

Aus dem Unilever Forschungslaboratorium Hamburg

Untersuchungen über die thermische Behandlung von Palmölen

Von E. BECKER, IRMGARD MADER, H. E. ROST und P. VOGEL

Mit 5 Abbildungen und 8 Tabellen

(Eingegangen am 19. Juli 1966)

Rohes Palmöl zeigt – bedingt durch seinen relativ hohen Gehalt an Carotinoiden – eine dunkle, braunstichig-rote Farbe, die mit der für Öle und Fette technisch üblichen Entsäuerung, Bleicherdebehandlung und Desodorisierung nur unvollkommen aufgehellt wird. Das so raffinierte Produkt ist daher als Komponente für Margarine und andere Fettzubereitungen wenig geeignet. Ein wesentlich helleres, für Speisezwecke gut brauchbares Palmöl läßt sich dagegen gewinnen, wenn die färbenden Bestandteile durch eine der eigentlichen Raffination vorgeschaltete thermische Behandlung in inerter Atmosphäre zerstört werden.

Es blieb zu prüfen, ob durch die thermische Behandlung wesentliche chemische Veränderungen hervorgerufen werden und ob dabei physiologisch bedenkliche Substanzen entstehen. Mit technischer Unterstützung verschiedener Firmen des Unilever-Konzerns (Fettraffinerie Brake/Unterweser, Vereinigte Oliefabriken Zwiindrecht/Niederlande und Fettraffinerie Margarine-Union Hamburg-Bahrenfeld) wurden Untersuchungen über die Zersetzung des Carotins, die Veränderungen an anderen Fettbegleitstoffen und die Bildung von polymeren Produkten durchgeführt.

Bei den verschiedenen Untersuchungen wurde für die Proben folgender Schlüssel benutzt:

Tabelle 1

- Öl Nr. 1: natives rohes Palmöl
- Öl Nr. 2: Öl Nr. 1 wurde raffiniert (siehe S. 98)
- Öl Nr. 3: Öl Nr. 1 wurde 1 Std. bei 220 °C behandelt (siehe Tab. 2)
- Öl Nr. 4: Öl Nr. 3 wurde raffiniert (siehe S. 99)
- Öl Nr. 5: Öl Nr. 1 wurde 5 Std. bei 220 °C behandelt (siehe Tab. 2)
- Öl Nr. 6: Öl Nr. 5 wurde raffiniert (siehe S. 99)
- Öl Nr. 7: Öl Nr. 1 wurde 15 min bei max. 260 °C behandelt (siehe Tab. 3)
- Öl Nr. 8: Öl Nr. 7 wurde raffiniert (siehe S. 99)

Hiernach bedeutet z. B., daß es sich bei Probe 2 um ein rohes Palmöl (ohne thermische Behandlung) handelt, das entsäuert, gebleicht und gedämpft worden war; Probe 5 ist ein 5 Std. bei 220 °C thermisch behandeltes Öl vor Entsäuerung, Bleichung und Desodorisierung.

Durchführung der Versuche

Thermische Behandlung des Palmöles

Als Ausgangsmaterial wurde für alle Versuche dasselbe rohe nigerische Palmöl verwendet. Dieses Öl wurde einerseits diskontinuierlich thermisch behandelt, wobei eine

Charge 1 Std. bei 220 °C erhitzt wurde, eine andere 5 Std. bei 220 °C (diese 5-stündige Behandlung diente lediglich als extremes Beispiel für die vorgesehenen Untersuchungen). Andererseits wurde das Öl einer kontinuierlichen thermischen Behandlung bei max. 260 °C unterworfen, wobei die Verweilzeit des Öles in der Anlage ca. 15 min betrug. Vor- und Nachlauf wurden in die hier beschriebenen Untersuchungen nicht einbezogen. Weitere Einzelheiten in bezug auf die technischen Daten sind den Tab. 2 und 3 zu entnehmen.

Tabelle 2. Diskontinuierliche thermische Behandlung von Palmöl

	1. Charge	2. Charge
Füllgewicht	20,129 to	20,107 to
Heizen (unter Rühren, 120 UpM)	90 min	110 min
Vakuum während des Heizens	22 mmHg	22 mmHg
Thermische Bleichung bei 220 °C (ohne Rühren)	60 min	300 min
Vakuum während des thermischen Bleichens	22 mmHg	21 mmHg
Kühlen (unter Vakuum und Rühren)	75 min	90 min

Die thermische Behandlung erfolgte in einer V4A-Anlage bei 220 °C.

Tabelle 3. Kontinuierliche thermische Behandlung von Palmöl

Kapazität 6 to/Std
Verweilzeit des Öles in der Anlage ca. 15 min
Temperatur in der Mitte der Anlage ca. 240 °C, am Ende 260 °C
Freidampf 100 bis 200 kg/Std
Vakuum 4 bis 6 mmHg
Vor- und Nachlauf getrennt vom Hauptversuch aufgefangen

Kontinuierliche Behandlung in einer Feld- und Hahn-Anlage

Raffination der thermisch behandelten Palmöle

Die Raffination der thermisch behandelten Palmöle umfaßte eine Entsäuerung mit 150% 3,5 n Soda-Lösung, Bleichung mit 1% Bleicherde (30 min bei 95 °C) und Desodorisierung bei 175 bis 180 °C (ca. 30% Dampf). Unter denselben Bedingungen wurde für Vergleichszwecke das rohe Palmöl ohne vorausgegangene thermische Behandlung raffiniert. Dieses Öl wurde mit 2 statt 1% Bleicherde gebleicht.

Fettsäure-Zusammensetzung der raffinierten Palmöle

Sowohl im Hinblick auf mögliche Veränderungen des Palmöles während der verschiedenen thermischen Behandlungen als auch zur genaueren Charakterisierung der für die physiologischen Untersuchungen verwendeten Öle wurden Steigschmelzpunkt der Palmöle Nr. 2, 4, 6 und 8 sowie deren Fettsäure-Zusammensetzung durch gaschromatographische Analyse der Methylester ermittelt.

Tabelle 4. Steigschmelzpunkt (°C) und Fettsäure-Zusammensetzung (%) von thermisch behandelten, raffinierten Palmölen

Probe	Schmp.	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈ +C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
2	35,2	0,2	0,8	1,1	39,1	46,4	11,9	0,5
4	34,1	—	0,5	0,9	39,8	46,9	11,1	0,8
6	36,0	—	0,9	1,3	38,9	47,1	11,3	0,5
8	35,3	0,2	0,9	1,2	38,7	46,2	12,3	0,5

Bedingungen für Gaschromatographie: Pye-Argon-Chromatograph, Temp. 159 °C, Strömungsgeschw. 37 cm³ Argon/min, Säule: Länge 1,20 m; innerer Ø 0,4 cm; Füllung: 10% PEGA auf Celite 545 DIN 40, aufgetragen 0,05 µl Methylester; Doppelbestimmung.

Die Resultate lassen erkennen, daß durch die thermische Behandlung die Fettsäure-Zusammensetzung gegenüber der des unbehandelten Palmöles (Nr. 2) nicht wesentlich verändert wurde. Besonders ist darauf hinzuweisen, daß der Gehalt an essentieller Linolsäure in allen Fällen nicht vermindert ist.

Ergebnisse

Bildung von Polymeren während der thermischen Behandlung

Die Anwendung der relativ hohen Temperaturen während der thermischen Behandlung der Palmöle ließ die Bildung geringer Mengen von polymeren Produkten erwarten. Mit einer bei uns entwickelten empfindlichen Methode (1) (Empfindlichkeit 0,01 %) wurden die in Tab. 5 angegebenen Mengen thermischer Polymerer als dimere Säuren bestimmt.

Tabelle 5. Gehalt an Polymeren in thermisch behandelten Palmölen
Ausgangsl: Nr. 1 (rohes Palmöl mit einem Gehalt an Dimeren < 0,01 %).

Palmöl	Thermische Behandlung	Dimere Säuren	
		nach thermischer Behandlung	nach dem Desodorisieren
Nr. 2	keine	—	0,05%
Nr. 3	1 Std./220 °C	0,10%	
Nr. 4	„		0,12%
Nr. 5	5 Std./220 °C	0,15%	
Nr. 6	„		0,19%
Nr. 7	15 min/260 °C	0,10%	
Nr. 8	„		0,10%

Veränderungen der Fettbegleitstoffe während der thermischen Behandlung

Tocopherole und Sterine

Zur Tocopherol- und Sterinbestimmung wurde das unter schonenden Bedingungen – Einleiten von Stickstoff und Zusatz von Pyrogallol bei der Verseifung – hergestellte Unverseifbare verwendet.

Die Bestimmung des Tocopherols im Palmöl setzt eine Abtrennung von den Carotinoiden voraus, die am zweckmäßigsten nach der Methode von EDISBURY und Mitarb. (2) durchgeführt wird. Das Tocopherol wird aus dem Unverseifbaren zunächst an einer Säule aus alkalischem Al₂O₃ adsorbiert. Nach Auswaschen der Carotinoide aus der Säule mit einer Mischung aus 36 Vol.-% Äther in Petroläther eluiert man dann das Tocopherol mit Chloroform. Die quantitative Bestimmung der Tocopherole basiert auf der bekannten Reaktion mit FeCl₃ und α,α'-Dipyridyl unter Bildung eines roten Farbstoffes, der photometrisch bei 520 mµ gemessen wird.

Die Sterine wurden durch Fällung mit Digitonin (3) bestimmt: Das Unverseifbare wird in wenig Chloroform gelöst und mit 1%iger Digitoninlösung in

90%igem Alkohol heiß gefällt. Nach 1 Std. wird durch ein bei 105 °C getrocknetes und gewogenes Filter abfiltriert, mehrmals mit warmem, 90%igem Alkohol, dann mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Berechnung erfolgt auf Basis Sitosterin.

Tabelle 6. Gehalt an Tocopherolen und Sterinen in thermisch behandelten Palmölen

Probe	Unverseifbares %	Tocopherole		Sterine	
		im Unv. %	im Öl %	im Unv. %	im Öl %
Rohes Palmöl					
Nr. 1	0,56	8,0	0,045	26,0	0,15
Palmöl Nr. 2	0,53	6,5	0,035	25,0	0,13
Palmöl Nr. 4	0,48	4,4	0,021	18,5	0,09
Palmöl Nr. 6	0,49	6,2	0,030	24,5	0,12
Palmöl Nr. 8	0,54	5,0	0,027	22,5	0,12

Ein Vergleich der Proben Palmöl Nr. 1 (roh) und Palmöl Nr. 2 (raffiniert) bestätigt die Erfahrung, daß ca. 80% der Tocopherole nach der Raffination im Öl erhalten geblieben sind. Von den Sterinen blieben sogar ca. 90% erhalten.

Die zusätzliche Hitzebehandlung setzt zwar den Gehalt an Tocopherolen weiter herab, es sind aber in den Proben Nr. 6 und 8 immer noch 60–70% der Ausgangsmengen vorhanden. Der Steringehalt wird durch die zusätzliche Hitzebehandlung praktisch nicht beeinflußt. Die niedrigeren Werte der Probe Nr. 4, die etwas aus dem Rahmen fallen, können nicht erklärt werden.

Squalen und Hentriacontan

Nach DICKHART (4) enthält Palmöl 15 mg Squalen/100 g Öl, während Hentriacontan (5) nach unseren Untersuchungen nur etwa ein Fünftel der Squalenmenge ausmacht.

Die Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe aus dem Unverseifbaren erfolgte nach Voranreicherung durch Chromatographie an Al_2O_3 (nach BROCKMANN, schwach aktiv, sauer). Die farblosen Kohlenwasserstoffe treten vor den Carotinoiden aus der Säule. Im Falle des rohen Palmöls erlaubt die rote Carotinoidzone eine klare Abgrenzung der Fraktionen, bei Kohlenwasserstoffen aus hitzegebleichtem Palmöl kann etwas β -Carotin als „Indikator“ hinzugegeben werden.

Das Säuleneluat wurde durch präparative TLC an 0,5 mm dicken Schichten von Kieselgel mit Petroläther/Chloroform (100 : 0,2) aufgetrennt. Hentriacontan findet sich dicht unter der Lösungsmittelfront, Squalen kann gut von den Zersetzungsprodukten der Carotine abgetrennt werden. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel muß sorgfältig durch Extraktion von organischen Verunreinigungen befreit werden.

Aus 100 mg Unverseifbarem von hitzegebleichtem Palmöl gewinnt man etwa 30–35 mg Kohlenwasserstoffe. Hiervon sind 10% gesättigte Kohlenwasserstoffe, 60–70% Squalen und 20–25% Zersetzungsprodukte von Carotin.

Die Untersuchung des aus rohem Palmöl (Nr. 1) und thermisch behandeltem Palmöl (Nr. 4) abgetrennten Hentriacontan durch Molgewicht und IR-Spektren ergab keine Veränderung durch die Hitzebehandlung. Auch die Squalen-Fraktion ließ nach der thermischen Behandlung aufgrund der Molgewichts-

und Jodzahlbestimmung keine Veränderung erkennen (Tab. 7). Das IR-Spektrum enthielt zusätzlich eine schwache Bande bei $12,7 \mu$ (790 cm^{-1}), die nicht zugeordnet werden kann. Die von DAUBEN (6) bei isomerisiertem Squalen gefundene Bande bei $11,25 \mu$ (889 cm^{-1}) trat jedoch nicht auf.

Tabelle 7. Molgewichte und Jodzahlen von Kohlenwasserstoffen aus Palmöl

	Molgewicht*)			Jodzahlen		
	theoret.	gefunden		theoret.	gefunden	
		Öl Nr. 1	Öl Nr. 4		Öl Nr. 1	Öl Nr. 4
Hentriacontan	436	440	401	—	—	—
Squalen	410	424	414	371	342	364

*) Bestimmung in Chloroform mit dem „Mechrolab“-Osmometer Type 301A.

Modellversuche mit Carotin

Palmöl enthält zwischen 130 und $330 \mu\text{g}$ Carotin/g ($0,013$ – $0,033\%$); davon bestehen 30–40% aus α -Carotin, den Rest bildet β -Carotin mit Spuren von γ -Carotin und Lycopin (7, 8). Carotin wird während der Hitzebleichung zerstört.

Über die thermische Carotin-Zersetzung lagen in der Literatur einige Arbeiten vor:

1. R. KUHN und A. WINTERSTEIN (9) wiesen nach der Zersetzung von Carotin bei 220 bzw. 190°C i.V. Toluol, m-Xylol (mit Spuren o-Xylol) und 2,6-Dimethylnaphthalin nach.
2. R. N. JONES und R. W. SHARPE (10) identifizierten nach der Zersetzung von Carotin unter Stickstoff bei 260 und 200°C 2,6-Dimethylnaphthalin.
3. R. MAYER (11) fand neben Toluol, m-Xylol und 2,6-Dimethylnaphthalin auch 1,6-Dimethylnaphthalin (bei 300°C Zersetzungstemperatur, i. V.) und nach Zersetzung des Carotins bei 400°C in Gegenwart von Quarzpulver auch Benzol und Naphthalin.
4. W. C. DAY und J. G. ERDMAN (12) wiesen – fast gleichzeitig mit uns (13) – Ionen (1,1,6-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin) neben Toluol, m-Xylol und 2,6-Dimethylnaphthalin nach (Zersetzung von β -Carotin als 1%ige benzolische Lösung bei 188°C).

Modellversuche

Um größere Mengen der thermischen Zersetzungsprodukte von Carotin zur Untersuchung zur Verfügung zu haben, führten wir zunächst Modellversuche mit reinem synthetischem β -Carotin¹⁾ durch.

25 g β -Carotin wurden in eine aus Kolben, Luftkühler und Vorlage bestehende Glasapparatur im Hochvakuum eingeschmolzen. Der Kolben wurde in einem Ölbad bis zu einer Badtemperatur von 240°C (entsprechend der mittleren technischen Behandlungstemperatur) erhitzt. In 3–4 Std. destillierten die flüchtigen Zersetzungsprodukte in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage über.

¹⁾ Bezogen von der Firma Deutsche Hoffmann-La Roche, Grenzach/Breisgau.

Die Menge der flüchtigen Zersetzungsprodukte entspricht 15–20% des eingesetzten Carotins. Das nichtflüchtige Zersetzungsprodukt ist eine klebrige, bernsteinfarbene, klare Masse. Dieser Rückstand wurde ebenfalls als 1,5 Gew.-%ige Lösung in Palmöl (Probe Nr. 9) tierexperimentell geprüft.

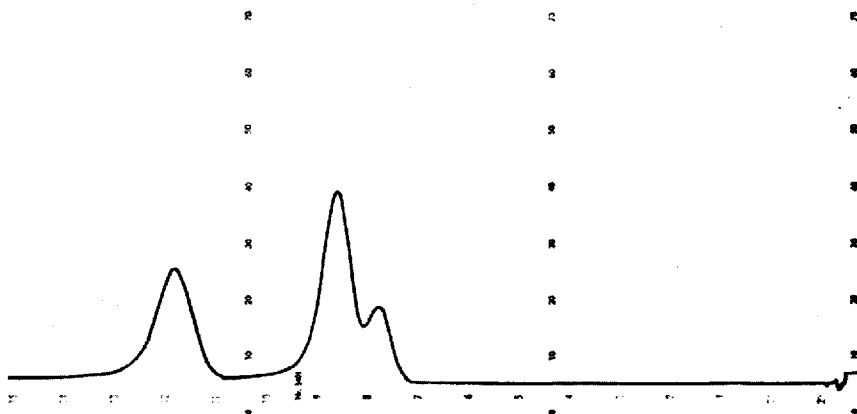


Abb. 1. Testchromatogramm von p-, m-, o-Xylol (von rechts nach links)

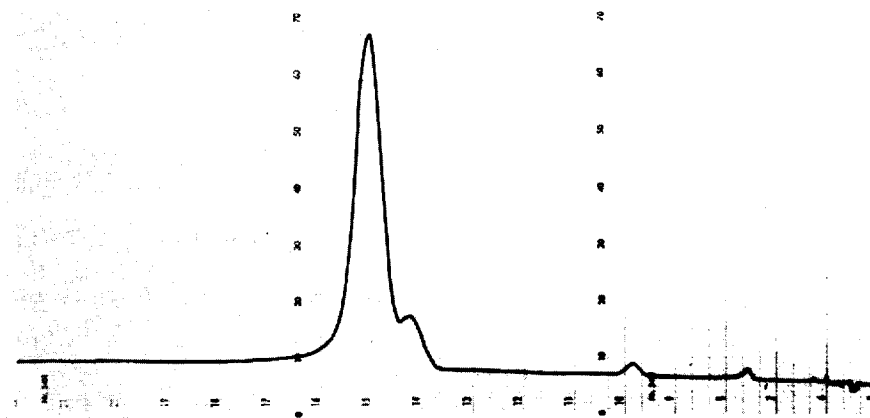


Abb. 2. Xylolfraction der flüchtigen Carotin-Zersetzungsprodukte

Die gaschromatographische Untersuchung der flüchtigen Zersetzungsprodukte (10% Apiezon L auf Celite 545 DIN 40) zeigte 4 Hauptkomponenten und eine Vielzahl von in sehr geringen Mengen anwesenden Substanzen an.

Um die Hauptbestandteile zu isolieren, wurde eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Diese ergab 4 reine Fraktionen, die als Toluol, Xylol (m- und p-), Ionen und 2,6-Dimethylnaphthalin identifiziert wurden.

Toluol durch GLC und IR-Spektroskopie.

Xylol wurde als ein Gemisch aus m- und p-Isomeren (90 : 10) identifiziert, und zwar

a) durch IR-Spektroskopie: Der Vergleich des Spektrums einer Mischung von 15% p-Xylol in m-Xylol (v/v) mit dem unserer Xylolfraktion (Kp. 139–140 °C) zeigte, daß ca. 10% p-Xylol im Gemisch mit m-Xylol vorliegt [zusätzliche Banden bei 8,95 und 12,5 μ im Spektrum des m-Xylols (13)],

b) durch GLC: Während unter den ursprünglich angewendeten Bedingungen (s. o.) m- und p-Xylol die gleiche Retentionszeit haben, die von der des o-Xylols verschieden ist, gelang unter Verwendung von 1,8-Diaminonaphthalin als mobile Phase (20% auf Celite 545 DIN 40) eine Trennung des p- vom m-Iso-meren.

Ionen wurde identifiziert durch IR-Spektroskopie [vgl. (14)], außerdem durch Massen- und Kernresonanzspektroskopie [s. (13)];

2,6-Dimethylnaphthalin durch GLC und IR-Spektroskopie sowie Mischschmelzpunkt 110 °C.

1,6-Dimethylnaphthalin konnten wir gaschromatographisch nicht nachweisen. Von den Nebenbestandteilen des Kohlenwasserstoffgemisches konnten durch präparative Gaschromatographie [a) 20% Apiezon L auf Celite 545 DIN 30, bei ca. 65 °C; b) 20% PEGA auf Celite 545 DIN 30, bei ca. 175 °C] zwei Substanzen gewonnen werden:

1. UV- und IR-Spektrum lassen den Schluß zu, daß es sich um 1,3,3-Tri-methylcyclohexen handelt. Die Substanz läuft im GLC zwischen Toluol und Xylol.

2. Die im GLC unmittelbar vor Ionen laufende Substanz hat nach dem MS die Formel $C_{14}H_{22}$. UV- und IR-Spektrum deuten auf Cyclohexenstruktur hin; wahrscheinlich liegt ein tetrasubstituiertes Hydronaphthalin vor.

Nichtflüchtiges Zersetzungsprodukt von Carotin

Das nichtflüchtige Zersetzungsprodukt von Carotin ist ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe, das beim Stehen an der Luft leicht oxydiert. Abbau-Reaktionen, wie Ozonisierung oder OsO_4 -Spaltung, brachten im Hinblick auf die Strukturaufklärung keinen Erfolg. Folgende chemische und physikalische Daten wurden ermittelt:

a) Molekulargewicht: 550–580 (bestimmt mit dem „Mechrolab“-Osmometer, Modell 301 A, Chloroform).

b) C/H-Analyse: 89,41% C 10,45% H
(C : H = 1 : 1,4 β -Carotin: C : H = 1 : 1,4).

c) Schmp.: 75–80 °C.

d) Löslich in Kohlenwasserstoffen, Äther, Aceton, Chloroform, Anilin und Pyridin; unlöslich in Alkoholen.

e) Das Absorptionsspektrum, aufgenommen zwischen 200 und 600 $m\mu$ in Petroläther, zeigte eine schwache Schulter bei 255 $m\mu$. Das IR-Spektrum wies gegenüber dem des β -Carotins eine stark verkleinerte trans-Bande bei 10,35 μ (965 cm^{-1}) auf und hatte sonst keine charakteristischen Merkmale.

f) Eine eindeutige Bestimmung des Sättigungsgrades des nichtflüchtigen Carotin-Zersetzungsproduktes war nicht möglich. Die Mikrohydrierung unter

Normalbedingungen ergab Werte, die 0–2 Doppelbindungen entsprachen. Die Jodzahlbestimmung nach WIJS und die Mikrobestimmung nach KAUFMANN ergaben sehr unterschiedliche Werte, die 2–5 Doppelbindungen pro „Mol“ Zersetzungsprodukt bedeuten würden.

Bei 150 °C und 100 atü gelang eine vollständige Absättigung der Doppelbindungen (Lösungsmittel: Dekalin, Katalysator: Palladium), wie durch Verschwinden der trans-Bande bei 10,35 μ im IR-Spektrum festgestellt werden konnte. Das auf diese Weise gewonnene hydrierte Carotin-Zersetzungsprodukt ist eine glasklare klebrige Masse, die sich nicht kristallisieren ließ.

C/H-Analyse: 87,09% C 12,24% H
(C : H = 1 : 1,69)

g) Zur Anreicherung von eventuell gebildeten aromatischen Anteilen wurde eine Extraktion mit Nitromethan durchgeführt (15). Im Nitromethan-Extrakt (0,1 und 0,3% des Zersetzungsproduktes) konnten neben 2,6-Dimethylnaphthalin nur zwei Substanzen gefunden werden, die ein ausgeprägtes Absorptionsspektrum im UV-Bereich aufwiesen. Aufgrund der UV-Spektren handelt es sich um ein substituiertes Pyren und ein substituiertes Phenanthren. Die isolierten Mengen waren so klein, daß andere Untersuchungen zur weiteren Identifizierung nicht mehr möglich waren. Alle Lösungsmittel jedoch, die wir im Verlauf des Isolierungsprozesses [Papierchromatographie auf SCHLEICHER u. SCHÜLL-Papieren 2043 b Mgl. und 2043 b/21 ac, Säulenchromatographie mit Al₂O₃ (WOELM, neutral) und acetylierter Cellulose (SCHLEICHER u. SCHÜLL)] verwendet haben, waren frei von Aromaten bzw. wurden vorher gereinigt.

h) Versuche zur Fraktionierung des nichtflüchtigen Carotin-Zersetzungsproduktes durch Harnstoff- oder Quecksilberacetat-Addition, durch Säulenchromatographie und durch fraktionierte Kristallisation brachten keine Ergebnisse. Durch Anwendung der präparativen Dünnschichtchromatographie [1 mm starke Schichten Kieselgel G; Laufmittel: Petroläther (40–60 °C)] gelang eine Auftrennung in 12 Fraktionen. Diese zeigten in Form und Farbe keine Unterschiede gegenüber der Ausgangssubstanz; alle Fraktionen stellten gelbbraune klebrige Massen dar. Sie unterschieden sich jedoch in ihren Molekulargewichten, wie Tab. 8 wiedergibt.

Tabelle 8. Molekulargewichte der Fraktionen

Fraktion	Molekulargewicht
1 (Rf = 0,9)	384 ± 1
2	476 ± 8
3	590 ± 6
4	442 ± 20
5	462 ± 5
6	431 ± 3
7	517 ± 13
8	580 ± 16
9	622 ± 12
10	731 ± 36
11	762 ± 23
12 (Rf = 0,08)	983 ± 24

Die Bestimmung des Sättigungsgrades der einzelnen Fraktionen ergab keine gesicherten Ergebnisse, so daß daraus keine Schlüsse gezogen werden können. Für Hydrierungen im Autoklaven (s. o.) lag nicht genügend Substanz vor.

Die Absorptionsspektren der Fraktionen im UV-, sichtbaren und IR-Bereich gaben keine Hinweise auf spezifische Strukturmerkmale. Bei einigen Fraktionen deuteten die NMR-Spektren (ausgeführt im Unilever Forschungslaboratorium Vlaardingen/Niederlande) auf Spuren von Aromaten hin.

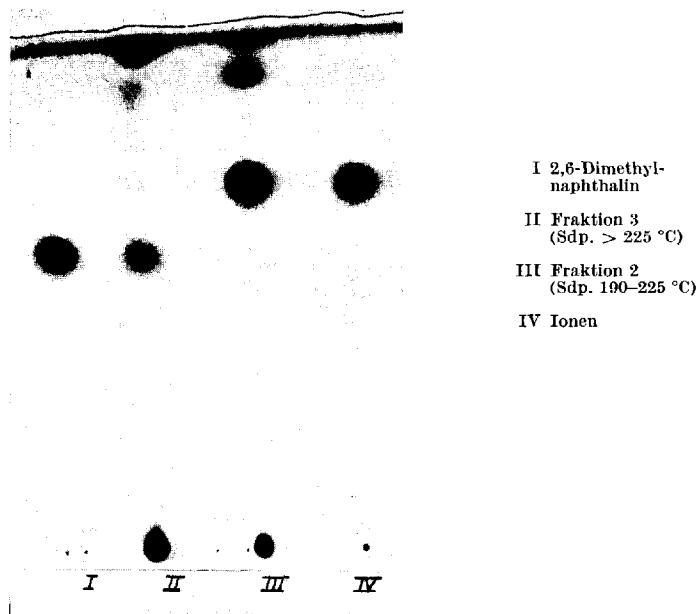


Abb. 3. Nachweis von Ionen und 2,6-Dimethylnaphthalin im Destillat von hitzegebleichtem Palmöl

Vergleich der Zersetzungsprodukte des Carotins im Modellversuch mit denen des Palmöls nach der Hitzebleichung

Flüchtige Zersetzungsprodukte

Als Vergleichsmaterial zum Modellversuch wurde das Destillat verwendet, das während einer betrieblichen Hitzebleichung von Palmöl (1 Std./220 °C) in einem wassergekühlten Abscheider kondensierte. Nach Anwendung verschiedener Trennverfahren (Wasserdampfdestillation, Ausschütteln der Fettsäuren, fraktionierte Destillation) resultierten Fraktionen mit den Siedebereichen 100–150 °C, 190–225 °C und 225 °C, die gaschromatographisch untersucht wurden. Bei diesen Untersuchungen wurde wie folgt verfahren: Nachdem wir von jeder Fraktion ein Gaschromatogramm aufgenommen hatten, mischten wir zu den Fraktionen die ihrem Siedebereich entsprechenden Komponenten, die wir im Modellversuch isoliert und identifiziert hatten. Durch Vergleich dieser Chromatogramme mit denen der reinen Fraktionen konnten wir Peak-Vergrößerungen bzw. das Auftreten neuer Peaks feststellen. Jede Probe wurde auf zwei verschiedenen Säulenfüllungen chromatographiert: a) 20% Apiezon L auf Celite 545 DIN 40; b) 20% Reoplex auf Celite 545 DIN 40.

Dabei ergab sich, daß die vier Hauptkomponenten der flüchtigen Carotin-Zersetzungsprodukte aus dem Modellversuch (Toluol, Xylol, Ionen und 2,6-Dimethylnaphthalin) auch im Destillat des hitzegebleichten Palmöls nachgewiesen werden konnten. Die beiden schwerer flüchtigen Komponenten, Ionen (in Fraktion 2) und 2,6-Dimethylnaphthalin (in Fraktion 3), wurden außerdem durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen (Abb. 3, Kieselgel G, Laufmittel: Petroläther, Anfärbung mit Phosphormolybdänsäure).

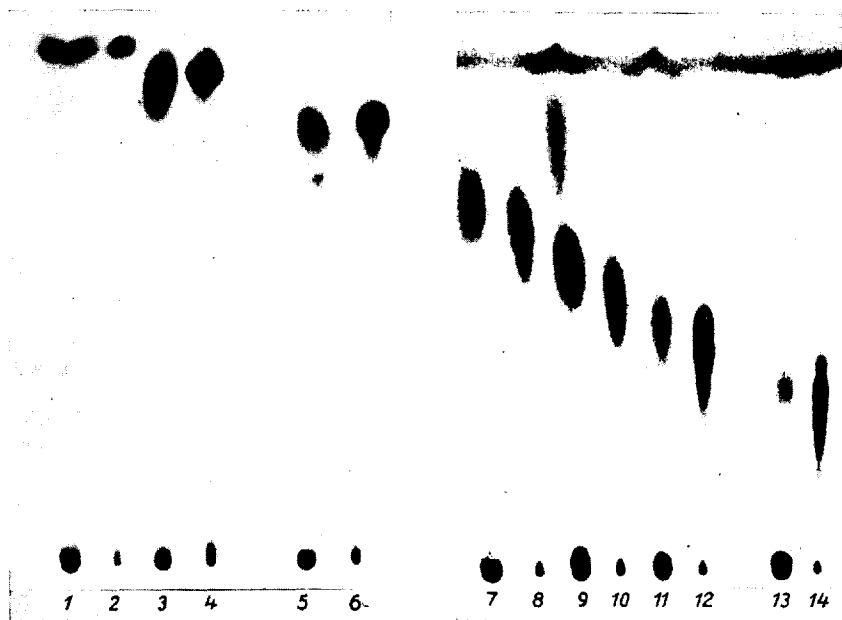


Abb. 4

Abb. 5

Vergleich von Modellfraktionen mit Palmöl-Kohlenwasserstoff-Fraktionen nach der Hitzebleichung

1 = Fraktion aus Palmöl Nr. 4 entspricht	2 = Fraktionen aus Modellversuch
3 = „ „ „ „ 4 „	4 = „ „ „
5 = „ „ „ „ 4 „	6 = „ „ „
7 = „ „ „ „ 4 „	8 = „ „ „
9 = „ „ „ „ 4 „	10 = „ „ „
11 = „ „ „ „ 4 „	12 = „ „ „
13 = „ „ „ „ 4 „	14 = „ „ „

Nichtflüchtige Carotin-Zersetzungsprodukte

Aus dem Unverseifbaren von thermisch behandeltem Palmöl konnten durch verschiedene Trennverfahren (Säulenchromatographie an Al_2O_3 , sauer, und Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel G) einige Fraktionen, die die Carotin-Zersetzungsprodukte enthalten, in sehr geringen Mengen gewonnen werden. Danach wurden die Rf-Werte dieser Fraktionen mit denen der Modellsubstanzen auf Dünnschichtplatten verglichen (Kieselgel G, Petroläther, Phosphormolybdänsäure). Die Abb. 4 und 5 lassen eine verhältnismäßig gute

Übereinstimmung der Rf-Werte erkennen, wobei zu berücksichtigen ist, daß nur 60–65% des Palmöl-Carotins aus β -Carotin bestehen, das für die Zersetzungsversuche verwendet wurde. Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß im Hinblick auf die Zersetzung der Carotine kein grundlegend anderer Reaktionsablauf zwischen Modellversuch und thermischer Behandlung von Palmöl im technischen Maßstab stattfindet.

Zusammenfassung

Chemische Untersuchungen von thermisch behandelten Palmölen haben ergeben, daß durch Hitzebleichung mit anschließender Entsäuerung, Bleichung und Desodorisierung die Fettsäure-Zusammensetzung kaum verändert wird. Wesentlich ist, daß der Gehalt an Linolsäure in allen Fällen nicht herabgesetzt wurde. Es fand lediglich eine geringfügige Bildung (ca. 0,1%) von thermischen Polymeren (dimere Fettsäuren) statt.

Tocopherole waren nach Entsäuerung, Bleichung und Desodorisierung noch zu ca. 80%, nach der Hitzebleichung zu 60–70% nachzuweisen, Sterine zu etwa 90%. Squalen und ein höherer Kohlenwasserstoff ($C_{31}H_{64}$) wurde durch die Behandlung des Palmöls nicht verändert.

Untersuchungen über den pyrolytischen Abbau des β -Carotins ergaben im Modellversuch einen flüchtigen Anteil a) von ca. 20% und einen nichtflüchtigen Anteil b) von ca. 80%.

Die in Fraktion a) nachgewiesenen Komponenten konnten auch in den flüchtigen Kondensaten bei der technischen Hitzebleichung von Palmöl festgestellt werden. Es handelt sich um Toluol, (m- und p-) Xylol, Ionen und 2,6-Dimethylnaphthalin.

Obwohl der nichtflüchtige Anteil nicht identifiziert werden konnte, war es möglich, ihn chromatographisch in einzelne Fraktionen zu zerlegen. Fraktionen mit sehr ähnlichen Rf-Werten im Dünnschichtchromatogramm konnten im Unverseifbaren der im technischen Maßstab thermisch behandelten Palmöle nachgewiesen werden.

Über die Ergebnisse der Fütterungsversuche mit den Proben 2, 4, 6, 8 und 9 wird im Anschluß an diese Arbeit berichtet.

Literatur

1. ROST, H. E., Fette, Seifen, Anstrichmittel **64**, 427 (1962); **65**, 463 (1963). — 2. EDISBURY, J. R., J. GILLOW, and R. W. TAYLOR, Analyst **79**, 617 (1954). — 3. REUBER, R., R. TSCHESCHE, J. SCHMIDT-THOMÉ, G. OERTEL und H. A. OFFE in: HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, Bd. III/2, S. 1373 (Berlin 1955). — 4. DICKHART, W. Amer. J. Pharmacy Sci. Support. publ. Health **127**, 359/61, Okt. 1955; ref. C. **1957**, 6219. — 5. ARGOU, S., Oléagineux **9**, 717, 789 (1954). — 6. DAUBEN, W. C. u. a., J. Amer. chem. Soc. **74**, 4321 (1952). — 7. „Handbuch der Lebensmittelchemie“, Bd. 4, Fette und Öle, S. 415 (Berlin 1939). — 8. KUHN, R. und H. BROCKMANN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **200**, 255 (1931). — 9. KUHN, R. und A. WINTERSTEIN, Chem. Ber. **65**, 1873 (1932); **66**, 429 (1933). — 10. JONES, R. N. and R. W. SHARPE, Can. J. Res. Sect. B **26**, 728 (1948). — 11. MAYER, R., Chem. Techn. **10**, 659 (1958). — 12. DAY, W. C. and J. G. ERDMAN, Science **141**, 808 (1963). — 13. MADER, I., Science **144**, 533 (1964). — 14. STOLL, M., C. F. SEIDEL, B. WILLHALM und M. HINDER, Helv. chim. Acta **39**, 189 (1956). — 15. GRIMMER, G., Erdöl u. Kohle **13**, 960 (1960).

Anschrift der Verfasser:

Unilever Forschungslaboratorium, 2 Hamburg