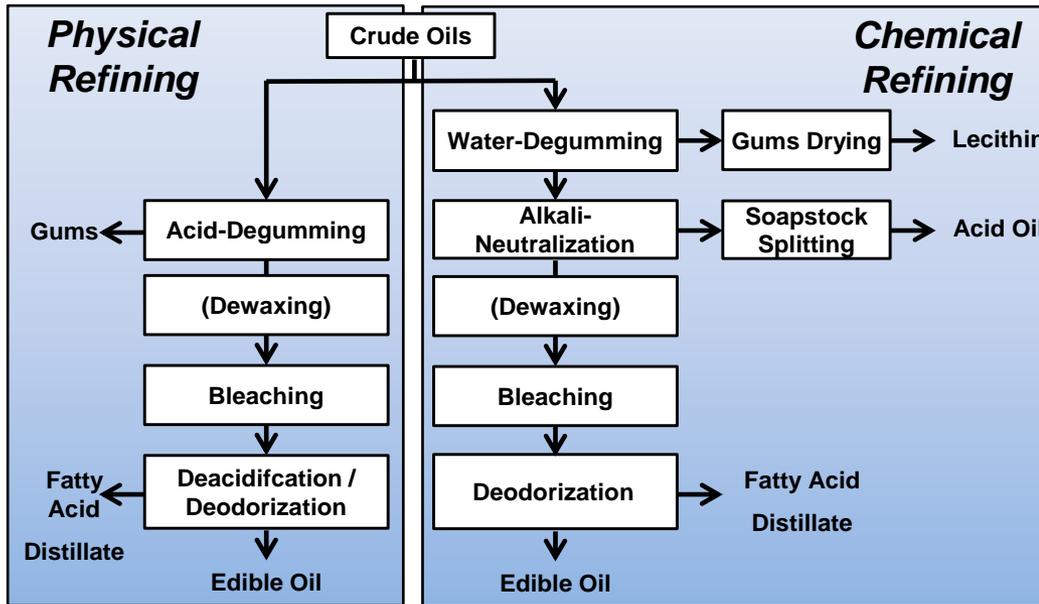
Glycidol

- 3-MCPDE und Glycidyl Esters sind zwei unterschiedliche Kontaminanten!
- Sie werden auf unterschiedliche Weise gebildet!
- Sie haben unterschiedliche Toxizität und Risiken!

Minimierungsmöglichkeiten in der Raffination

Minimierungsmöglichkeiten in der Raffination

PROZESSSCHRITTE



- 1 • Waschen
- 2 • Bleichen
- 3 • Deodorisieren
- 4 • Modifikation
- 5 • Nachbehandlung

Minimierungsmöglichkeiten in der Raffination

WASCHEN

- Waschen steht für:
 - Degumming (Säure oder Wasser, mit oder ohne Trennung über Zentrifuge)
 - Neutralisation.
- Allgemeine Erkenntnisse:
 - Waschen reduziert Präkursoren und damit 3-MCPDE Bildung im Deodorisierungsschritt.
 - Intensives Waschen führt zu geringeren 3-MCPDE Werten
 - Neutralisation führt zu geringeren 3-MCPDE Werten und GE Werten
 - Gebrauch von weniger Säure oder schwächeren Säuren führt zu geringeren 3-MCPDE und GE Werten
 - Vergleich von Ergebnissen in Labor mit Pilot oder Großmaßstäbig zeigen oft nur geringe Übereinstimmung.

Alkalische Raffination

- Erfahrung zeigt, das im Großmaßstab Alkalisch Raffinieren zu etwa 50-80% niedrigeren 3-MCPDE Werten und etwa 70-90% niedrigere GE Werten führt.
- Die Reduktion bei den 3-MCPDE Werten ist zu einem Gutteil auf das verbesserte Waschen zurück zu führen.
- Daneben spielt auch der anders verlaufende Bleichschritt (anderer pH) und die niedrigere Deodorisierungstemperatur eine wichtige Rolle bei den reduzierten Werten (insbesondere Reduktion der GE Werte).

Minimierungsmöglichkeiten

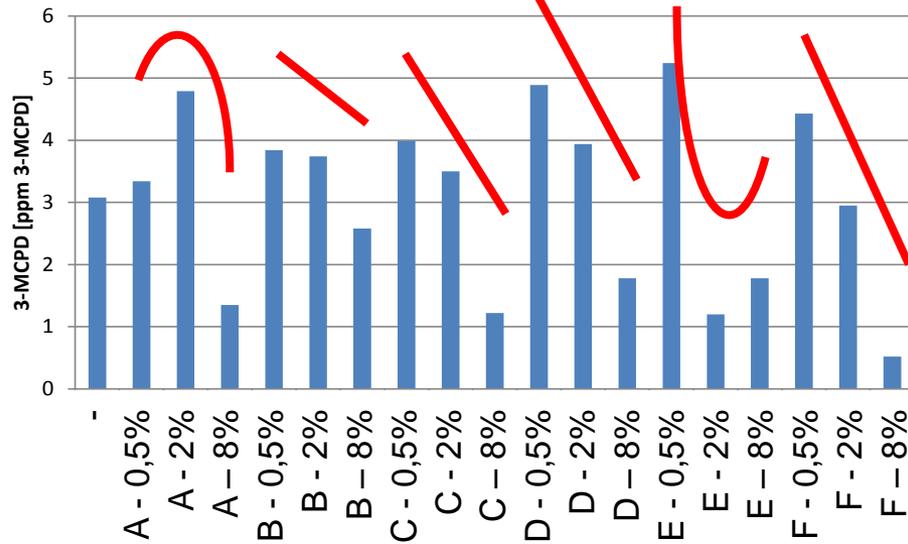
BLEICHEN

- Bleichen reduziert die 3-MCPDE Bildung
- Allgemein gilt, dass mehr Bleicherde zu niedrigeren 3-MCPDE Werten führt, Allerdings gilt dies nur für einen bestimmten Bereich. Zu große Mengen BE können auch zu steigenden 3-MCPDE Werten führen (Optimum).
- Dies hängt auch ab von:
 - Ölsorte und dessen vorhergehenden Raffination
 - Dem Bleicherde Typ
 - Den Prozessbedingungen bei der Bleichung (Vakuum, Temperatur, Moisture, Zeit)
- Bleicherde Typ
 - Meist zeigt sich, neutrale Bleicherden resultieren in niedrigeren 3-MCPDE und GE Werten als sauer aktivierte Bleicherden.
- Bedingungen
 - Zu niedrige Temperaturen führen zu weniger Effektiven Bleichung
 - Zu hohe Temperaturen haben mitunter bereits 3-MCPDE Bildung noch vor der Deodorisierung zur Folge.
- Vorhergehende Raffination und Öl type
 - Für verschiedene Öle gibt es unterschiedliche optimale Bedingungen und Kombinationen mit Bleicherden, was unter anderem an oben genannten Optima liegt, die für verschiedenen Kombinationen von Öl-Typ, BE-Typ und Vorraffination unterschiedlich gelagert sind.

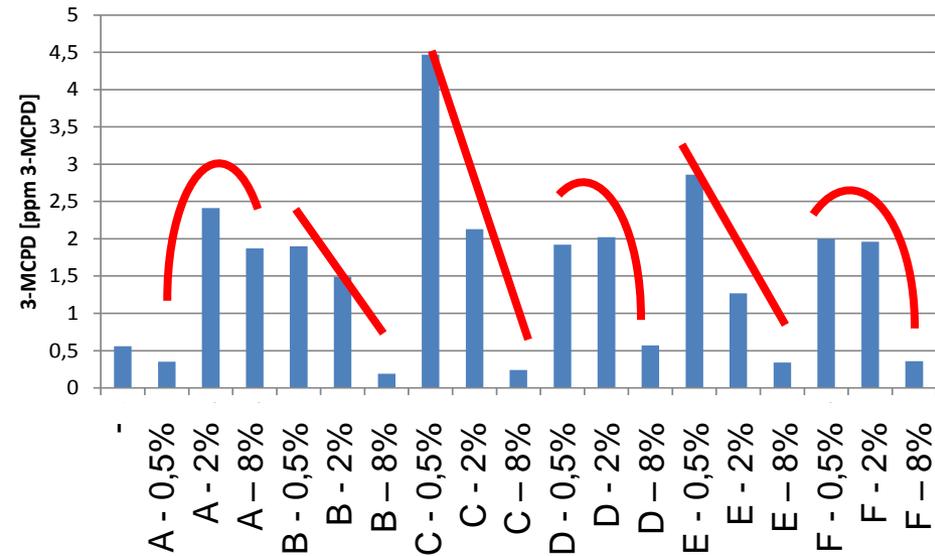
Minimierungsmöglichkeiten

BLEICHEN – BEISPIELE AUS DEM LABOR

Degummed Palm



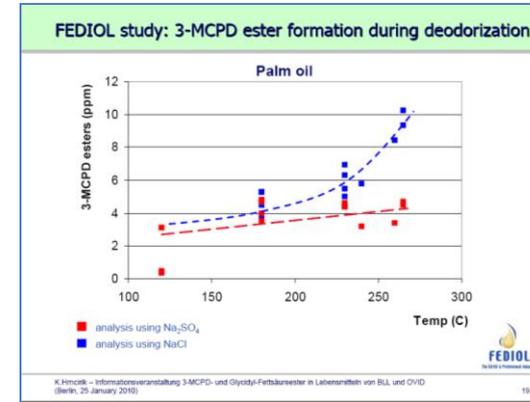
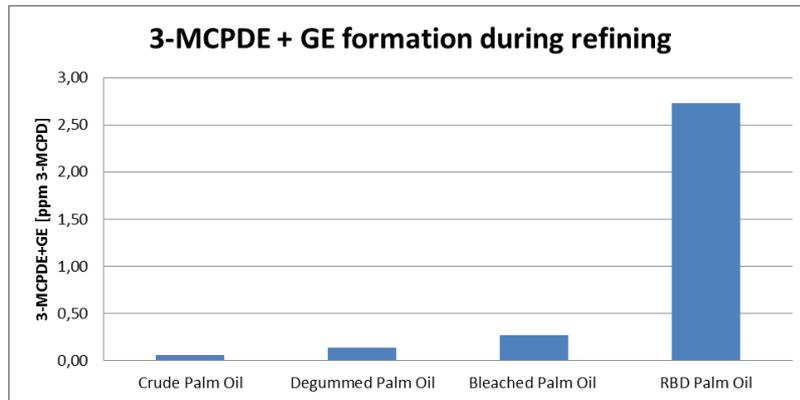
Neutralized Palm



Minimierungsmöglichkeiten

DEODORISIEREN

- 3-MCPDE und GE werden zum größten Teil im Deodorisierungsschritt geformt.

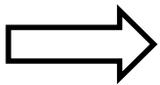
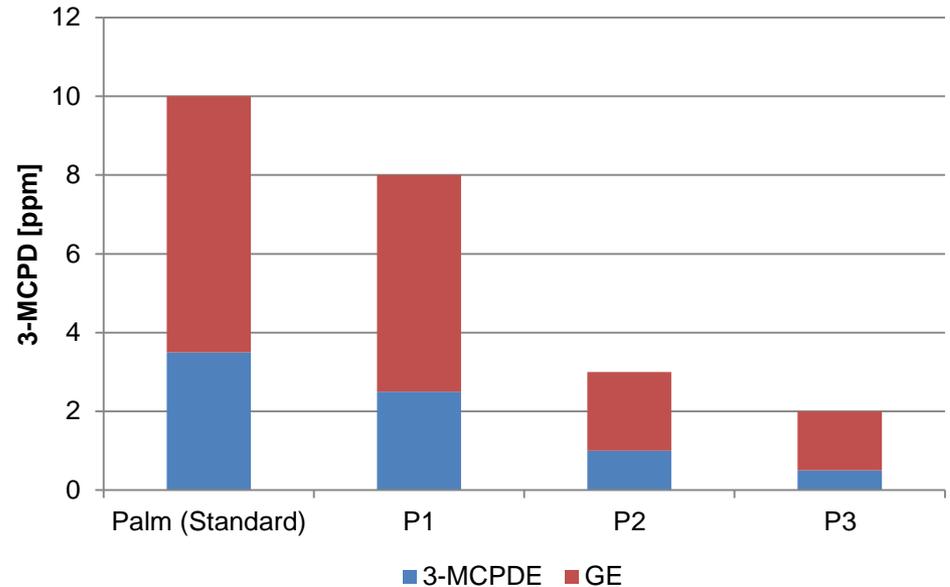


- Niedrige Temperaturen Haben insbesondere niedrigere GE Werte zur Folge.
- 3-MCPDE werden schon bei niedrigeren Temperaturen geformt, so dass das Einflussnahme Potential auf 3-MCPDE Werte beim Deodorisieren relative klein ist.
- Ab Temperaturen von etwa 180°C findet man messbare GE Werte, die dann exponentiell zunehmen. GE Werte können also durch Reduktion der Deodorisierungstemperatur deutlich beeinflusst werden.
- Auch Vakuum und Stripdampf haben einen Einfluss auf die GE und 3-MCPDE Resultate.

Minimierungsmöglichkeiten

BEISPIEL ZU RAFFINATION VON PALMÖL

- Bildung von 3-MCPDE und GE hängt ab von Präkursoren und Deodorisierungsbedingungen.
- Beispiele für verschiedene Minimierungsmöglichkeiten in „Standard“ Raffination, die gebrauch machen von Verbesserungen im Wasch-, Bleich- und Deodorisierungsschritt.

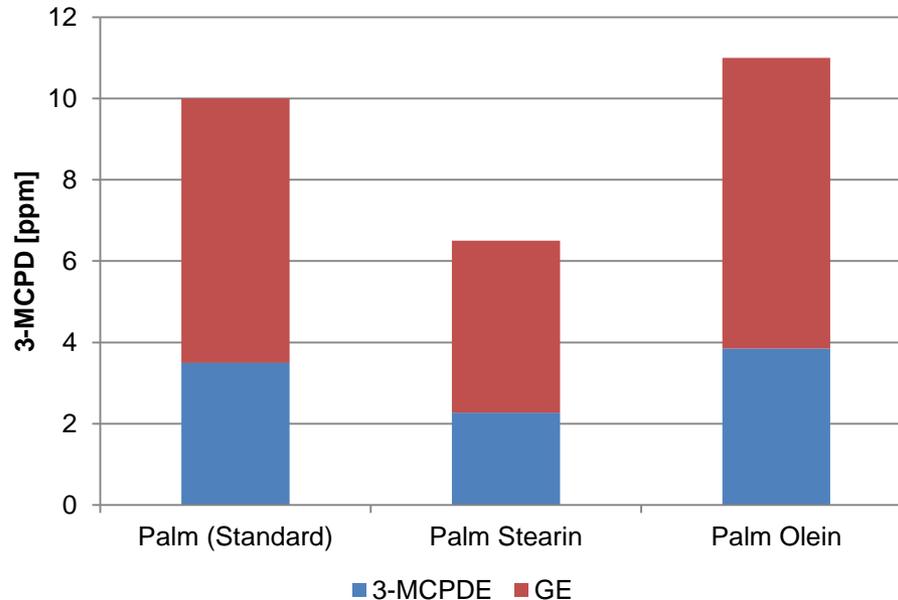


Verschiedene Optionen Einfluss zu nehmen auf 3-MCPDE und GE in der Raffination von Palmöl

Minimierungsmöglichkeiten

FRAKTIONIEREN

- 3-MCPDE und GE reichern sich (wie Diglyceride) in der Palm Olein Fraktion an.
- Palm Stearin hat 3-MCPDE und GE Werte von etwa 60-65% der Werte im Zugehörigen Palmöl.
- Der Anstieg im Palm Olein beträgt etwa 10%.



Minimierungsmöglichkeiten

MODIFIKATIONEN

HYDRIEREN

- Hydrieren entfernt GE praktisch quantitativ. Beim Deodorisieren wird wieder GE geformt.
- 3-MCPDE Werte sind praktisch unverändert.

CHEMISCHE UMESTERUNG

- Die Chemische Umesterung kann ein Mittel sein, um sowohl 3-MCPDE als auch GE zu reduzieren.
- Während des Deodorisierens können GE und auch 3-MCPDE erneut gebildet werden.
- Insbesondere bei hohen 3-MCPDE und GE Werten im Ausgangsöl können signifikante Reduktionen erreicht werden. Standard Palmöl zeigt nach Umesterung durchschnittlich weniger als 1 ppm 3-MCPD und weniger als 0,5 ppm GE.

ENZYMATISCHE UMESTERUNG

- Enzymatische Umesterung zeigt praktisch keinen Effekt auf 3-MCPDE oder GE.

Minimierungsmöglichkeiten

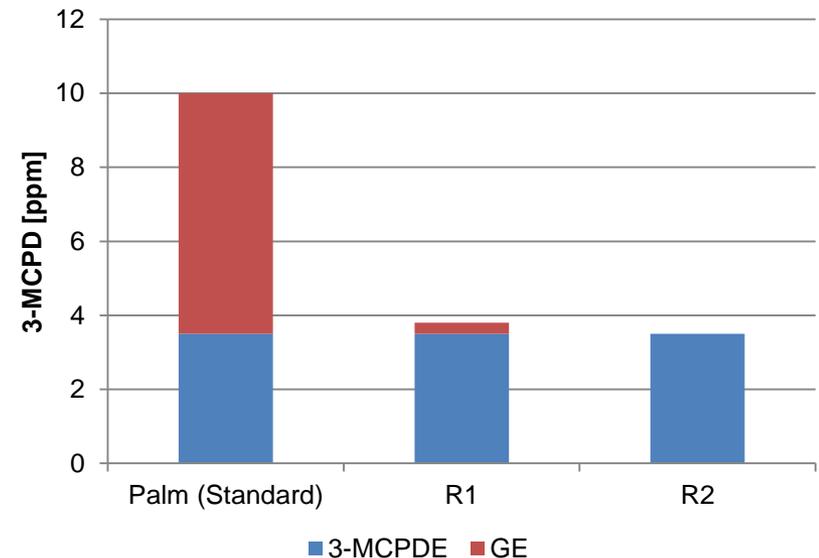
ENTFERNEN

ERNEUTES BLEICHEN UND DODORISIEREN BEI NIEDRIGER TEMPERATUR

- Beim Bleichen eine Vollraffinats werden GE quantitativ entfernt.
- 3-MCPDE bleiben je nach Bedingung praktisch unverändert.
- Bei normalen Bleichungen wird anschließend eine Deodorisierung erforderlich sein. Da das Produkt bereits deodorisiert wurde kann in einem nun erforderlichen Deodorisierungsschritt die Temperatur deutlich reduziert werden, was eine Neubildung der GE verhindert oder reduziert.

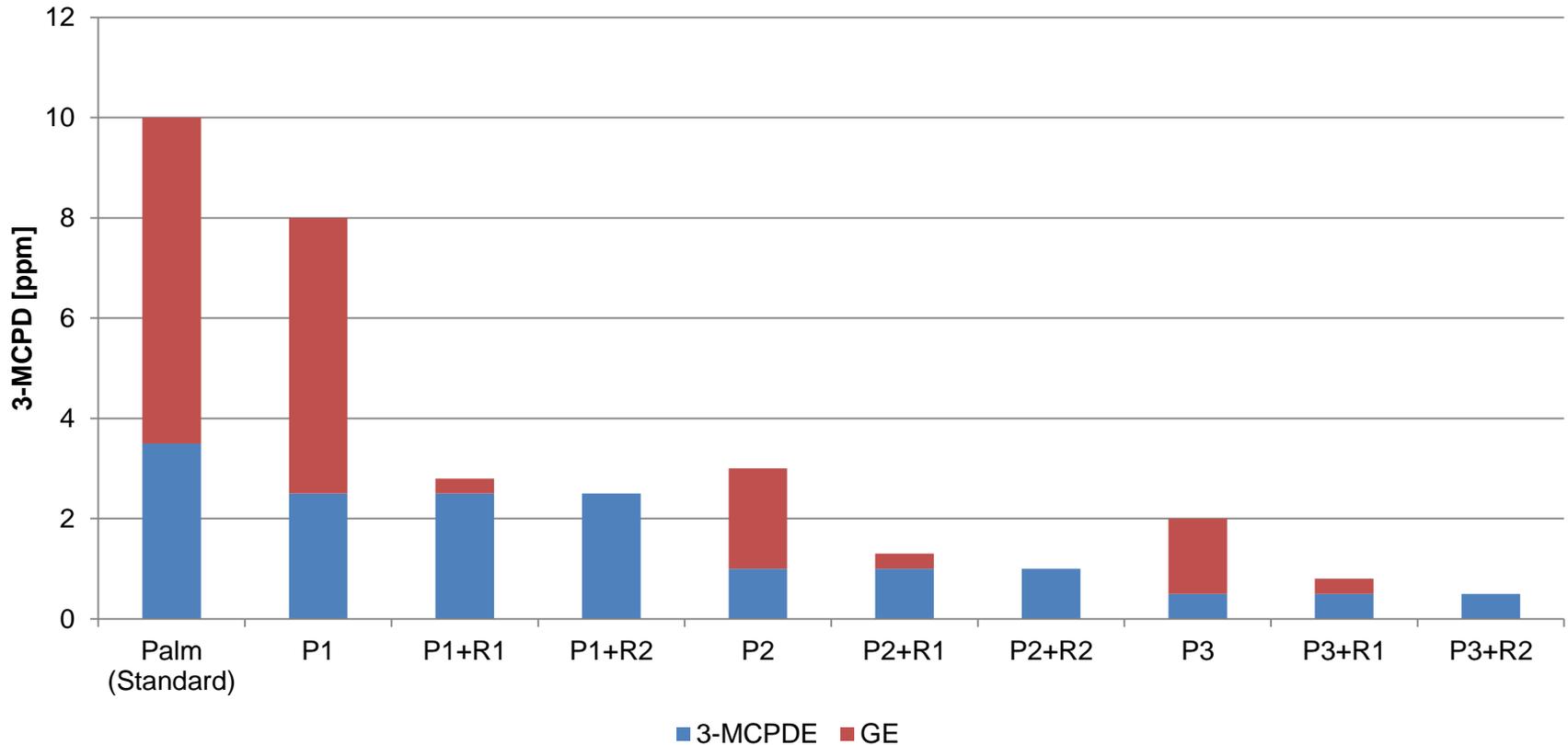
ERNEUTES BLEICHEN OHNE DODORISIEREN

- Wenn die Bleichung unter Schutzgas und bei milden Bedingungen (niedrige Temperatur, kurze Reaktionszeit) durchgeführt wird, können GE vollständig entfernt werden ohne dass das Produkt im Geschmack unakzeptable verschlechtert wird. Dies kann eine erneute Deodorisierung eventuell unnötig machen.



Minimierungsmöglichkeiten

KOMBINATIONEN VON VORBEUGEN UND ENTFERNEN



Kombination von Vorbeugen und Entfernen sind erforderlich um 3-MCPDE und GE signifikant zu reduzieren.

Forschungsprojekte und Toolbox(en)

1. Forschungsprojekte des FEI

2. BLL – Toolbox

Landwirtschaft, Raffination, Industrielle Anwendung, Zubereitung

3. FEDIOL – Toolbox

Fokus auf Raffination

Zusammenfassung

1. 3-MCPDE und GE entstehen bei der Raffination von Ölen und Fetten insbesondere in Deodorisierungsschritt.
2. 3-MCPDE und GE sind unterschiedliche Kontaminanten.
3. Gehalte hängen von der Ölsorte, Ölqualität und dem Raffinationsprozess ab.
4. Reduktion von Präkursoren vor dem Deodorisierungsschritt ist das bevorzugte Mittel zur Reduktion von 3-MCPDE Werten
5. Mildere Deodorisierung oder erneutes Raffinieren sind die effektivsten Maßnahmen zur Reduktion von Glycidyl Ester Werten.
6. Wenn sehr niedrigen 3-MCPDE oder GE Werte erzielt werden sollen sind Kombinationen von verschiedenen Maßnahmen erforderlich.
7. Toolbox von FEDIOL und BLL stellen mögliche Maßnahmen zur Reduktion von 3-MCPDE und GE zusammen.

The logo features a green, curved shape resembling a leaf or a drop above the word "Cargill". The word "Cargill" is written in a bold, italicized, black sans-serif font. A registered trademark symbol (®) is located at the top right of the word.

Cargill®