

## Polyphenolangereichertes Deodestillat zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von speiseöhlhaltigen Nahrungsmitteln

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Technische Universität Hamburg-Harburg Institut für thermische Verfahrenstechnik Arbeitsgruppe Wärme- und Stofftransport Prof. Dr. R. Eggers
<b>Forschungsstelle II:</b>	Universität Kiel Institut für Humanernährung und Lebensmittelkunde Lehrstuhl für Lebensmitteltechnologie Prof. Dr. K. Schwarz
<b>Industriegruppe:</b>	Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V. (OVID), Berlin
	Projektkoordinator: Dr. E. W. Münch, LipPro Consulting, Verden/Aller
<b>Laufzeit:</b>	2007 – 2009
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 230.000,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Das Projekt basiert auf Untersuchungsergebnissen eines IGF-Vorhabens (AiF 13832 N) zur Raffination von aus kurzzeithochtemperatur vorbehandelten Rapsaaten gewonnenem Speiseöl. Durch eine bei der thermischen Vorbehandlung mittels Dampf über kurze Zeit auf bis zu 145° C angehobene Temperatur (HTST-Vorbehandlung) konnten erhöhte Gehalte an Polyphenolen und Phospholipiden im Rohöl erzielt werden, wie sich im Ergebnis des IGF-Vorhabens AiF 12781 N zeigte. Die darauf folgende Raffination teilt sich in zwei alternative Verfahren, die physikalische und die chemische Raffination. In einer darauf folgenden chemischen Neutralisierung werden gleichzeitig nahezu alle Polyphenole entfernt bzw. zerstört. Mittels einer auf die Entschleimung folgenden physikalischen Raffination kann ein Öl mit etwa 33 % des Ausgangspolyphenolgehaltes erhalten werden. Kommerziell erhältliche vollraffinierte Speiseöle besitzen demgegenüber nur noch Spuren der als ernährungsphysiologisch wertvoll geltenden Polyphenole. Darüber hinaus ist die Oxidationsstabilität etwa 30 % geringer.

Zur gleichen Zeit liegen Polyphenole in relativ hohen Konzentrationen in den bei der Desodorierung anfallenden Deodestillaten vor.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Gewinnung von polyphenolreichen Produkten aus dem Destillat der Desodorierung von Rapsöl aus HTST-vorbehandelten Saaten. Deodestillate sind komplexe Mischungen aus unerwünschten und erwünschten Komponenten, was eine gezielte Aufkonzentrierung bzw. Isolierung einzelner Komponenten(gruppen), wie der Polyphenole, erschwert. Die Aufkonzentrierung ist prinzipiell sowohl mittels Extraktions- als auch Destillationsmethoden möglich. Für den gezielten Einsatz von Destillationsverfahren ist die Kenntnis von Dampfdrücken der einzelnen Komponenten notwendig. Anschließend können die aufkonzentrierten Fraktionen mit kommerziellen Speiseölen öhlhaltigen Produkten zugesetzt werden, um deren Oxidationsstabilität zu erhöhen und insgesamt den Produktwert zu steigern. Zur Überprüfung des Erfolges der Aufkonzentrierung war sowohl die Zusammensetzung der gewonnenen Fraktionen zu analysieren als auch die Oxidationsstabilität von mit den erhal-

tenen Fraktionen angereicherten Speiseölen mit praxisrelevanten Methoden zu untersuchen. Darüber hinaus sollte der Einfluss von Deodestillatfraktionen auf die sensorischen Eigenschaften von vollraffiniertem Öl geprüft werden.

#### **Forschungsergebnisse:**

Hinsichtlich der Entwicklung eines Rückgewinnungsprozesses für Wertkomponenten aus Deodestillat wurden in Forschungsstelle I verschiedene Prozessalternativen, die die Trennverfahren der Lösungsmittelextraktion, Kurzwegdestillation, überkritischen CO<sub>2</sub>-Extraktion und Lösungsmittelkristallisation umfassen, untersucht. Außerdem wurde die Reduktion des Gehalts des Deodestillats an FFA mittels einer säurekatalysierten Veresterung mit Methanol untersucht. Begleitend wurden einige Grundlagenuntersuchungen für die einzelnen Trennverfahren, wie beispielsweise die Ermittlung von Dampfdrücken sowie die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten in überkritischem CO<sub>2</sub>, durchgeführt.

Anhand der Ermittlung signifikanter verfahrenstechnischer Prozessparameter und einer Abschätzung des Energiebedarfs konnte ein vorteilhafter Rückgewinnungsprozess ermittelt werden, mit dem polyphenolische Fraktionen produziert werden konnten. Dieser umfasst als ersten Prozessschritt eine obligatorische Kurzwegdestillationsstufe, in der die Pestizide abgetrennt werden. Nachfolgend werden die in Deodestillat enthaltenen FFA säurekatalysiert verestert. Nach einer Aufkonzentration mittels einer weiteren Kurzwegdestillation kann aus dem veresterten Deodestillat mittels Lösungsmittelkristallisation ein sterolreiches Kristallisat als Nebenprodukt erhalten werden. Nach Abtrennung von den Schwersiedern mittels einer dritten Kurzwegdestillationsstufe bei erhöhten Temperaturen wurde ein Polyphenolangereichertes Produkt durch eine den Trennprozess abschließende Lösungsmittelextraktion erhalten.

In Forschungsstelle II wurde die Struktur der hauptsächlich im Deodestillat vorkommenden Komponente aufgeklärt. Es handelt sich um ein Dimer des für Rapsöl charakteristischen Vinylsyringols. Diese Komponente konnte auch in kommerziellem raffiniertem Rapsöl nachgewiesen werden. Durch ein geschultes Prüferpanel wurden die Geruchsschwellen der phenolischen

Hauptkomponenten sowie der Fraktionen bestimmt.

Diese wurden in den entsprechenden geringen Konzentrationen in Lagerstudien eingesetzt. Die polyphenolreichen Fraktionen aus Rapsöldeodestillat zeichnen sich durch eine hohe antioxidative Aktivität in aufgereinigtem Rapsöl (entspricht einem Triglyceridgemisch ohne Tocopherol) aus. Aufgrund des gleichzeitigen Auftretens verschiedener Antioxidantien, insbesondere der Tocopherolfraktion und den phenolischen Verbindungen, müssen in möglichen Anwendungen jedoch Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die die positiven Wirkungen der Einzelsubstanzen teilweise aufheben können. Insbesondere bei hohen Tocopherolkonzentrationen, wie sie in kommerziellem Rapsöl üblicherweise auftreten, bewirkt eine Zugabe von einzelnen Polyphenolen keine wesentliche Erhöhung der Oxidationsstabilität des Öles. Fraktionen, die gleichzeitig einen hohen Polyphenol- und Tocopherolgehalt aufweisen, bewirken in raffiniertem Öl bei Dunkellagerung eine Verschlechterung der Oxidationsstabilität. Eine antioxidative Wirkung ist vielmehr in Lebensmitteln mit niedrigen Tocopherolgehalten zu erwarten. Allerdings sind die Geruchsschwellen der polyphenolreichen Fraktionen im Ziellebensmittel zu berücksichtigen, da bei höheren Konzentrationen an Sinapinsäure, Vinylsyringol und seinem Dimer mit sensorischen Veränderungen zu rechnen ist.

#### **Wirtschaftliche Bedeutung:**

Bei einem mittleren Anfall von 10-15 kg Deodestillat bezogen auf 1 t vollraffiniertes Speiseöl fallen in Deutschland pro Jahr ca. 20.000 t Rapsöl-Deodestillate mit steigender Tendenz an, die einen Marktwert von über 10 Mio. € darstellen. Diese Erlöse sind gefährdet, da das Rapsöl-Deodestillat mit den Destillaten von Soja- und Sonnenblumenöl, die teilweise Probleme mit Pestiziden haben, in einem Pool vermarktet werden. Es ist daher von Bedeutung, eine weitere Nutzung für das Destillat zu finden, die wertgebenden Inhaltsstoffe zu gewinnen und diese getrennt bzw. aufkonzentriert vermarkten zu können. Mit diesem Projekt wird das Rapsöl-Deodestillat herausgehoben, neuen Anwendungen zugeführt und zusätzliche Wertschöpfungen von ca. 5 Mio. € ermöglicht.

Im Mittelpunkt des Vorhabens stand die Schaffung von notwendigen technischen Daten zur Entwicklung neuer höherpreisiger Produkte aus

deutschen Ölmühlen. Insbesondere kleineren Ölmühlen wird dadurch die Möglichkeit eröffnet, zusätzliche Vorprodukte mit hohen Gehalten an funktionellen Begleitkomponenten produzieren zu können. Auf diese Weise werden vorhandene Begleitsubstanzen des Rohöles für den anschließenden Zusatz zu speiseöhlhaltigen Lebensmitteln sowie als potentiell antioxidatives Additiv verfügbar gemacht.

Durch die Anwendung der Kurzwegdestillation könnten in den vorhandenen industriellen Anlagen ohne größere Umbauten Nebenproduktströme wertsteigernd aufgearbeitet werden. Zu tätige Investitionen sind unter Nutzung der vorhandenen Infrastruktur (Dampf, Vakuum) im Wesentlichen auf das Kernstück der Kurzwegverdampfung mit den rotierenden Einbauten beschränkt. Auf diese Weise wird nicht nur der Wert des Destillates von der Desodorierung bzw. von der physikalischen Raffination erhöht, sondern die im vorangegangenen IGF-Vorhaben AiF 13832 N entwickelte und bereits industriell umgesetzte HTST-Vorbehandlung technisch flankiert.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2010.
2. Meyer, F., Eggers, R., Oehlke, K., Harbaum-Piayda, B., Schwarz, K. und Siddiqi M. A.: Application of short path distillation for recovery of polyphenols from deodorizer distillate. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 113, 1363-1374 (2011).
3. Eggers, R.: Innovative Ansätze zur Gewinnung und Veredelung von Speiseölen. Tagungsband 67. FEI-Jahrestagung 2009, 31-42 (2010).
4. Meyer, F., Zacchi, P. und Eggers, R.: Polyphenol angereichertes Deodestillat zur Erhöhung der Oxidationsstabilität von speiseöhlhaltigen Nahrungsmitteln. (Posterabstract) Tagungsband 67. FEI-Jahrestagung 2009, 108 (2010).

5. Harbaum-Piayda, B., Oehlke, K., Sönnichsen, F.D., Schwarz, K., Zacchi, P. und Eggers, R.: New polyphenolic compound in commercial deodistillate and rapessed oils. Food Chem. 123, 607-615 (2010).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität Hamburg-Harburg  
 Institut für thermische Verfahrenstechnik  
 Arbeitsgruppe Wärme- und Stofftransport  
 Eißendorfer Straße 38, 21073 Hamburg  
 Tel.: 040/42878-3191, Fax: 040/42878-2859  
 E-Mail: r.eggers@tu-harburg.de

Universität Kiel  
 Institut für Humanernährung und  
 Lebensmittelkunde  
 Lehrstuhl für Lebensmitteltechnologie  
 Olshausenstr. 40, 24098 Kiel  
 Tel.: 0431/880-2411, Fax: 0431/880-5544

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
 Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
 Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150  
 E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**  
 gefördert durch/via:

