Desodorierung und Entsäuerung von Ölen.

Von

A. Diedrichs in Goch.

[Eingegangen am 6. Februar 1912.]

Die Raffination der pflanzlichen Speisefette und -öle durchläuft gewöhnlich folgende 3 Stufen: Entsäuerung, Bleichung und Desodorierung. Je nach der Beschaffenheit des Rohstoffes und der beabsichtigten Verwendung kann unter Umständen die eine oder die andere der genannten Phasen ausfallen. Dies gilt besonders hinsichtlich der Neutralisation und der Bleichung.

Der Desodorierung werden wohl ausnahmslos alle zum menschlichen Genusse bestimmten Fette und Öle pflanzlicher Herkunft unterworfen. Sie besteht darin, daß das nötigenfalls zuvor entsäuerte und gebleichte Rohöl der Einwirkung eines Stroms von überhitztem Dampf in einem Destillator ausgesetzt wird. Der überhitzte Dampf tritt aus einer Dampfschlange durch feine Öffnungen in das zu behandelnde Fett oder Öl ein, übt an demselben seine Wirkung aus und wird beim Austritt infolge der Wirkung eines Kondensators, auf dem, wenn möglich, noch eine Vakuumpumpe arbeitet, wiederum kondensiert. Es ist leicht verständlich, daß die saugende Tätigkeit des Vakuums die Wirkung des überhitzten Dampfes noch unterstützt.

Durch diese Behandlung werden dem Rohfett bzw. -öle gewisse mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe entzogen, die neben einem etwaigen Gehalt an freier Fettsäure eben den noch rohen Zustand kennzeichnen. Bei vorausgegangener Neutralisation sind freie Fettsäuren hierbei natürlich nur noch in geringem Grade beteiligt. Jene gewissen Stoffe werden vielleicht aus terpenartigen Körpern, Ketonen, Aldehyden und auch ätherischen Ölen bestehen. So stellten A. Haller und A. Lassieur¹⁾ als Träger des eigentümlichen Geruches beim Cocosfett ein ätherisches Öl fest, dessen Hauptbestandteile Methylheptylketon und Methylonylketon sind, außerdem noch einen wenngleich in nur geringer Menge vorhandenen Aldehyd. Wie dem auch sei, durch die Einwirkung des überhitzten Dampfes werden derartige Stoffe abgetrieben.

Bei dieser Behandlung geht Hand in Hand mit der Desodorierung eine Entsäuerung vor sich, falls noch freie Fettsäuren vorhanden sind. Daß diese besonders bei der Geruchsbildung beteiligt sind, erhellt aus der von Hefter²⁾ angeführten Tatsache, daß ein Fett geruchlos wird, wenn man es von seinen flüchtigen Fettsäuren und deren Glyceriden befreit. Das Abtreiben der freien Fettsäuren ist nun möglich, weil sie, namentlich die niederen Glieder der Fettsäurereihe, im Wasserdampfstrom flüchtig sind, wie auch schon Dubrunfaut³⁾ gezeigt hat. Neutralfette destillieren so gut wie gar nicht, sondern werden nur infolge des Dampfstromes mechanisch mitgerissen. Der nun naheliegende Gedanke, ein Rohfett oder -öl gleich nach der Pressung durch Destillation im Wasserdampfstrom gleichzeitig zu desodorisieren und zu entsäuern — besonders bei einem nur geringen Gehalte an freien Fettsäuren, — ist wohl nur bei der Raffination des Cocosfettes mit mehr oder minder Erfolg versucht worden⁴⁾. Heutzutage stellen Neutralisation und Desodorierung aus-

¹⁾ Compt. rend. 1910, 150, 1013—1019; diese Zeitschrift 1912, 23, 31.

²⁾ Hefter, Technologie der Fette und Öle 1, 684.

³⁾ Wagner's Jahresberichte 1873, 694.

⁴⁾ Hefter, Technologie der Fette und Öle 1, 654.

nahmslos zwei gesonderte Vorgänge dar. Man entsäuert entweder zuerst und bläst dann ab, oder aber man destilliert ohne voraufgegangene Neutralisation, wenn diese zwecklos erscheint.

Ich hatte nun Gelegenheit, bei vorher nahezu völlig neutralisiertem und bei nicht vorbehandeltem Sesamöl den Grad der durch die Desodorierung mittels überhitzten Dampfes unter gleichzeitiger Einwirkung des Vakuums bedingten Entsäuerung zu verfolgen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse habe ich in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.
I. Neutralisierte Sesamöle.

Versuch No.	Ein- wage kg	Versuchs- dauer in Stdn.	Fettsäuregehalt des Öles, ausgedrückt in				Abgeblasene Fettsäure- menge, ausgedrückt in			Wirkliche Ge- wichtsdiffe- renz in		Im abgeblasenen Anteil be- rechnet	
			Säure- graden vor der	% freier Ölsäure nach Desodorierung			Säure- graden	% Öl- säure	kg, bezogen auf die Einwage	kg	% der Ein- wage	Fett- säure %	Neu- tralfett %
1	1700	13 ³ / ₄	1,5	1,3	0,423	0,367	0,20	0,0564	0,96	— 10	0,59	9,6	90,4
2	1700	14	1,5	1,3	0,423	0,367	0,20	0,0564	0,96	— 7	0,41	13,7	86,3
3	1700	14	1,5	1,3	0,423	0,367	0,20	0,0564	0,96	— 10	0,59	9,6	90,4
4	1600	14	1,55	1,3	0,437	0,367	0,25	0,0705	1,13	± 0	± 0	—	—
5	1758	14	1,65	1,3	0,465	0,367	0,35	0,0987	1,74	— 6	0,34	29,0	71,0
Mittel	1697	14	1,54	1,30	0,434	0,367	0,24	0,068	0,95	— 6,6	0,386	14,4	85,6
6	1750	16 ¹ / ₂	1,1	0,8	0,31	0,23	0,3	0,085	1,49	— 16	0,91	9,3	90,7

II. Nichtvorbehandelte Sesamöle.

7	1700	17 ¹ / ₂	24,8	20,2	6,99	5,70	4,6	1,29	21,93	— 25	1,47	87,7	12,3
8	1700	15 ¹ / ₂	24,6	22,0	6,94	6,20	2,6	0,74	12,58	— 16	0,94	78,6	21,4
9	1700	16 ¹ / ₂	24,0	20,4	6,77	5,75	3,6	1,02	17,34	— 20	1,17	86,7	13,3
10	1700	16 ¹ / ₂	24,2	20,7	6,82	5,84	3,5	0,98	16,66	— 12	0,70	—	—
11	1700	16 ¹ / ₂	24,1	21,0	6,80	5,92	3,1	0,88	14,96	— 11	0,65	—	—
12	1700	16 ¹ / ₂	24,3	22,0	6,85	6,20	2,3	0,64	10,78	— 14	0,82	77,0	23,0
13	1700	16 ¹ / ₂	24,0	20,6	6,77	5,81	3,4	0,96	16,32	— 20	1,17	81,6	18,4
14	1700	16 ¹ / ₂	24,4	19,4	6,88	5,47	5,0	1,41	23,97	— 19	1,12	—	—
15	1700	16 ¹ / ₂	24,3	20,4	6,85	5,75	3,9	1,10	18,70	— 30	1,76	62,3	37,7
16	1700	16 ¹ / ₂	24,6	20,3	6,94	5,72	4,3	1,22	20,74	— 19	1,12	—	—
17	1700	16 ¹ / ₂	24,4	20,7	6,88	5,84	3,7	1,04	17,68	— 13	0,76	—	—
18	1700	16 ¹ / ₂	24,5	21,7	6,91	6,12	2,8	0,79	13,43	— 11	0,65	—	—
19	1700	16 ¹ / ₂	24,4	22,0	6,88	6,20	2,4	0,68	11,56	— 16	0,94	72,25	27,75
20	1700	16 ¹ / ₂	24,5	21,3	6,91	6,00	3,2	0,91	15,47	— 19	1,12	81,4	18,6
21	1700	16 ¹ / ₂	24,5	20,2	6,91	5,70	4,3	1,21	20,57	— 20	1,17	—	—
22	1700	16 ¹ / ₂	26,0	21,5	7,33	6,06	4,5	1,27	21,59	— 19	1,12	—	—
23	1700	16 ¹ / ₂	23,5	19,8	6,63	5,58	3,7	1,05	17,85	— 18	1,06	99,1	0,9
24	1700	16 ¹ / ₂	24,0	21,0	6,77	5,92	3,0	0,85	14,45	— 15	0,9	96,2	3,8
25	1700	16 ¹ / ₂	24,2	20,9	6,82	5,89	3,3	0,93	15,81	— 15	0,9	—	—
26	1700	16 ¹ / ₂	24,3	21,3	6,85	6,00	3,0	0,85	14,45	— 9	0,53	—	—
27	1700	16 ¹ / ₂	24,3	20,8	6,85	5,86	3,5	0,99	16,83	— 20	1,17	84,15	15,85
28	1700	16 ¹ / ₂	24,3	20,1	6,85	5,67	4,2	1,18	20,06	— 17	1,0	—	—
29	1700	17	23,8	20,0	6,71	5,64	3,8	1,07	18,19	— 24	1,41	75,8	24,2
30	1700	17	24,3	21,0	6,85	5,92	3,3	0,93	15,81	— 14	0,82	—	—
31	1700	17	24,6	20,9	6,94	5,89	3,7	1,04	17,68	— 6	0,35	—	—
Mittel	1700	16 ¹ / ₂	24,36	20,8	6,87	5,87	3,56	1,00	17,00	— 16,88	0,993	100,77	—

Ver- such No.	Ein- wage kg	Versuchs- dauer in Stdn.	Fettsäuregehalt des Öles, ausgedrückt in				Abgeblasene Fettsäure- menge, ausgedrückt in			Wirkliche Ge- wichtsdiffe- renz in		Im abgeblase- nen Anteil be- rechnet	
			Säure- graden vor	% freier Ölsäure nach	Säure- graden vor	% freie Ölsäure nach	Säure- graden	% Öl- säure	kg, bezogen auf die Einwage	kg	% der Ein- wage	Fett- säure %	Neu- tralfett %
32	1950	12	28,8	24,6	8,12	6,94	4,2	1,18	23,01	—	—	—	—
33	1950	11	28,8	25,1	8,12	7,07	3,7	1,04	20,28	—	—	—	—
34	1900	11 ½	28,8	25,9	8,12	7,30	2,9	0,82	15,99	—	—	—	—
Mittel	1933	11 ½	28,8	25,2	8,12	7,10	3,6	1,02	19,76	—	—	—	—
35	1700	16 ½	25,2	23,5	7,10	6,63	1,7	0,48	8,16	— 18	1,06	45,3	54,7
36	1700	16 ½	25,8	23,9	7,27	6,74	1,9	0,53	9,01	— 6	0,35	—	—
37	1700	16 ½	25,1	22,4	7,08	6,31	2,7	0,76	12,92	— 11	0,65	—	—
Mittel	1700	16 ½	25,4	23,27	7,15	6,56	2,13	0,6	10,2	— 11,7	0,69	87,17	12,83
38	1700	14 ½	27,3	23,9	7,70	6,74	3,4	0,96	16,32	—	—	—	—
39	1700	14 ½	27,3	23,8	7,70	6,71	3,5	0,99	16,83	—	—	—	—
40	1700	14 ½	27,3	23,3	7,70	6,57	4,0	1,13	19,21	—	—	—	—
Mittel	1700	14 ½	27,3	23,7	7,70	6,67	3,6	1,03	17,51	—	—	—	—
41	1980	14 ¼	27,3	24,2	7,70	6,82	3,1	0,88	17,42	— 7	0,35	—	—
42	1985	14 ¼	27,3	24,1	7,70	6,80	3,2	0,90	17,87	— 25	1,25	71,4	28,6
43	1985	14 ¼	27,3	24,0	7,70	6,77	3,3	0,93	18,46	— 16	0,81	—	—
Mittel	1983	14 ¼	27,3	24,1	7,70	6,79	3,2	0,90	17,85	— 16	0,8	—	—
44	1700	18	28,1	26,8	7,90	7,56	1,3	0,34	5,78	— 8	0,47	72,2	27,8
45	1700	18	28,1	27,0	7,90	7,61	1,1	0,29	4,93	+ 5	0,30	—	—
46	1700	18 ½	28,1	26,1	7,90	7,36	2,0	0,54	9,18	— 9	0,53	—	—
47	2050	19	28,1	25,9	7,90	7,30	2,2	0,60	12,30	— 10	0,49	—	—
48	2050	19	28,1	25,9	7,90	7,30	2,2	0,60	12,30	— 15	0,73	82,0	18,0
49	1995	19	28,1	26,0	7,90	7,33	2,1	0,57	11,37	— 12	0,65	87,4	12,6
Mittel	1866	18 ½	28,1	26,28	7,90	7,41	1,82	0,49	9,14	— 10	0,53	91,4	8,86
50	1104	15 ½	28,7	25,9	8,1	7,3	2,8	0,8	8,83	— 10	0,9	88,3	11,7
51	1012	15 ½	28,7	24,8	8,1	7,0	3,9	1,1	11,13	— 12	1,18	92,7	7,3

Bezüglich der Versuchsdauer sei gleich vorab bemerkt, daß das zuvor neutralisierte Öl nach der angegebenen Zeit völlig desodoriert war, also die Eigenschaften eines guten Speiseöles aufwies.

Was nun das nicht vorbehandelte Sesamöl anbelangt, so war es zwar desodoriert, allein es haftete ihm immer noch der strenge, stark bittere Nachgeschmack an, der dem vorher neutralisierten Sesamöl gänzlich genommen war. Die Versuche wurden nach der angegebenen Zeit abgebrochen, da das Öl auch so seiner Bestimmung vollauf entsprach. Hiernach scheint es, als ob die den bitteren Geschmack bedingenden Stoffe durch die Neutralisation entfernt werden, daß die Träger desselben vielleicht die Fettsäuren selbst sind.

Die Tabelle I zeigt nun, daß die Menge der abgeblasenen Fettsäure, wenn auch in geringerem Maße von anderen Faktoren, so doch wesentlich abhängig ist von ihrer Konzentration. Sie ist daher beim nicht vorbehandelten Sesamöle sehr viel größer,

als beim vorher neutralisierten, was ja auch von vornherein wohl anzunehmen war. Während bei diesem nur bis zu etwa 0,1 % freier Ölsäure abgeblasen war, betrug bei jenem die Differenz zwischen 0,5—1 %. In Säuregraden ausgedrückt, betrug die Differenz im Gehalte an freier Ölsäure vor und nach den Versuchen beim neutralisierten Sesamöl rund 0,2, beim nicht vorbehandelten dagegen bis zu 3,6 Säuregraden. Auf die Einwäge bezogen, sind es namentlich bei letzterem relativ große Mengen freier Säure, welche der Dampf mit sich fortreißt. Vergleicht man nun die so ermittelte Menge abgeblasener Säure mit der Differenz zwischen Einwäge und Ausbeute (auf der Wäge ermittelt), so zeigt die Tabelle sonderbare Widersprüche. So steht bei Versuch No. 15 einem berechneten Verlust von 18,70 kg ein wirklicher von 30 kg gegenüber; bei Versuch No. 45 ergibt sich sogar ein Plus von 5 kg, wo etwa 5 kg Verlust erwartet werden sollten. Die Erklärung hierfür liegt in der Tatsache, daß man in der Fabrik unter anderen Versuchsbedingungen arbeiten muß als im Laboratorium. Naturgemäß ist die wirkliche Gewichts-differenz höher als die berechnete Menge abgeblasener Fettsäure, da stets auch Neutralfett mit fortgerissen wird. Im allgemeinen stehen berechnete und wirkliche Differenz ja auch in gewisser Parallele zueinander. Es liegt auf der Hand, daß bei derartigen Versuchen im großen nur aus einer Reihe von Parallelversuchen hinreichend sichere Schlüsse gezogen werden können. Ich habe daher nach jeder Versuchsreihe die Mittelwerte aufgeführt. Bei den Versuchen No. 7 bis 31, 35 bis 37, 41 bis 43, 44 bis 49 ergibt sich auf diese Weise eine relativ gute Übereinstimmung zwischen berechneter und wirklicher Differenz in der Einwäge und Ausbeute; daher müßte der abgeblasene Anteil fast völlig aus Fettsäure bestehen (vergl. hierzu die beiden letzten Kolonnen der Tab. I). Das Gesagte bezieht sich nur auf das nicht vorbehandelte Sesamöl; anders liegen dagegen die Verhältnisse beim neutralisierten Sesamöl. Hier findet der Dampf auf seinem Wege durch das Öl sehr viel weniger freie Säure vor als bei dem nicht vorbehandelten Sesamöl; er wird hier daher verhältnismäßig mehr Neutralfett mechanisch mit sich fortreißen als in jenem anderen bereits besprochenen Falle, wo die Säurekonzentration eine höhere war. Während das Verhältnis von Fettsäure zum Neutralfett im abgeblasenen Anteil beim nicht neutralisierten Sesamöl sich zu etwa 90:10 berechnet, ist es beim neutralisierten Sesamöl gerade umgekehrt. Leider war es übersehen worden, zur Kontrolle der berechneten Zusammensetzung auch Proben des Kondensates zur Untersuchung zu stellen.

Auf weitere interessante Einzelheiten dieser Versuche: Variation des Druckes, der Temperatur und Menge des überhitzten Dampfes und die hierdurch erzielten Wirkungen, an dieser Stelle näher einzugehen, ist mir leider nicht verstattet. Nur das sei erwähnt: Der Grad der Entsäuerung ist abhängig:

1. von der Konzentration der freien Fettsäuren und deren Komponenten,
2. von der Temperatur, bei welcher gearbeitet wird,
3. von den Eigenschaften und der Menge des überhitzten Dampfes
und unter Umständen noch
4. von der Höhe des mitwirkenden Vakuums.

Die in der Zeiteinheit abgeblasene Menge freier Fettsäure wird somit steigen, wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur des Öles steigt. Ist erst einmal das Optimum der Temperatur erreicht, das man bei der weiteren Desodorierung möglichst innehalten muß, sodaß dann alle Faktoren sich gleich bleiben, dann ist auch die in der Zeiteinheit abgeblasene Säuremenge ziemlich konstant. Dies ist auch aus der nachstehenden Tabelle II ersichtlich, nach der in den ersten 3—4 Stunden der

Säuregrad nur langsam zurückgeht, später dagegen schneller und in fast gleichbleibendem Maße. Tabelle II gibt an Hand mehrerer Versuche ein Bild von dem zeitlichen Verlauf einer derartigen teilweisen Entsäuerung bei der Desodorierung von nicht vorbehandeltem Sesamöl.

Tabelle II.

Zeitlicher Verlauf der Entsäuerung bei einigen Versuchen der Tabelle I.

Versuchs- No.	7		8		50		51	
Einwage	1700 kg		1700 kg		1104 kg		1012 kg	
	Säuregrad	Differenz	Säuregrad	Differenz	Säuregrad	Differenz	Säuregrad	Df- ferenz
Beim Beginn	24,80		24,60		28,7		28,7	
1 Stdn.	24,70	0,10	24,50	0,1	28,70	0	28,7	0
2 "	24,60	0,10	24,40	0,1	28,65	0,05	28,6	0,10
3 "	24,40	0,20	24,35	0,05	28,50	0,15	28,35	0,25
4 "	24,30	0,10	24,30	0,05	28,45	0,05	28,15	0,20
5 "	24,10	0,20	24,20	0,10	28,40	0,05	28,00	0,15
6 "	23,90	0,20	24,00	0,20	28,30	0,10	27,75	0,25
7 "	23,70	0,20	23,85	0,15	28,20	0,10	27,55	0,20
8 "	23,50	0,20	23,60	0,25	28,00	0,20	27,35	0,20
9 "	23,25	0,25	23,40	0,20	27,85	0,15	27,15	0,20
10 "	22,90	0,35	23,30	0,10	27,65	0,20	26,85	0,30
11 "	22,60	0,30	23,10	0,20	27,50	0,15	26,65	0,20
12 "	22,25	0,35	22,80	0,30	27,30	0,20	26,35	0,30
13 "	21,85	0,40	22,55	0,25	27,00	0,30	25,90	0,45
14 "	21,40	0,45	22,25	0,30	26,60	0,40	25,50	0,40
15 "	21,00	0,40	22,00	0,25	26,20	0,40	25,10	0,40
15 ^{1/2} "	—	0,50	—	—	25,90	0,30	24,80	0,30
16 "	20,50		—		—		—	
17 "	20,20	0,30	—	—	—	—	—	—

Referate.

Milch und Käse.

Emil Oertel: Über die Viskosität der Milch. (Dissertation Leipzig 1908; Milchwirtsch. Zentralbl. 1911, 7, 137.) — Die Bestimmung der Zähflüssigkeit erfolgte im Viskosimeter nach Reischauer durch Auslaufenlassen von 25 cm Milch nach

der Formel $\eta = \frac{t \cdot s}{87}$, wobei η die Viskosität, t die Auslaufzeit, s das spezifische

Gewicht der Milch und 87 die Auslaufzeit des Wassers in Sekunden bedeuten. Die Viskosität der Milch entspricht ungefähr ihrem Gehalt an Trockenmasse. Von den einzelnen Bestandteilen ist zunächst das Casein ausschlaggebend; dann folgt das Albumin und zuletzt der Milchzucker; das Fett beeinflusst die Viskosität in ver-