



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 925 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 11 B 3/16

C 11 B 7/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 11 B / 338 695 7	(22)	14. 03. 90	(44)	14. 08. 91
(31)	08900278	(32)	14. 03. 89	(33)	BE
	08901307		06. 12. 89		

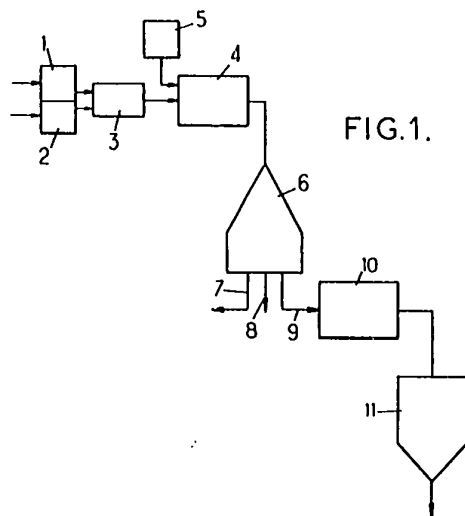
- (71) siehe (73)
 (72) Roderbourg, Hubert; Dalemans, Daniel; Bouhon, Robert, BE
 (73) S. A. N. CORMAN, Rue A. Dansaert, 74, 1000 Brüssel, BE

(54) Verfahren zur Reduzierung des Gehalts an Cholesterin und an freien Fettsäuren eines tierischen Fettes und auf diese Weise gewonnenes Fett

(55) Verfahren; Cholesterin; freie Fettsäure; Fett;

Cyclodextrin; Cyclodextrin-Cholesterin-Komplex

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung des Gehaltes an Cholesterin und an freien Fettsäuren in einem Fett tierischen Ursprungs und das so gewonnene Fett. Das Verfahren besteht darin, daß das Fett unter Rühren und in Gegenwart von Wasser mit einem Cyclodextrin in Kontakt gebracht wird, wobei das Wasser/Fett-Gewichtsverhältnis, die Temperatur und das Rühren so geregelt werden, daß eine feine Emulsion vom „Öl-in-Wasser“-Typ entsteht, daß dann die so gebildeten Cyclodextrin-Cholesterin-Komplexe und Cyclodextrin-freie Fettsäuren-Komplexe getrennt werden. Fig. 1



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reduzierung des Gehaltes an Cholesterin und freien Fettsäuren eines tierischen Fettes, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fett mit dem Cyclodextrin unter Rühren und in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, daß das Wasser-Fett-Verhältnis zwischen 0,4/1 und 1,9/1, vorzugsweise zwischen 0,7/1 und 1,5/1 und noch günstiger bei 1/1 liegt, in Kontakt gebracht wird, daß dann die Komplexe getrennt werden, die sich zwischen dem Cyclodextrin und dem Cholesterin und den freien Fettsäuren gebildet haben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rührbedingungen so geregelt werden, daß eine Emulsion vom „Öl in Wasser“-Typ entsteht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Rühren mit Hilfe eines Rührwerks erfolgt, daß sich mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von mehr als 800 U/min und vorteilhafterweise von annähernd 2000 U/min dreht.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Cyclodextrin in einer Menge zugesetzt wird, die zwischen 1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 3 und 8 Gew.-% im Verhältnis zur Fettmenge beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des Fett-Wasser-Cyclodextrin-Milieus bei einer gegebenen Konzentration des Cyclodextrins auf einen Wert reguliert wird, der der Löslichkeitstemperatur des Cyclodextrins in Wasser bei dieser Konzentration verhältnismäßig nahe kommt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kontakt zwischen dem Fett, dem Cyclodextrin und Wasser lange genug aufrechterhalten wird, um die Komplexbildung zu gewährleisten, und das vorzugsweise während eines Zeitraums von 1 bis 20 Minuten.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stufe der Trennung durch Zentrifugenreinigung erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennungsstufe bei einer Temperatur erfolgt, die unter der zur Komplexbildung gewählten liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trennung der wäßrigen und der Lipidphase nach Bildung der Komplexe durch Kaltbuttern der Wasser-Cyclodextrin-Fett-Emulsion erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das verwendete Cyclodextrin β -Cyclodextrin ist.
11. Verfahren zur Reduzierung des Gehaltes an Cholesterin und an freien Fettsäuren in einem tierischen Fett, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fett unter Rühren und in Gegenwart von Wasser mit einem Cyclodextrin zusammengebracht wird, wobei das Gewichtsverhältnis Wasser/Fett, die Temperatur und das Rühren so gewählt werden, daß eine Emulsion vom Typ „Öl in Wasser“ entsteht, daß dann die Komplexe getrennt werden, die sich zwischen dem Cyclodextrin und dem Cholesterol und den freien Fettsäuren gebildet haben.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reduzierung des Gehaltes an Cholesterin und freien Fettsäuren eines tierischen Fettes und auf das so gewonnene Fett.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die tierischen Fette, zum Beispiel das Fett der Milch (Butter, Rahm), Talg und Schmalz enthalten Sterole, und insbesondere Cholesterin sowie freie Fettsäuren. Trotz seiner lebenswichtigen Rolle wird das Cholesterin als ein Risikofaktor bei Herz-Kreislauf-Erkrankungen angesehen, und das Anwachsen der Arteriosklerose beim Menschen wurde oft mit dem Cholesteringehalt im Blut in Zusammenhang gebracht. Folglich wurde versucht, die Cholesterinmenge in den für die menschliche Ernährung verwendeten Fetten zu verringern. Cholesterin kann durch Verdampfen unter Hochvakuum bei einer Temperatur zwischen 240 und 280°C entzogen werden. Diese Behandlung hat jedoch den Verlust natürlicher flüchtiger aromatischer Stoffe zur Folge, die ebenfalls verdampfen. Durch die Perkolation von Fett bei einer Temperatur von 70 bis 90°C auf Aktivkohle kann der Cholesteringehalt ebenfalls herabgesetzt werden, doch die Aktivkohle bindet auch andere natürliche Substanzen des Fettes, vor allem die aromatischen Bestandteile, die Antioxydanzien und den Farbstoff.

Die Extraktion des Cholesterins mit Kohlendioxid unter superkritischen Bedingungen, d. h. bei Drücken über 100 Bar, ist ein industriell schwer einsetzbares Verfahren. Zum Beispiel bei der Behandlung des Milchfettes wird ein bedeutender Anteil von kurzkettigen Triglyceriden ebenfalls entzogen.

Das Patent EP-PS 0 256 911 beschreibt ein Verfahren zur Beseitigung des Cholesterins von tierischen Fetten, nach dem das verflüssigte Fett mit einem Cyclodextrin zusammengebracht wird, wobei dieser Kontakt unter Rühren in nicht oxydierender Atmosphäre und bei einer Temperatur zwischen der Schmelztemperatur des Fettes und 80°C während eines Zeitraums von 30 Minuten bis 10 Stunden fortgesetzt wird, während dessen Komplexverbindungen zwischen dem Cholesterin und dem Cyclodextrin gebildet werden, wonach Wasser zugesetzt wird und diese Komplexe aus dem Fett durch Mitnahme in der so entstandenen wäßrigen Phase extrahiert werden, die dann von der Fettphase getrennt wird.

Dieses Verfahren ist nicht nur verhältnismäßig langwierig, sondern es ermöglicht nur eine begrenzte Verringerung des Cholesteringehaltes in einem einzigen Arbeitsgang. Und zwar können in einem Arbeitsgang nur 18 bis 33% des ursprünglichen Cholesterins eliminiert werden. Um eine beträchtlichere Extraktion zu erzielen, müssen mehrere aufeinanderfolgende Arbeitsgänge auf diese Weise erfolgen, die gegebenenfalls jedesmal von einem Waschvorgang der Lipidphase gefolgt werden. Mit drei aufeinanderfolgenden Extraktionen gelingt es, 41% des anfänglichen Cholesterins herauszuziehen. Theoretisch könnte man auf diese Weise bis zu 80% des Anfangscholesterins eliminieren. Übrigens wird in dem Patent EP-PS 0 256 911 keinerlei Beseitigung der freien Fettsäuren erwähnt.

Ziel der Erfindung

Diese Erfindung hat das Ziel, die genannten Nachteile zu beseitigen und ein Verfahren zu liefern, das immer auf der Extraktion des Cholesterins der tierischen Fette durch Cyclodextrin beruht, aber so gestaltet ist, daß durch nur einen Arbeitsgang schnell und wirkungsvoll eine beträchtliche Verringerung des Cholesteringehaltes und gleichzeitig eine nennenswerte Reduzierung des Gehaltes eines tierischen Fettes an freien Fettsäuren erreicht wird. Unter tierischen Fetten versteht man insbesondere Butter, Milchrahm, wasserfreies MilCHFett, Talg und Schmalz.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, Cyclodextrin und Fett in Gegenwart von Wasser zusammenzubringen, danach die zwischen dem Cyclodextrin und dem Cholesterin und den Fettsäuren gebildeten Komplexe zu trennen, und es ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Wasser/Fett zwischen 0,4/1 und 1,9/1, vorzugsweise zwischen 0,7/1 und 1,5/1, und noch günstiger etwa 1/1 gewählt wird.

Wasser ist zur Bildung der Komplexe erforderlich, und dank der Wahl des Gewichtsverhältnisses Wasser/Fett in den genannten Spannen kann eine sehr rasche und wirkungsvolle Extraktion des Cholesterins und der freien Fettsäuren erzielt werden.

Das Wasser kann getrennt oder zusammen mit dem Cyclodextrin zugesetzt werden. Wenn es separat zugesetzt wird, kann dies vor oder nach der Zugabe des Cyclodextrins zum Fett erfolgen. Wenn das Wasser nach dem Cyclodextrin zugegeben wird, kann die Bildung der Komplexe bereits vor der Zugabe des Wassers beginnen, sie erfolgt aber nur langsam. Erst nach Zugabe des Wassers erfolgt die Bildung der Komplexe schneller und vollständiger.

Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, das Wasser zur gleichen Zeit wie das Cyclodextrin zuzusetzen und vor allem das Cyclodextrin vorher in wenigstens einer Fraktion dieses Wassers aufzulösen.

Der Anmelder hat festgestellt, – und darin liegt ein vorteilhafter Aspekt der Erfindung –, daß es wünschenswert war, eine Emulsion vom Typ „Öl in Wasser“ herzustellen, damit die Extraktion des Cholesterins und der freien Fettsäuren so effektiv und schnell wie möglich verläuft.

Es hat den Anschein, daß die Cyclodextrin-Cholesterin-Komplexe und die Cyclodextrin-freie Fettsäuren-Komplexe an der Grenzfläche zwischen Fett und wäßriger Lösung entstehen, und es wurde festgestellt, daß auf überraschende und unerwartete Weise diese Komplexbildung sehr schnell erfolgt, wenn dafür gesorgt wird, daß eine Emulsion vom Typ „Öl in Wasser“ hergestellt wird.

Die Parameter Wassermenge, Rühren und Temperatur werden so gewählt, daß sich diese Emulsion bildet, wobei angestrebt wird, sie möglichst „fein“ zu erhalten, um die Kontakte zwischen dem Cyclodextrin und dem Cholesterin und den freien Fettsäuren und dadurch ihre Komplexbildung und dann ihre Extraktion optimal zu gestalten.

Da die Komplexbildung innerhalb der Emulsion erfolgt, kann die Kontaktzeit zwischen dem Cyclodextrin und dem Fett vor der Zugabe von Wasser auf null verringert werden, während dem Patent EP-PS 0 256 911 zufolge diese Kontaktzeit mindestens 30 Minuten beträgt und in der Praxis bei den angeführten Anwendungsbeispielen 3 Stunden erreicht.

Bei dem in dieser Patentanmeldung beschriebenen Verfahren wird keine „Öl-in-Wasser-Emulsion“ gebildet, auch nicht nach Zugabe von Wasser, da diese Wassermenge zu groß ist, wobei diese Wassermenge übrigens die Stabilität der Komplexe beeinträchtigt.

Das Gewichtsverhältnis zwischen der Wassermenge und der Fettmenge ist folglich zur Gewinnung der idealen Emulsion vom „Öl-in-Wasser-Typ“ sehr wichtig. Übrigens bewirkt eine im Verhältnis zur Fettmenge zu geringe Wassermenge die Bildung einer Emulsion, die zu viskos und nachträglich schwer zu brechen ist.

Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung wird das Cyclodextrin dem Fett in Abwesenheit von Wasser zugesetzt, und der Kontakt zwischen Cyclodextrin und Fett in Abwesenheit von Wasser wird während eines Zeitraums von weniger als 20 Minuten und vorzugsweise von weniger als 10 Minuten aufrechterhalten.

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Cyclodextrin vorher in Wasser gelöst, bevor es mit dem Fett gemischt wird.

In dem Fall, in dem das Fett, dem das Cholesterin und/oder die freien Fettsäuren entzogen werden sollen, in Form einer Emulsion in Wasser vorliegt, wie das beim Milchrahm der Fall ist, wird das Cyclodextrin vorzugsweise in Pulverform dieser Emulsion zugeführt, die gegebenenfalls auf eine Temperatur erwärmt wird, die die Solubilisierung des Cyclodextrins in der wäßrigen Phase erleichtert.

Entsprechend einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird die Temperatur des Milieus Fett–Wasser–Cyclodextrin so reguliert, daß bei einer gewählten Konzentration des Cyclodextrins diese Temperatur der Löslichkeitstemperatur des Cyclodextrins in Wasser bei dieser Konzentration nahe kommt.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Cyclodextrinmenge liegt zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-% im Verhältnis zur Fettmenge und vorzugsweise zwischen 3 Gew.-% und 8 Gew.-%. Es ist allgemein vorteilhaft, Cyclodextrinmengen zuzusetzen, die 5% höher als die eingesetzte Fettmenge sind.

Es können erfindungsgemäß verschiedene Arten von Cyclodextrinen oder von modifizierten Cyclodextrinen verwendet werden. So können als Beispiel α -, β -, und γ -Cyclodextrin genannt werden, die jeweils 6, 7 und 8 Glucopyranose-Einheiten enthalten, die untereinander durch α -1-4-Bindungen verbunden sind, sowie ihre jeweiligen Derivate wie die Hydroxyalkyl-cyclodextrine, die Maltosyl-cyclodextrine, die Glucosyl-cyclodextrine und die Alkyl-cyclodextrine.

Vorzugsweise wird β -Cyclodextrin verwendet.

Mit einer β -Cyclodextrinmenge, die um 5% größer als die Fettmenge ist, können mehr als 96% und sogar praktisch 100% des im Fett enthaltenen Cholesterins mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens eliminiert werden.

Das Rühren des Fett-Wasser-Cyclodextrin-Milieus muß so stark erfolgen, daß ein inniger Kontakt zwischen dem Cyclodextrin und dem Fett gewährleistet ist, und nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Rühren so gestaltet, daß die Bildung einer Emulsion vom „Öl in Wasser“-Typ ermöglicht wird. Wie bereits oben erwähnt, ist es wünschenswert, eine feine Emulsion zu erhalten, wobei die in der wäßrigen Phase verteilten Fettkügelchen zumeist eine Größe von weniger als 40 μ m aufweisen, selbst wenn einige Kügelchen, deren Größe 100 μ m erreichen kann, noch vorhanden sind.

Dadurch wird eine sehr rasche Bildung der Cyclodextrin-Cholesterin-Komplexe und der Komplexe aus Cyclodextrin und freien Fettsäuren an der Grenzfläche Wasser/Fett ermöglicht, wobei ein intensives Rühren die Kontakte an dieser Grenzfläche begünstigt. Die entstandenen Komplexe konzentrieren sich in der wäßrigen Phase, wo sie unlöslich werden.

Das Rühren darf nicht mit zu starken Scherkräften einhergehen, denn die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Kräfte eine verstärkte Viskosität der Emulsion bewirken, wobei letztere im Verlauf der späteren Trennstufe der Phasen schwer zu brechen ist. Ein angemessenes Rühren kann zum Beispiel mit Hilfe eines Schraubenrührers erzielt werden, der sich mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise über 800 U/min und in der Praxis bei 2000 U/min dreht. Bei zweckentsprechendem Rühren ist eine Veränderung des Aussehens des Mediums, das aus Fett, Wasser und Cyclodextrin besteht, festzustellen. Die Färbung wechselt so von einer wenig homogenen strohgelben Farbe, die einige weißliche Streifen enthält, zu einer gleichmäßigen milchig gelben Farbe.

Dank der Wahl des Gewichtsverhältnisses Wasser/Fett in den oben genannten Grenzen und dank der Schaffung einer Öl-in-Wasser-Emulsion durch Anwendung eines geeigneten Rührens können ausgezeichnete Ergebnisse des Entzugs von Cholesterin und freien Fettsäuren in nur einem Arbeitsgang mit relativ kurzen Kontaktzeiten und mit einer Ausnutzungsrate des Cyclodextrins von 5% im Verhältnis zum Fett erzielt werden.

Die Temperatur zur Herstellung der Emulsion ist ebenfalls wichtig, und, wie bereits erwähnt, ist es durchaus vorteilhaft, die Temperatur bei einer gegebenen Konzentration des Cyclodextrins auf einen Wert festzulegen, der der Löslichkeitstemperatur des Cyclodextrins in Wasser bei dieser Konzentration relativ nahe kommt.

Wenn die Temperatur zu hoch ist, entsteht die gewünschte Emulsion nicht, und die Bildung der Komplexe wird dadurch beeinträchtigt. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, besteht die Gefahr der Rekristallisation des β -Cyclodextrins in der wäßrigen Phase vor Bildung der Komplexe.

Nach zahlreichen Versuchen wurde herausgefunden, daß die optimale Temperatur des Mediums Fett–Wasser–Cyclodextrin in der Nähe der Temperatur zu suchen ist, die der Löslichkeitskurve des Cyclodextrins in Wasser entspricht, und vorzugsweise bei einem Wert, der etwas unter der Löslichkeitstemperatur des Cyclodextrins bei einer gewählten Konzentration liegt, so daß dem Phänomen der Unterkühlung Rechnung getragen wird.

Ohne sich durch die Theorie festlegen zu wollen, kann angenommen werden, daß die Regulierung der Temperatur des Milieus auf eine Temperatur nahe der Löslichkeitsgrenze des Cyclodextrins und vorzugsweise auf eine etwas darunter liegende Temperatur die Ausfällung oder Kristallisation der Cyclodextrin-Cholesterin-Komplexe und der Komplexe aus Cyclodextrin und freien Fettsäuren begünstigt.

Die Wahl der Wassermenge und der Temperatur bei einer gegebenen Konzentration des Cyclodextrins ist also wichtig, um eine bessere Wirksamkeit des Cholesterinentzugs zu gewährleisten. Es scheint, daß die gebildeten Komplexe in der wäßrigen Phase unlöslich bleiben müssen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Löslichkeitswerte des β -Cyclodextrins im Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur nach J. SZEJTLI in „Cyclodextrins and their inclusion complexes“, Akademiai Kiado, Budapest 1982, angeführt,

Gramm β -Cyclodextrin in 100 ml Lösung	Temperatur in °C
1,20	15
1,48	20
1,79	25
2,25	30
3,51	40
4,64	50
6,05	55
7,49	60
10,18	65
12,03	70
14,80	75
19,66	80

und die entsprechende Löslichkeitskurve ist auf Figur 3 dargestellt.

Nennt man die Löslichkeitstemperatur des Cyclodextrins T, so kann man in der Praxis die Temperatur des Fett-Wasser-Cyclodextrin-Mediums in einem Bereich von T - 15°C bis T + 15°C und vorzugsweise T - 15°C bis T + 10°C wählen. Man wird jedoch meist eine Temperatur wählen, die nicht um mehr als 5°C höher als die genannte Löslichkeitstemperatur ist.

Mit einem Wasser-Fett-Gewichtsverhältnis innerhalb der angegebenen Grenzen, einem zweckentsprechenden Rühren und einer Emulsionstemperatur in den oben festgelegten Grenzen der Löslichkeitskurve des Cyclodextrins ist festzustellen, daß die Bildung der angestrebten feinen „Öl in Wasser“-Emulsion praktisch augenblicklich eintritt und die Komplexbildung sehr rasch erfolgt.

Man kann jedoch das Rühren und damit den Kontakt zwischen Cyclodextrin, Wasser und Fett zwischen 1 bis 20 Minuten und vorzugsweise ungefähr 5 bis 10 Minuten fortsetzen, um sicher zu gehen, daß die Komplexbildung im wesentlichen vollständig erfolgte.

Dank des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Kontaktzeit zwischen dem Cyclodextrin, dem Wasser und dem Fett folglich sehr kurz sein, und das ist natürlich im Vergleich zu Verfahren des früheren Standes der Technik ein wesentlicher Vorteil.

Ein weiterer wichtiger Vorzug liegt in der Tatsache begründet, daß das Verfahren in einer normalen Atmosphäre durchgeführt werden kann, und daß nicht auf eine nicht oxydierende Atmosphäre zurückgegriffen werden muß, wie dies bei dem im Patent EP-PS 0 256911 beschriebenen Verfahren der Fall ist.

Nach der Komplexbildung können die wäßrige und die Lipidphase durch jedes bekannte Mittel, wie Zentrifugieren oder Dekantieren getrennt werden, wobei die Reinigung durch Zentrifugieren bevorzugt wird. Die Trennung erfolgt bei einer über der Schmelztemperatur der Fette liegenden Temperatur, und vorzugsweise bei einer Temperatur, die der der Komplexbildung relativ nahe kommt, aber vorzugsweise etwas niedriger als diese ist.

So kann eine Temperatur von ungefähr 40°C bis 45°C für eine wirksame Trennung der wäßrigen Phase und der Fettphase sowie der entstandenen unlöslichen Komplexe gewählt werden.

Vorzugsweise wird zwischen die Komplexbildungsphase und die eigentliche Trennstufe eine Abkühlungsphase des Gemisches aus Fett, Wasser und Cyclodextrin eingeschoben, um die gebildeten Komplexe durch vollständigeres Unlöslichmachen zu stabilisieren. So wird das fragile Gemisch zuerst gekühlt, zum Beispiel auf eine Temperatur von 25 bis 35°C, vorzugsweise von etwa 30°C, um die Unlöslichmachung der gebildeten Komplexe zu vervollständigen, dann wird erneut erwärmt, um die gewählte Trenntemperatur zu erreichen, die, wie bereits erwähnt, vorzugsweise zwischen 40 und 45°C liegt.

In Anbetracht des Vorhandenseins unlöslicher Stoffe im Wasser, vor allem der gebildeten Komplexe, kann die Trennung vorteilhafterweise durch eine Zentrifuge erfolgen, die eine häufige Entfernung der Niederschläge erlaubt.

Diese bestehen hauptsächlich aus Cyclodextrin, das vor allem Cholesterin und die freien Fettsäuren eingekapselt hat.

Die wäßrige Phase enthält eine geringe Menge an Trockensubstanz, die im wesentlichen aus Cyclodextrin besteht. Das an Cholesterin und freien Fettsäuren ärmere Fett enthält noch etwas Wasser, meist in der Größenordnung von 0,5%. Es kann erneut erwärmt und durch Vakuumverdampfung behandelt werden, um es auf einen Reinheitsgrad von 99,9% zu bringen.

Nach Abtrennung der wäßrigen Phase und der Fettphase kann die Fettphase mit Wasser gewaschen werden, worauf eine neuerliche Trennung der so gewonnenen Phasen in der Zentrifuge erfolgt.

Die Trennung der wäßrigen Phase und der Fettphase nach der Komplexbildung kann auch mit Hilfe des Verfahrens der Butterung der gekühlten Emulsion erfolgen, wobei sich an diese Butterung gegebenenfalls ein Schmelzen des Fettes und eine Zentrifugenreinigung anschließen kann.

Nach diesem Verfahren erfolgt zuerst eine Abkühlung der erfindungsgemäß zwischen dem Fett, dem Cyclodextrin und dem Wasser entstandenen Emulsion, dann läßt man sie einige Stunden bei einer Temperatur von höchstens 10°C reifen, worauf die Butterung durchgeführt wird.

Ziel der Abkühlung und der physikalischen Reifung der Emulsion ist es, das Fett zumindest teilweise zu kristallisieren, wobei der partiell feste Zustand des Fettes für den nachfolgenden Vorgang der Butterung erforderlich ist. Diese Stufe bei niedriger Temperatur ermöglicht auch die Stabilisierung der Komplexe, indem sie noch vollständiger unlöslich gemacht werden.

Die Butterung kann in einem traditionellen Molkereibutterfertiger (diskontinuierliches Butterfaß) erfolgen, aber eine kontinuierliche Butterungsmaschine kann auch verwendet werden.

Die Emulsion wird bei niedriger Temperatur, vorzugsweise unter etwa 10°C gebuttert; die gewonnenen Fettkörner, und vor allem die Butterkörner werden dann gewaschen und durchgeknetet, dann wird das Fett vor seiner eventuellen Weiterverarbeitung kalt gelagert. Die aus dieser Butterung hervorgegangene wäßrige Phase ist fettarm.

Das bei diesem Kaltbutterungsvorgang entstandene Fett kann dann gegebenenfalls geschmolzen und wiedererwärmt werden, zum Beispiel auf eine Temperatur von 45°C, bevor es einer Reinigung durch Zentrifugieren unterzogen wird, um die Cyclodextrinrückstände und die noch darin enthaltenen Komplexe vollständig zu beseitigen.

Wie bereits oben kann die Fettphase vor der Zentrifugenreinigung mit Wasser gewaschen werden.

Es kann angemerkt werden, daß, wenn das Fett aus wasserfreiem MilCHFett (MGLA) oder Milchrahm besteht, bereits nach dem Vorgang der Verbutterung eine Butter mit reduziertem Gehalt an Cholesterin und freien Fettsäuren gewonnen wird, die in diesem Zustand auf den Markt gebracht werden kann oder die nach Extraktion und Verdampfung des Wassers zur Herstellung von wasserfreiem MilCHFett mit reduziertem Gehalt an Cholesterin und freien Fettsäuren dienen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich mit Hilfe einer Anlage erfolgen, wie sie schematisch auf Figur 1 dargestellt ist.

Diese Anlage enthält eine Dosiervorrichtung 1 für das β -Cyclodextrin und einen Dosierapparat 2 für das Wasser. Das β -Cyclodextrin wird in dem abgemessenen Wasser im Behälter 3 gelöst. Die Lösung wird in die Kontakt- und Rührvorrichtung 4 eingeführt. Erwärmtes und im Dosierapparat 5 abgemessenes Fett wird auch der Vorrichtung 4 zugeführt. Die Vorrichtung 4 verlassende Fettphase und wäßrige Phase können in der Abschlammabtrennschleuder 6 getrennt werden. Die wäßrige Phase tritt bei 7 aus, die Komplexe bei 8 und die Fettphase bei 9. Letztere Phase wird in der Vorrichtung 10 wiedererwärmt und einer Vakuumverdampfung im Verdampfer 11 unterzogen.

Das Verfahren kann auch teilweise oder ganz diskontinuierlich zum Beispiel mit Hilfe der auf Figur 2 schematisch dargestellten Anlage durchgeführt werden, die eine Wanne 12 zur Herstellung der Cyclodextrinlösung (BCD), einen Reaktionsbehälter 13, der eine Doppelwandung besitzt, in der erhitztes Wasser zirkulieren kann, einen Schraubenrührer 14 und einen Entleerungshahn 15 und eine Trennschleuder 6 enthält.

Um die Erfindung noch konkreter darzustellen, werden nachstehend Behandlungsbeispiele angeführt, wobei die einen erfindungsgemäß ausgeführt werden und die anderen als Vergleich angeführt werden.

Bei diesen Beispielen wurden folgende Analysemethoden angewandt:

Zur Bestimmung des Cholesterins:

- Analyse der Sterole durch Ausfällung mit Digitonin (Cholesterin stellt 98% der Sterolfraction im wasserfreien MilCHFett (MGLA) dar;

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren:

- Titration der Azidität der MGLA-Proben, die in einem neutralen Gemisch aus Petrolether und Isopropanol gelöst sind (Titration durch n-Tetrabutyl-hydroxy-ammonium unter Verwendung von Thymolblau als Indikator)

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

1 kg wasserfreies MilCHFett (MGLA) von 45°C wird in einen gläsernen Reaktionsbehälter mit einem Fassungsvermögen von 5 l gegossen, der mit einer Doppelwand, einem Schraubenrührer mit veränderlicher Geschwindigkeit und mit einem Ablasshahn ausgestattet ist. Wasser von 45°C durchströmt die Doppelwandung des Rührbottichs, um die Thermostatisierung zu gewährleisten.

Dem MGLA werden 50 g (d. h. 5 Gew.-% in bezug auf das Fett) β -Cyclodextrin zugesetzt, das durch Rühren gleichmäßig in der Lipidphase verteilt wird. Die entstandene Suspension wird 1 Minute lang gerührt.

Nach dieser Kontaktzeit von 1 Minute zwischen dem MGLA und dem β -Cyclodextrin wird der Suspension 1 Liter Wasser von 55°C zugesetzt. Die Rührgeschwindigkeit wird erhöht, um eine innige Vermischung der Phasen und die Schaffung einer Wasser-Öl-Grenzfläche zu erreichen, die groß genug ist, um die Komplexe zwischen dem Cyclodextrin und dem Cholesterin sowie den freien Fettsäuren zu bilden und sie zur wäßrigen Phase hin zu bewegen.

Die maximal vom Gemisch erreichte Temperatur beträgt 50°C. Die Phase des Kontaktes unter Rühren und in Gegenwart von Wasser dauert 10 Minuten.

Danach wird das Gemisch kontinuierlich in einer Trennschleuder behandelt, um die Phasen (Lipidphase, wäßrige Phase und β -Cyclodextrin, daß das Cholesterin und die freien Fettsäuren eingekapselt hat) zu trennen. Die unlöslichen Komplexe setzen sich an der Innenwand des Abscheiders ab und werden nach Stillstand und Öffnung desselben entnommen. Die Dauer des Trennschleuderns beträgt ungefähr 8 Minuten. Unter diesen Trennbedingungen enthält die zurückgewonnene Fettphase ungefähr 0,2% Feuchtigkeit. Durch eine Vakuumverdampfung ist es möglich, diesen Feuchtigkeitsgehalt auf einen Wert unter 0,1% zu senken. Keinerlei zusätzlicher Waschvorgang des wiedergewonnenen MGLA wurde durchgeführt. Aus dem nachstehenden Beispiel 14 ist zu ersehen, daß dieser Waschvorgang hinsichtlich der Reinigungsqualität nicht wirklich unerlässlich ist.

Beispiele 2 bis 6

Die in diesen Beispielen angewendeten Bedingungen sind mit denen des Beispiels 1 identisch, mit Ausnahme der Kontaktzeit zwischen dem MGLA und dem β -Cyclodextrin, die jeweils auf 5 Minuten, 10 Minuten, 20 Minuten, 40 Minuten und 120 Minuten erhöht wird.

Die hinsichtlich der Gehalte an Cholesterin und freien Fettsäuren erzielten Ergebnisse vor und nach der Behandlung sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßt.

Es ist festzustellen, daß bei diesem Gewichtsverhältnis Wasser/Fett = 1/1 und bei einer Kontaktzeit von nur 10 Minuten bei Anwesenheit von Wasser sehr befriedigende Verringerungsquoten des Cholesteringehaltes erzielt werden, da diese ungefähr 70% erreichen können.

Der Prozentsatz der Verringerung der freien Fettsäuren beträgt etwa 30 bis 40%.

Tabelle I

Bei- spiel Nr.	H ₂ O/ MGLA	Zeit ohne Wasser (min)	Zeit mit Wasser (min)	Anfangs- gehalt	% Cholesterin Gehalt nach Behand- lung	% Re- duzierung	Anfangs- gehalt	% Fettsäuren Gehalt nach Behand- lung	% Re- duzierung
1	1/1	1	10	0,31	0,11	65	0,24	0,15	38
2	1/1	5	10	0,31	0,09	71	0,24	0,15	38
3	1/1	10	10	0,31	0,10	68	0,24	0,16	33
4	1/1	20	10	0,31	0,13	58	0,24	0,16	33
5	1/1	40	10	0,31	0,13	58	0,24	0,15	38
6	1/1	120	10	0,29	0,13	55	0,21	0,16	24
7	2/1	10	10	0,31	0,23	26	0,24	0,17	29
8	3/1	10	10	0,31	0,26	16	0,24	0,18	25
9	4/1	10	10	0,31	0,28	10	0,24	0,18	25
10	5/1	10	10	0,31	0,27	13	0,24	0,19	21
11	6/1	10	10	0,31	0,27	13	0,24	0,18	25
12	10/1	10	10	0,29	0,27	7	0,21	0,16	24
13	1/1	10	10	0,27	0,19	30	0,16	0,15	6
14	1/1	5	10	0,27	0,08	70	nb	nb	nb

nb: nicht bestimmt

Diese Versuchsreihe zeigt außerdem, daß die Kontaktzeit zwischen Cyclodextrin und Fett in Abwesenheit von Wasser sehr wenig Einfluß auf die erzielten Ergebnisse hat, da festzustellen ist, daß bei sehr kurzen Zeiten von 1 Minute bis 5 Minuten die erreichten Reduktionsraten bereits bei 65 bis 71 % liegen. Es hat sogar den Anschein, daß längere Kontaktzeiten im Hinblick auf die Entzugsausbeute des Cholesterins und der freien Fettsäuren eher nachteilig sind.

Dieses Beispiel muß natürlich mit den Beispielen der Patentanmeldung EP 0256911 verglichen werden, nach denen man in einem Arbeitsgang ein Eliminationsergebnis des Cholesterins von nur 26% nach 3 Stunden Kontakt zwischen dem Cyclodextrin und dem Fett in Abwesenheit von Wasser erhält, an die sich 3 Stunden Kontakt unter Rühren in Gegenwart von Wasser anschließen, wobei das Gewichtsverhältnis Wasser/MGLA 10/1 beträgt.

Beispiele 7 bis 12

Anhand dieser Beispiele soll der Einfluß des Gewichtsverhältnisses Wasser/MGLA nachgewiesen werden.

Die Beispiele 1 bis 6 wurden mit einem Gewichtsverhältnis Wasser/MGLA von 1/1 durchgeführt. Die nachfolgenden Beispiele zeigen den negativen Einfluß eines zu hohen Wasser/MGLA-Gewichtsverhältnisses auf.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie im Beispiel 3, d. h. eine Kontaktzeit zwischen β -Cyclodextrin und MGLA von 10 Minuten in Abwesenheit von Wasser, einem Prozentsatz von 5 Gew.-% Cyclodextrin in bezug auf das Fett, eine Kontaktzeit unter Rühren bei Anwesenheit von Wasser von 10 Minuten, eine Temperatur des Gemischs von etwa 50°C. Die Mengen Wasser und MGLA, die 5 % β -Cyclodextrin enthalten, waren bei jedem einzelnen Beispiel folgende:

Beispiel 7: 2 kg Wasser auf 1 kg MGLA, das 50 g Cyclodextrin enthält

Beispiel 8: 3 kg Wasser auf 1 kg MGLA, das 50 g β -Cyclodextrin enthält

Beispiel 9: 2 kg Wasser auf 0,5 kg MGLA, das 25 g β -Cyclodextrin enthält

Beispiel 10: 2,5 kg Wasser auf 0,5 kg MGLA, das 25 g β -Cyclodextrin enthält

Beispiel 11: 3 kg Wasser auf 0,5 kg MGLA, das 25 g β -Cyclodextrin enthält

Beispiel 12: 3 kg Wasser auf 0,3 kg MGLA, das 15 g β -Cyclodextrin enthält.

Die bei den Beispielen 7 bis 12 erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle I wiedergegeben.

Es ist festzustellen, daß bei sonst gleichen Bedingungen das Gewichtsverhältnis Wasser/MGLA einen enormen Einfluß auf die erzielten Entzugsergebnisse hat. Und zwar fällt der Reduzierungsprozentsatz des Cholesterins von 68% in Beispiel 3 mit einem H₂O/MGLA-Verhältnis von 1/1 auf 26% im Beispiel 7, wo dieses Verhältnis auf 2/1 erhöht wurde. Der Reduzierungsprozentsatz des Cholesterins nimmt in dem Maße ab, wie das Verhältnis Wasser/Fett zunimmt.

Der Verlauf erscheint hinsichtlich des Reduzierungsprozentsatzes der freien Fettsäuren weniger anfällig, doch das Optimum wird auch hier bei einem Wasser/Fett-Verhältnis von etwa 1/1 erzielt.

Beispiel 13

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie in Beispiel 2, abgesehen von der Art der Trennung der Phasen, die hier durch Dekantieren und nicht durch Zentrifugalabscheidung erfolgt, wobei sich an dieses Dekantieren drei Waschvorgänge mit 1 kg Wasser von 55°C für jede Waschung anschließen. Die Waschoptionen werden angewendet, um ein Maximum an komplexgebundenem β -Cyclodextrin zu eliminieren, da die Restwassermenge in der dekantierten Fettphase deutlich größer ist als im Fall einer Zentrifugaltrennung (ungefähr 15% in 10 Minuten beim Dekantieren gegenüber 0,2% beim Zentrifugieren). Nach der letzten Waschung wird die Fettphase endgültig durch Vakuumverdampfung behandelt, um die letzte Wasserfraktion zu beseitigen.

Das für den Entzug des Cholesterins und der freien Fettsäuren erzielte Ergebnis ist ebenfalls in der Tabelle I wiedergegeben.

Beispiel 14

Die Bedingungen sind die gleichen wie in Beispiel 3, abgesehen von der Durchführung eines zusätzlichen Waschvorgangs mit 1 kg Wasser bei 55°C nach der Zentrifugaltrennung der Phasen. Das Waschwasser wird durch eine neuerliche Zentrifugalabscheidung von dem gereinigten MGLA (wasserfreies MilCHFett) getrennt. Die erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle I enthalten. Es ist festzustellen, daß in diesem Fall die zusätzliche Waschung kaum eine Verbesserung hinsichtlich der Entzugsrate des Cholesterins bewirkt.

Beispiel 15

Die Bedingungen sind die gleichen wie beim Beispiel 1, abgesehen von der Tatsache, daß das MGLA eine Temperatur von 35°C hat und das 1900 cm³ Wasser von 35°C dem MGLA-Cyclodextrin-Gemisch zugesetzt werden.

Die maximale, vom Gemisch erreichte Temperatur ist 35°C, und die Kontaktphase unter Rühren und bei Anwesenheit von Wasser dauert 10 Minuten.

Die Trennung durch Zentrifugieren erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1, und man erhält eine Reduzierungsrate des Cholesterins von 54%. Dieses Beispiel zeigt, daß durch Beeinflussung der Herstellungstemperatur des Fett-Wasser-Cyclodextrin-Gemischs selbst mit so hohen Wasser-/ Fett-Gewichtsverhältnissen annehmbare Ergebnisse erzielt werden können. In dem Maß, wie die Temperatur des Gemischs noch weiter gesenkt werden kann, wobei vor allem die Erstarrungstemperatur des behandelten Produktes berücksichtigt wird, läßt es die Erfindung in einer vorteilhaften Ausführungsform zu, das Wasser/Fett-Verhältnis auf Werte über 1,9, sogar auf mehr als 2 zu erhöhen.

Beispiele 16 bis 31

Die Beispiele 16 bis 31 wurden mit Hilfe der schematisch auf Figur 2 dargestellten Anlage ausgeführt.

Eine Menge β -Cyclodextrin wird in 1,5 kg Wasser in dem Behälter 12 gelöst.

MGLA in gleicher Menge wie die Wassermenge wird in den Reaktionsbehälter 13 gegeben, wird dann, wenn es das nicht bereits vorher war, durch erhitztes Wasser verflüssigt, das in der Doppelwandung des Behälters 13 zirkuliert.

Die β -Cyclodextrinlösung wird mit verflüssigtem MGLA gemischt, und das Gemisch wird durch ein Propellerrührwerk 14, das exzentrisch in den Behälter 13 eingebaut ist und sich mit einer Geschwindigkeit von 2000 U/min dreht, kräftig gerührt. Der Inhalt des Behälters 13, d. h. die entstandene Emulsion, wird auf einer Temperatur gehalten, die durch das erhitzte, in der Doppelwandung des Behälters 13 zirkulierende Wasser bestimmt wird.

Nach etwa 10minütigem Mischen wird der Behälter 13 über den Abflaßhahn 15 geleert, und die wäßrige Phase und die Fettphase werden in einem Zentrifugierapparat 6 getrennt. Da es sich bei diesen Beispielen um Versuche im Labormaßstab handelt, kann die Zentrifugaltrennung mit Hilfe einer Entrahmungszentrifuge vom Typ ALFA-LAVAL 100 AE durchgeführt werden. Im industriellen Maßstab kann eine Zentrifugalreinigung angewendet werden. All das wird bei unterschiedlichen Mengen von β -Cyclodextrin sowie bei unterschiedlichen Temperaturen der Emulsion wiederholt.

Diese β -Cyclodextrinmengen und diese Temperaturen sowie die für den Entzug des Cholesterins und der freien Fettsäuren erzielten Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle II zusammengefaßt.

Die unterschiedlichen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur und des β -Cyclodextrinanteils bei den Beispielen 16 bis 31 wurden ebenfalls auf Figur 3 angegeben.

Aus diesen Beispielen geht klar hervor, daß eine sehr erhebliche Reduzierung der Gehalte an Cholesterin und freien Fettsäuren dann erzielt wird, wenn bei einer bestimmten β -Cyclodextrinmenge die Temperatur der Löslichkeitskurve nahekommt und auch wenn die β -Cyclodextrinmenge um 5% höher als die Fettmenge ist.

In den Beispielen 18 und 29 hat sich die feine „Öl in Wasser“-Emulsion nicht gebildet, woraus die negativen erzielten Ergebnisse resultieren.

In den Beispielen 16, 19 bis 22 und 26, bei denen die gewählten Temperaturen der Löslichkeitstemperatur des β -Cyclodextrins nahekommen, wurde praktisch das gesamte Cholesterin entzogen.

Ebenfalls gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Temperatur etwas über der Löslichkeitstemperatur liegt, wie in den Beispielen 20 und 23, doch man stellt fest, daß es günstiger ist, eine Temperatur zu wählen, die etwas unter der Löslichkeitstemperatur des Cyclodextrins liegt.

Beispiele 32 bis 35

Mit der gleichen Anlage wie der bei den Beispielen 16 bis 31 verwendeten werden analoge Versuche mit raffiniertem Rinderfett und raffiniertem Schmalz anstelle von wasserfreiem MilCHFett (MGLA) durchgeführt.

Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Extraktionen sind nachstehend in der Tabelle IV für das Schmalz wiedergegeben.

Es ist festzustellen, daß die Ergebnisse durchaus beweiskräftig sind, und das sowohl hinsichtlich des Entzugs von Cholesterin als auch des Entzugs der freien Fettsäuren.

Beispiele 36 bis 38

Neben den Versuchen, die mit reinen Fetten (MGLA, Rinderfett und Schmalz) durchgeführt wurden, gab es auch erfolgreiche Versuche mit Milchfrischrahm.

Der Milchfrischrahm hat folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

– Wasser:	54,8 %
– Fett:	40,0 %
– Lactose:	2,8 %
– Proteine:	2,0 %
– Asche:	0,4 %

Im Beispiel 36 wurde der Milchrahm zunächst auf 50% Fettgehalt konzentriert, um die Versuchsbedingungen hinsichtlich der Menge der wäßrigen Phase einzuhalten; diese Konzentration wurde durch Entrahmen bei 55°C in der Laborentrahmungszentrifuge ALFA-LAVAL 100 AE durchgeführt.

Nach diesem Entrahmen wurde dem Rahm mit einem Fettgehalt von 50% pulverförmiges β -Cyclodextrin für einen Gehalt von 3,5% im Rahm (d. h. 7% ausgedrückt in bezug auf das Fett oder 6,54% ausgedrückt in bezug auf die wäßrige Phase einschließlich des β -Cyclodextrins). Diese Zugabe zum Rahm erfolgt bei 55°C Rahmtemperatur. Danach wird der Rahm auf 50°C im Reaktionsbehälter abgekühlt und bei 2000 U/min gerührt.

Nach ungefähr 10minütigem Mischen wurde der Rahm auf 70% Fettgehalt durch einen neuerlichen Durchgang durch die Laborentrahmungszentrifuge konzentriert. Eine Ablagerung des komplexgebundenen β -Cyclodextrins erfolgte an der Innenwand der Zentrifugentrommel.

Schließlich wurde der so behandelte Rahm mit 70% Fettgehalt abgekühlt, eine Nacht lang im Kühlschrank gereift und gebuttert. Das Fett der durch diese Butterung gewonnenen Butter wurde einer Analyse der Sterole und freien Fettsäuren unterzogen. Die Ergebnisse des Entzugs dieser Verbindungen des Fettes sind ausgezeichnet, wie die in den nachstehenden Tabellen V und VI enthaltenen Ergebnisse zeigen.

Im Beispiel 37 werden 3 kg Milchrahm mit 38% Fettgehalt direkt mit 79,8 g β -Cyclodextrin versetzt (d. h. 7% ausgedrückt in bezug auf Fett oder 4,11% ausgedrückt in bezug auf die wäßrige Phase einschließlich des β -Cyclodextrins). Diese Zugabe erfolgt in den Rahm von 55°C.

Danach wird der Rahm auf 50°C im Reaktionsbehälter abgekühlt und bei 2000 U/min gerührt.

Nach 10minütigem Mischen bei 50°C wurde der Rahm bis auf eine Temperatur unter 10°C abgekühlt, indem er einen Rohrwärmeaustauscher durchlief.

Tabelle II

Beisp. Nr.	MGLA (kg)	Wasser (kg)	BCD- Lösung (kg)	BCD/MGLA in %	% BCD in wäß- riger Lösung	Temp. Emuls. (°C)	% vor Behand.	Cholesterin % nach Behandl.	% Re- duzie- rung	% vor Behandl.	Freie Fettsäuren % nach Behandl.	% Re- duzie- rung
16	1,5	1,5	0,150	10	9,09	60	0,302	0,006	98	0,36	0,20	44
17	1,5	1,5	0,150	10	9,09	70	0,304	0,040	87	0,26	0,14	46
18	1,5	1,5	0,150	10	9,09	75	0,293	0,262	11	0,29	0,27	7
19	1,5	1,5	0,120	8	7,41	58	0,304	0,000	100	0,26	0,12	54
20	1,5	1,5	0,120	8	7,41	63	0,304	0,025	92	0,26	0,13	50
21	1,5	1,5	0,105	7	6,54	50	0,258	0,004	98	0,19	0,08	58
22	1,5	1,5	0,105	7	6,54	54	0,258	0,003	99	0,19	0,10	47
23	1,5	1,5	0,105	7	6,54	60	0,304	0,063	79	0,26	0,15	42
24	1,5	1,5	0,105	7	6,54	70	0,304	0,119	61	0,26	0,18	31
25	1,5	1,5	0,090	6	5,66	45	0,258	0,060	77	0,19	0,09	53
26	1,5	1,5	0,090	6	5,66	50	0,303	0,013	96	0,24	0,12	50
27	1,5	1,5	0,075	5	4,76	40	0,258	0,079	69	0,19	0,08	58
28	1,5	1,5	0,075	5	4,76	45	0,333	0,080	76	0,37	0,24	35
29	1,5	1,5	0,075	5	4,76	70	0,279	0,244	13	0,24	0,20	17
30	1,5	1,5	0,060	4	3,85	35	0,258	0,117	55	0,19	0,08	58
31	1,5	1,5	0,045	3	2,91	35	0,258	0,164	37	0,19	0,14	26

Tabelle III

Beisp. Nr.	Ochsen- fett (kg)	Wasser (kg)	BCD- Lös. (kg)	BCD/Fett in %	% BCD in wäß- riger Lösung	Temp. Emuls. (°C)	% vor Behandl.	Cholesterin % nach Behandl.	% Re- duzie- rung	% vor Behandl.	Freie Fettsäuren % nach Behandl.	% Re- duzie- rung
32	1,5	1,5	0,075	5	4,76	45	0,108	0,030	72	0,09	0,05	44
33	1,5	1,5	0,105	7	6,54	55	0,108	0,018	83	0,09	0,03	67

Tabelle IV

Beisp. Nr.	Schmalz (kg)	Wasser (kg)	BCD- Lös. (kg)	BCD/Fett in %	% BCD in wäß- riger Lösung	Temp. Emuls. (°C)	% vor Behandl.	Cholesterin % nach Behandl.	% Re- duzie- rung	% vor Behandl.	Freie Fettsäuren % nach Behandl.	% Re- duzie- rung
34	1,5	1,5	0,075	5	4,76	45	0,106	0,036	66	0,06	0,04	33
35	1,5	1,5	0,105	7	6,54	55	0,106	0,026	75	0,06	0,03	50

Dieser behandelte Rahm wurde schließlich nach einer Nacht der Reifung im Kühlschrank gebuttert. Die Versuchsbedingungen sowie die Ergebnisse der Analyse der Sterole (Cholesterin) und der freien Fettsäuren des Fettes der durch diese Verbutterung gewonnenen Butter sind in den Tabellen V und VI enthalten.

Im Beispiel 38 wurden 3 kg Milchrahm mit einem Fettgehalt von 42,4 % direkt 63,5 g β -Cyclodextrin zugesetzt (nämlich 5 % ausgedrückt in Fett oder 3,54 % ausgedrückt in wäßriger Phase einschließlich des β -Cyclodextrins). Diese Zugabe erfolgt in den Rahm von 55°C.

Danach wird der Rahm im Reaktionsbehälter auf 45°C gekühlt und bei 2000 U/min gerührt.

Nach 10 Minuten langem Mischen bei 45°C wurde der Rahm bis auf eine Temperatur unter 10°C durch Passieren eines Rohrwärmeaustauschers abgekühlt.

Nach einer Nacht der Reifung im Kühlschrank und dem Verbuttern des Rahms wurden die Ergebnisse des Entzugs des Cholesterins und der freien Fettsäuren, die in der Tabelle VI enthalten sind, bei dem Fett der aus der Butterung hervorgegangenen Butter gewonnen. Die Versuchsbedingungen sind in der Tabelle V aufgeführt.

Beispiel 39

Dieses Beispiel veranschaulicht den Entzug des Cholesterins und der freien Fettsäuren aus dem wasserfreien Milchfett (MGLA), und zwar auf kontinuierliche Weise und mit einer Anlage, wie sie auf Figur 1 dargestellt ist.

Die Trennung der Fettphase und der wäßrigen Phase erfolgte in diesem Fall durch Zentrifugieren.

MGLA, das einen Fettgehalt über 99 % aufweist, wird dem Behälter 5, der durch Umlauf von heißem Wasser auf 40°C gehalten wird, mit einem Durchsatz von 1500 kg pro Stunde zugeführt.

Tabelle V

Beisp. Nr.	Rahm (kg)	% Fett des Rahms	(kg)	Zugesetztes BCD/Rahm in %	β -Cyclodextrin BCD/Fett in %	BCD/wäßrige Phase mit BCD in %	Temperatur des Gemischs (°C)
36	3,0	50	0,105	3,5	7	6,54	50
37	3,0	38	0,0798	2,67	7	4,11	50
38	3,0	42,4	0,0635	2,12	5	3,54	45

Tabelle VI

Beisp. Nr.	% vor Beh.	Cholesterin		% vor Beh.	Fettsäuren	
		% nach Beh.	% Reduzierung		% nach Beh.	% Reduzierung
36	0,288	0,009	97	0,35	0,10	71
37	0,290	0,008	97	0,25	0,04	84
38	0,300	0,023	92	0,24	0,11	54

Parallel dazu wird die β -Cyclodextrinlösung kontinuierlich und unter Rühren im Auflösungsbehälter 3 hergestellt. Das Wasser wird diesem Behälter kontinuierlich in einem Durchsatz von 1500 kg pro Stunde mit Hilfe einer Pumpe zugeführt, die von einem Massendurchflussmesser gesteuert wird. Das pulverförmige β -Cyclodextrin wird kontinuierlich durch einen Pulververteiler in diesen Behälter 3 gegeben, wobei der Mengendurchsatz auf 105 kg pro Stunde eingestellt wird. Die Auflösung des β -Cyclodextrins erfolgt bei 65°C während ungefähr 6 Minuten.

Eine Öl-in-Wasser-Emulsion des MGLA (wasserfreies Milchfett) und der wäßrigen β -Cyclodextrinlösung wird nun kontinuierlich und unter Rühren im Emulsionsbehälter 4 hergestellt. Zu diesem Zweck wird das MGLA von 40°C kontinuierlich mit einem Durchsatz von 1500 kg pro Stunde in den Behälter 4 eingebracht, und die wäßrige β -Cyclodextrinlösung von 65°C wird in einer Menge von 1605 kg pro Stunde in den gleichen Behälter gegeben, wobei die Durchsätze mit Hilfe von Pumpen geregelt werden, die durch Massendurchflussmesser gesteuert werden. Die Emulsion entsteht durch Rühren bei einer Temperatur von 55°C, und die durchschnittliche Verweilzeit im Behälter beträgt ungefähr 3 Minuten.

Die Emulsion wird mit einer positiven Pumpe in den Emulsionsbehälter 4 gepumpt, deren Leistung auf die Summe der Durchsätze von MGLA und wäßriger β -Cyclodextrinlösung eingestellt ist, und die Emulsion passiert einen ersten Plattenwärmeaustauscher, wo sie von 55°C auf eine Temperatur von unter 30°C abgekühlt wird. Diese Abkühlung dient dazu, die Komplexe zu stabilisieren, indem sie sie weiter unlöslich macht. Die Emulsion durchfließt dann einen zweiten Plattenwärmeaustauscher, wo sie auf 42°C erwärmt wird, d. h. auf eine Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkt des Fettes und der Herstellungstemperatur der Emulsion liegt. Die ungefähr 50 % Fett enthaltende Emulsion wird dann in einem ersten Zentrifugalkonzentrator destabilisiert, der die Lipidphase auf etwa 80 % konzentriert. Die praktisch kein Fett enthaltende wäßrige Phase wird nicht rückgeführt. Die unlösliche Phase, d. h. die gebildeten Komplexe setzen sich in der Trommel der Maschine ab, und diese Ablagerung wird in regelmäßigen Abständen durch die Trommelöffnung ausgetragen.

Die ungefähr 80 % Fett enthaltende Lipidphase wird zu einer ersten Reinigungszentrifuge gepumpt, wo sie auf etwa 99,2 % konzentriert wird. Ein neuerlicher, geringerer Niederschlag der unlöslichen Phase bildet sich in der Trommel dieser zweiten Zentrifuge. Diese Ablagerung wird ebenfalls in regelmäßigen Abständen durch die Trommelöffnung ausgetragen. Die aufgefangene wäßrige Phase enthält ungefähr 30 % Fett, und diese Phase kann auf etwa 75 % Fett in einer zweiten Konzentrationszentrifuge konzentriert werden, um vor der ersten Zentrifuge rückgeführt zu werden.

Die Fettphase wird schließlich durch Behandlung im Vakuumverdampfer 11 auf 99,9 % Fettgehalt konzentriert. Dieser Vorgang erfolgt bei 75°C unter einem Vakuum von ± 20 Torr und ergibt ein MGLA mit reduziertem Gehalt an Cholesterin und freien Fettsäuren, weil die Reduzierungsrate des Cholesterins unter diesen Bedingungen mehr als 85 % erreicht.

Beispiel 40

Dieses Beispiel ist mit dem vorhergehenden identisch, abgesehen von der Tatsache, daß die Trennung der wäßrigen Phase und der Lipidphase nun durch Butterung mit anschließender Zentrifugalreinigung erfolgt.

Nach Verlassen des Behälters Nr. 4 wird die Emulsion einem Wärmeaustauscher zugeführt, wo sie abgekühlt wird, dann wird die kalte Emulsion in einem Behälter zur physikalischen Reifung weitergeleitet, wo sie 12 Stunden lang bei einer Temperatur unter 10°C verweilt.

Nach dieser physikalischen Reifung, deren Ziel die Kristallisation des Fettes und die Stabilisierung der Komplexe ist, wird die kalte Emulsion dem Butterfaß zugeführt, das im vorliegenden Fall ein klassischer Molkereibutterfertiger (diskontinuierlicher Butterfertiger) ist. Die Emulsion wird bei einer Temperatur von 10°C gebuttert. Das erzielte Butterkorn wird dann gewaschen und geknetet. Die Butter wird vor ihrer Weiterbehandlung kalt gelagert. Die aus dieser Butterung hervorgegangene wäßrige Phase ist fettarm.

Die „Butter“, die ungefähr 80% Fett enthält, wird dann geschmolzen und in einem Gitterschmelzkessel erwärmt, und die Temperatur der Butter wird bei etwa 45°C stabilisiert.

Die geschmolzene Butter, die 70 bis 80% Milchfett enthält, wird dann zu einer ersten Reinigungszentrifuge gepumpt, wo die Lipidphase auf etwa 99,2% Fett konzentriert wird. Ein Niederschlag der unlöslichen Phase entsteht in der Zentrifugentrommel und wird in regelmäßigen Abständen aus der Trommelöffnung ausgetragen. Die aufgefangene wäßrige Phase enthält ungefähr 30% Fett und kann in einem Zentrifugenkonzentrator auf etwa 75% Fett konzentriert werden, um vor dem ersten Reiniger rezykliert zu werden.

Die Lipidphase kann dann unter Vakuum unter den gleichen Bedingungen wie im vorangegangenen Beispiel verdampft werden, um ein MGLA von 99,9% Fett mit reduziertem Gehalt an Cholesterin und freien Fettsäuren zu gewinnen. Der Prozentsatz der Cholesterinreduzierung beträgt unter diesen Bedingungen mehr als 85%.

Beispiel 41

In diesem Beispiel wird ein kontinuierlicher Arbeitsgang ausgehend von Rahm mit 40% Fettgehalt beschrieben, wobei die Trennung der Phasen durch Zentrifugenreinigung erfolgt.

Der kalte, zu behandelnde Rahm wird zunächst in einem Plattenwärmeaustauscher auf 65°C erhitzt und wird dann der Verarbeitungslinie über einen Pufferbehälter zugeführt.

Die Auflösung des β -Cyclodextrins in der wäßrigen Phase des warmen Rahms erfolgt kontinuierlich und unter Rühren im Auflösungsbehälter 3.

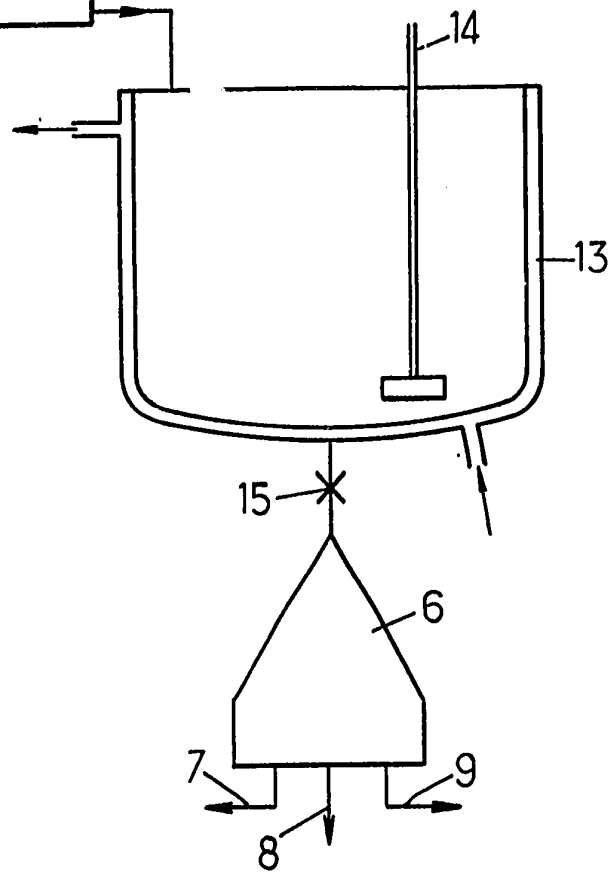
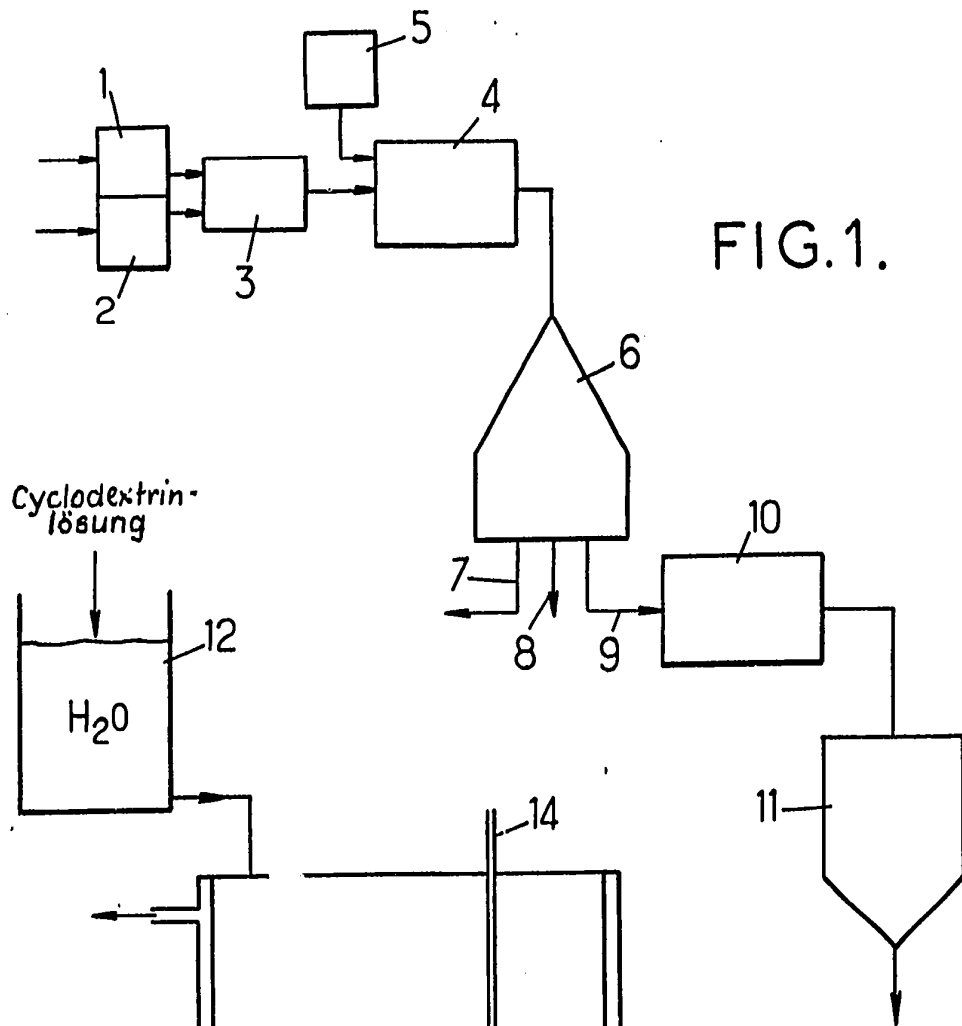
Der Rahm wird kontinuierlich in diesen Behälter mit einem Durchsatz von etwa 3000 kg/Stunde mit einer Pumpe eingebracht, die durch einen Massendurchflußmesser gesteuert wird. Das pulverförmige β -Cyclodextrin wird kontinuierlich mit Hilfe eines Pulververteilers in den gleichen Behälter gegeben, wobei die Menge auf 64 kg/Stunde eingestellt wird. Die Auflösung des β -Cyclodextrins erfolgt bei 65°C etwa 3 Minuten lang.

Der β -Cyclodextrin enthaltende Rahm wird dann in einem Plattenwärmeaustauscher auf 55°C gekühlt und wird dann kontinuierlich durch eine Pumpe, die von einem Massendurchflußmesser gesteuert wird, dem Emulsionsbehälter zugeführt, wo sie ungefähr 3 Minuten lang unter Rühren verbleibt. Dank dieser Temperatur-, Zeit- und Rührbedingungen können sich die β -Cyclodextrinkomplexe bilden.

Der emulgierte Rahm wird dann mit Hilfe einer positiven Pumpe, deren Leistung auf die Förderleistung der Speisepumpe des Emulsionsbehälters eingestellt ist, vom Emulsionsbehälter 4 abgepumpt. Der Rahm durchläuft einen ersten Plattenwärmeaustauscher, wo er von 55°C auf eine Temperatur unter 30°C abgekühlt wird, dann passiert er einen zweiten Plattenwärmeaustauscher, wo er auf 55°C wiedererwärmt wird. Der emulgierte Rahm, der ungefähr 40% Milchfett enthält, wird einem ersten Zentrifugalkonzentrator zugeführt, der die Lipidphase auf etwa 80% konzentriert. Die wäßrige Phase oder Buttermilch wird am Wasseraustritt des Konzentrators aufgefangen und enthält sehr wenig Fett. Diese wäßrige Phase wird nicht in die Verarbeitungslinie zurückgeführt. Die unlösliche Phase, d.h. die Komplexe, bilden einen Niederschlag in der Zentrifugentrommel, der in regelmäßigen Abständen durch Öffnung der Trommel ausgetragen wird.

Die Lipidphase des Rahms, die ungefähr 80% Milchfett enthält, wurde im ersten Zentrifugalkonzentrator nicht destabilisiert und liegt noch immer in Form einer cremartigen Emulsion vor. Nun wird eine Umkehrung der Phasen realisiert, und die konzentrierte und invertierte Emulsion wird zu einer Reinigungszentrifuge gepumpt, wo sie auf ungefähr 99,2% konzentriert wird. Ein geringerer Niederschlag der unlöslichen Phase bildet sich in der Trommel und wird in regelmäßigen Abständen durch Öffnung derselben ausgetragen. Die aufgefangene wäßrige Phase oder Buttermilch, die ungefähr 30% Fett enthält, wird mit Hilfe eines zweiten Zentrifugenkonzentrators auf bis zu 75% Fettgehalt konzentriert und wird vor der ersten Zentrifuge rückgeführt.

Die Fettphase wird dann auf 99,9% Fett durch Behandlung in einem Vakuumverdampfer konzentriert, wobei dieser Vorgang unter den gleichen Bedingungen stattfindet wie in den vorhergehenden Beispielen. Man erhält somit ein wasserfreies Milchfett (MGLA) mit einem sehr geringen Gehalt an Cholesterin und freien Fettsäuren. Der Prozentsatz der Reduzierung des Cholesterins beträgt in diesem Fall mehr als 85%.



Cyclodextrin in Lösung FIG. 3.

