Untersuchungen zum Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse bei der Gewinnung pflanzlicher Öle

vorgelegt von Diplom-Ingenieurin Manuela Guderjan

von der Fakultät III -*Prozesswissenschaften*der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften -Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Friedrich Meuser
Berichter:	Prof. Dr. Dietrich Knorr
Berichter:	Prof. Dr. Michael Bockisch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. Juni 2006

Berlin 2006 D 83

Für Nico

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit an der TU Berlin und wurde von der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) finanziert. Sie ist Teil des Verbundprojekts "Lipide und Phytosterole in der Ernährung".

An dieser Stelle möchte ich bei allen bedanken, die zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben.

Als erstes möchte ich recht herzlich meinem Doktorvater, Herr Prof. Dietrich Knorr, für die Überlassung des Themas und das damit entgegengebrachte Vertrauen danken. Über die Möglichkeit der Präsentation meiner Ergebnisse auf nationalen und internationalen Kongressen und Tagungen sowie die Veröffentlichung in internationalen Journalen habe ich sehr geschätzt. Ich danke Herrn Prof. Michael Bockisch für die sofortige Bereitschaft, das zweite Gutachten meiner Arbeit zu übernehmen.

Den Firmen Pioneer Hi-Bred Nordeuropa GmbH, Cerestar Deutschland, Teutoburger Ölmühle, PPM Magdeburg, Instituto de la Grasa sowie Westfalia Separator GmbH danke ich für die Bereitstellung des Probenmaterials.

Herrn Prof. Friedrich Meuser und seinen Mitarbeitern vom Institut für Getreidetechnologie der TU Berlin danke ich für das stetige Interesse an meiner Arbeit sowie der Unterstützung bei der Trockenvermahlung.

Viele Ergebnisse meiner Arbeit wurden erst durch die Zusammenarbeit mit meinen DFG-Kooperationspartnern möglich. Mein Dank gilt dabei vor allem Nils Hinrichsen und André Müller von der Universität Hamburg für die chemischen Analysen sowie die geduldige Beantwortung meiner analytischen Anfragen, Jana Kraft und Katrin Kuhnt von der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Durchführung der Rancimatanalysen, Dr. Christian Johannes von der Ludwig-Maximilians-Universität München für die Bestimmung der Oxyphytosterole sowie Aymee Michel de Arevalo und Pablo Zacchi von der Technischen Universität Hamburg-Harburg für die überkritischen CO₂ Extraktionen.

Meinen Kollegen vom Fachgebiet für Lebensmittelbiotechnologie und -prozesstechnik danke ich für ihre stetige Hilfsbereitschaft, den wissenschaftlichen Austausch und das sehr gute Arbeitsklima. Besonders Frau Irene Hemmerich möchte ich für ihre Ausdauer und Geduld bei den HPLC-Analysen danken.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern und Freunden für ihren Rückhalt und ihre uneingeschränkte Unterstützung sowohl während des Studiums als auch während meiner Promotion aufs Allerherzlichste bedanken.

Von ganzem Herzen danke ich Nico für seine unendliche Geduld, Zuversicht und Liebe, die mich stets motiviert und unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Ab	bildungsverzeichnis	IV
Та	bellenverzeichnis	VIII
Eir	nheiten und Abkürzungen	X
1.	EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	1
2.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
	2.1 Bedeutung pflanzlicher Öle für die menschliche Ernährung	3
	2.2 Konventionelle Ölgewinnungsmethoden	6
	2.2.1 Pressung	7
	2.2.2 Extraktion mit organischen Lösungsmitteln	8
	2.2.3 Zentrifugation / Dekantieren	10
	2.3 Überkritische CO ₂ Extraktion	12
	2.4 Gewinnung von Maiskeimöl	14
	2.4.1 Trockenvermahlung von Mais	15
	2.4.2 Nassvermahlung von Mais	17
2.5	ö Gewinnung von Rapsöl	19
2.6	Gewinnung von Olivenöl	21
2.7	' Elektrische Hochspannungsimpulse	24
	2.7.1 Einfluss pulsierender elektrischer Felder auf Zellmembranen	24
	2.7.2 Messung der PermeaBilisierung mittels Impedanzmessung	27
	2.7.3 Aufbau und Arbeitsweise einer Hochspannungsimpulsanlage	29
	2.7.4 Einflussparameter der Hochspannungsimpulsbehandlung	30
	2.7.4.1 Prozessparameter	30
	2.7.4.2 Produktparameter	33
	2.7.3 Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse in der	
	Lebensmitteltechnologie	33
3.	MATERIAL UND METHODEN	36
3.1	Hochspannungsimpulshandlung	37
	3.1.1 Hochspannungsimpulsanlage	38
	3.1.2 Impedanzmessung	38
3.2	? Rohstoffe	39
	3.2.1 Mais	39
	3.2.2 Raps	40
	3.2.3 Oliven	40

3.3	Ölgewinnung	41
	3.3.1 Hexanextraktion	. 41
	3.3.2 Soxhlet-Extraktion	42
	3.3.3 Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid (SCF-Extraktion)	. 42
	3.3.4 Pressung	. 43
	3.3.5 Zentrifugation	. 43
3.4	Analysemethoden	43
	3.4.1 Bestimmung des Gehalts an freiem Fett	43
	3.4.2 Feuchtebestimmung	. 44
	3.4.3 Bestimmung des Gehalts an Phytosterolen	. 44
	3.4.3.1 Methode nach Liebermann-Burchard	. 44
	3.4.3.2 Bestimmung über GC-FID	45
	3.4.4 Analyse der Oxyphytosterole	46
	3.4.5 Bestimmung des Gehalts an Tocopherolen	46
	3.4.6 Bestimmung des Gehalts an Polyphenolen	. 47
	3.4.6.1 Spektrophotometrische Bestimmung des Polyphenolgehalts	. 47
	3.4.6.2 Bestimmung des Polyphenolgehalts über HPLC-Analyse	. 47
	3.4.7 Bestimmung der antioxidativen Aktivität	. 48
	3.4.8 Analyse der Fettkennzahlen	. 48
	3.4.8.1 lodzahl	. 48
	3.4.8.2 Verseifungszahl	. 48
	3.4.8.3 Säurezahl	. 48
	3.4.8.4 Peroxidzahl	. 49
	3.4.8.5 Rancimattest	. 49
	3.4.9 Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung	. 49
	3.4.10 Bestimmung der Farbe	. 49
	3.4.11 Bestimmung des Chlorophyllgehalts	. 50
	3.4.12 Bestimmung des Carotingehalts	. 50
4. I	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	. 51
4.1	Charakterisierung der Zellpermeabilisierung durch Impedanzmessung	51
4.2	Steigerung der Ölausbeute durch elektrische Hochspannungsimpulse	58
	4.2.1 Mais	. 59
	4.2.2 Raps	. 62
	4.2.3 Oliven	65
4.3	Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf den Gehalt funktioneller	
	Zellinhaltsstoffe im Öl	67

4.3.1 Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf Phytosterolgehalt und	
Phytosterolzusammensetzung	67
4.3.1.1 Mais	68
4.3.1.2 Raps	71
4.3.1.3 Oliven	75
4.3.2 Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf den Gehalt an	
Antioxidantien	76
4.3.2.1 Maiskeimöl	76
4.3.2.2 Rapsöl	79
4.3.2.3 Oliven	84
4.3.3 Einfluss von HSI auf den Gehalt farbgebender Pigmente	88
4.3.3.1 Maiskeimöl	89
4.3.3.2 Rapsöl	91
4.3.3.3 Olivenöl	94
4.4 Einfluss elektrischer Hochspannnungsimpulse auf die Fettkennzahlen	96
4.4.1 Maiskeimöl	96
4.4.2 Rapsöl	98
4.4.3 Olivenöl	101
4.5 Entwicklung eines Produktionsschemas für die Gewinnung von	
Maiskeimöl unter Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse	102
4.6 Entwicklung eines Produktionsschemas für die Gewinnung von	
Rapsöl unter Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse	104
4.7 Entwicklung eines Produktionsschemas für die Gewinnung von	
Olivenöl unter Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse	105
4.8 Berechnung der Wirtschaftlichkeit der Verfahren	106
4.8.1 Mais	106
4.8.2 Raps	108
4.8.3 Oliven	109
5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	112
5.1 Wirkung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Maiskeimlinge	112
5.2 Wirkung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Rapssaat	114
5.3 Wirkung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Oliven	116
6. LITERATURVERZEICHNIS	119
7. ANHANG	127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Schnitt durch eine Schneckenpresse mit perforiertem Presszylinder	7
Abbildung 2.2:	Schema einer Dekantierzentrifuge.	11
Abbildung 2.3:	Definition des überkritischen Bereiches eines reinen Fluids im p-T-Diagramm	12
Abbildung 2.4:	Prozessschema einer einstufigen Extraktion mit überkritischen Fluiden.	13
Abbildung 2.5:	Fließbild der Ölgewinnung aus trocken vermahlenen Mais- keimlingen.	16
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung der Nassvermahlung sowie anschließende Ölgewinnung aus Mais.	18
Abbildung 2.7:	Verfahrensschritte bei der Rapsölgewinnung in zentralen und dezentralen Ölmühlen.	20
Abbildung 2.8:	Fließschema der Olivenölherstellung	22
Abbildung 2.9:	Wirkung des elektrischen Feldes auf eine Zelle in elektrisch leitender Flüssigkeit in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke	26
Abbildung 2.20:	Umwandlung lipophiler Poren in hydrophile Poren durch pulsierende elektrische Felder.	27
Abbildung 2.11:	Grafische Darstellung der elektrophysikalischen Eigenschaften von intakten, partiell und maximal zerstörten Pflanzenzellen	29
Abbildung 2.12:	Aufbau einer Hochspannungsimpulsanlage (a) zur Erzeugung exponentiell verlaufender Pulse (b).	30
Abbildung 3.1:	Vorbehandlung von Mais, Raps und Oliven für die Behandlung mit elektrischen Impulsen sowie der anschließenden Ölgewinnung	36
Abbildung 3.2:	Schematischer Aufbau der Trockenvermahlung von Mais mit den Hauptschritten Vorbereitung, Schälung, Vermahlung sowie Reinigung und Darstellung der erhaltenen Endprodukte Keimlinge, Schale und Endosperm.	ı 39
Abbildung 3.3:	Unterschiede in Aussehen und Größe der eingesetzten Oliven aus Sevilla und Ubeda	41
Abbildung 3.4:	Schematische Darstellung der Anlage zur Extraktion mit überkritische Kohlendioxid.	m 42
Abbildung 4.1a:	Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz bei nass vermahlenen Maiskeimlingen, industriell gewonnen.	52
Abbildung 4.1b:	Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz bei trocken vermahlenen Maiskeimlingen	52

Abbildung 4.2:	Zellaufschlussgrad trocken und nass vermahlener Maiskeimlinge bei steigendem spezifischen Energieeintrag.	53
Abbildung 4.3:	Verlauf des Volumenanteils intakter Zellen während des Quellprozesses von Maiskeimlingen bei unterschiedlichen Quellwassertemperaturen.	53
Abbildung 4.4a:	Frequenzabhängige Leitfähigkeit von geschälter Rapssaat	55
Abbildung 4.4b:	Frequenzabhängige Leitfähigkeit von ungeschälter Rapssaat	55
Abbildung 4.5:	Zellaufschlussgrad geschälter und ungeschälter Rapssaat in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags	56
Abbildung 4.6a:	Frequenzabhängige Leitfähigkeit nach der Bepulsung von Olivenmaische in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags	57
Abbildung 4.6b:	Frequenzabhängige Leitfähigkeit nach der Bepulsung ganzer Oliven in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrag	57
Abbildung 4.7:	Zellaufschlussgrad von Olivenmaische und ganzen Oliven in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags	58
Abbildung 4.8:	Modell eines Ölkörpers	58
Abbildung 4.9:	Ölausbeute nach Hexanextraktion trocken vermahlener Keimlinge nach reversibler und irreversibler Permeabilisierung und unterschiedlichen Trocknungsbedingungen.	59
Abbildung 4.10:	Ölausbeute hexanextrahierter und nass vermahlener Maiskeimlinge nach unterschiedlichen Quellwassertemperaturen und elektrischen Feldstärken.	60
Abbildung 4.11a:	Gesamtölausbeute unterschiedlich gewonnener Öle aus nass vermahlenen, unbehandelten Maiskeimlingen, gequollen bei 30 ℃ und 50 ℃.	l 61
Abbildung 4.11b:	Gesamtölausbeute unterschiedlich gewonnener Öle aus nass vermahlenen, behandelten Maiskeimlingen bei E=3 kV/cm und n=120 Pulsen, gequollen bei 30 ℃ und 50 ℃.	61
Abbildung 4.12:	Mikroskopische Aufnahme einer Rapskernzelle mit Zellwand (CW), Proteinen (P), Zellkern (N) und Öltropfen (L) bei einer Vergrößerung von 2600 x	63
Abbildung 4.13:	Ölausbeuten nach Soxhlet- Extraktion von unbehandelter und mit E=7 kV/cm permeabilisierter geschälter und ungeschälter Rapssaat.	63
Abbildung 4.14a:	Ölausbeuten geschälter Rapssaat nach unterschiedlicher HSI- Permeabilisierung sowie Gewinnung über Hexanextraktion, Pressung und SCF-Extraktion.	64
Abbildung 4.14b:	Ölausbeuten ungeschälter Rapssaat nach unterschiedlicher HSI- Permeabilisierung sowie Gewinnung über Hexanextraktion, Pressung und SCF-Extraktion.	64

Abbildung 4.15:	Ölausbeute grüner Oliven bei unterschiedlicher Malaxionszeit und Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen
Abbildung 4.16:	Ölausbeute blauer Oliven bei unterschiedlicher Malaxionszeit und Permeabilisierung durch elektrische Hochspannungsimpulse
Abbildung 4.17:	Phytosterolzusammensetzung trocken vermahlener Maiskeimlinge nach reversibler HSI-Behandlung
Abbildung 4.18:	Phytosterolzusammensetzung 4. nach GC-FID von geschälter und ungeschälter Rapssaat b tion.ei unter-schiedlichen Permeabilisierungen nach überkritischer CO ₂ -Extrak
Abbildung 4.19:	GC/MS Chromatogramme von permeabilisierter (E=7,0 kV/cm, n=120) und mit Hexan extrahierter Rapssaat (mit Insert des Chromatogramms von β -Sitosterol) (A.) sowie des Internen Standards (B1) und des Chromatogramms der Probe im single-ion-modus (B2)
Abbildung 4.20a:	Phytosterolzusammensetzung in Olivenöl, gewonnen aus grünen, unreifen Oliven
Abbildung 4.20b:	Phytosterolzusammensetzung in Olivenöl, gewonnen aus blaue, reifen Oliven
Abbildung 4.21:	Antioxidative Aktivität von Maiskeimöl, gewonnen aus HSI- behandelten nass vermahlenen und gepressten Maiskeimlingen7
Abbildung 4.22:	Gesamtpolyphenolgehalt gepresster und unterschiedlich permeabilisierter Maiskeimlige
Abbildung 4.23a:	Gesamtpolyphenolgehalt unterschiedlich gewonnener Öle aus geschälter Rapssaat vor und nach einer HSI-Behandlung
Abbildung 4.23b:	Gesamtpolyphenolgehalt unterschiedlich gewonnener Öle aus ungeschälter Rapssaat vor und nach einer HSI-Behandlung
Abbildung 4.24a:	α-Tocopherolgehalt hexanextrahierter Öle aus geschälter und ungeschälter Rapssaat mit und ohne HSI-Behandlung
Abbildung 4.24b	γ-Tocopherolgehalt hexanextrahierter Öle aus geschälter und ungeschälter Rapssaat mit und ohne HSI-Behandlung
Abbildung 4.25:	γ-Tocopherolgehalt in Ölen, gewonnen über SCF-Extraktion aus geschälter und ungeschälter Rapssaat mit und ohne HSI- Behandlung83
Abbildung 4.26:	Abnahme der antioxidativen Aktivität bei längerer Malaxionszeit von blauen Oliven, permeabilisiert mit E=2,5 kV/cm und n=120 Pulsen 8
Abbildung 4.27a	Polyphenolgehalt in Olivenöl aus grünen, unreife Oliven bei unterschiedlicher Malaxionszeit und HSI-Behandlung
Abbildung 4.27b	Polyphenolgehalt in Olivenöl aus blauen, reifen Oliven bei unterschiedlicher Malaxionszeit und HSI-Behandlung

Abbildung 4.28:	Farbe nach dem Hunter-System in L*-, a*- und b*-Koordinaten von Öl aus nass vermahlenen Maiskeimlingen, gequollen bei 50 °C und durch Hexanextraktion gewonnen
Abbildung 4.29:	Farbe nach dem Hunter-System in L*-, a*- und b*-Koordinaten von Rapsöl aus geschälter und permeailisierter Rapssaat nach Hexanextraktion
Abbildung 4.30a:	Farbe nach dem Hunter-System in L*-, a*- und b*-Koordinaten in Olivenöl aus grünen, unreifen Oliven nach unterschiedlicher Permeabilisierung und einer Malaxionszeit von 90 min
Abbildung 4.30:	Farbe nach dem Hunter-System in L*-, a*- und b*-Koordinaten in Olivenöl aus blauen, reifen Oliven nach unterschiedlicher Permeabilisierung und einer Malaxionszeit von 90 min
Abbildung 4.31:	Integration einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen bei der Herstellung von Maiskeimöl aus nass vermahlenen Maiskeimlingen
Abbildung 4.32:	Integration einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungs- impulsen bei der Rapsölgewinnung104
Abbildung 4.33:	Integration einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungs- impulsen bei der Olivenölgewinnung

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Gehalt an Sterolen, Tocopherlen und Polyphenolen sowie Fettsäurezusammensetzung von Mais-, Rapa- und Olivenöl	5
Tabelle 2.2:	Kennwerte von Feststoff, Prozesswasser und Olivenöl, gewonnen im 2- Phasen- und 3-Phasen-Dekanter	23
Tabelle 3.1:	Spezifischer Energieeintrag und Temperaturerhöhung im Produkt der verwendeten Rohstoffe Maiskeimlinge, Rapssaat und Oliven bei der Behandlung mit elektrisch gepulsten Feldern in Abhängigkeit von elektrischer Feldstärke und Pulsanzahl	37
Tabelle 4.1:	Ölgehalte der getrockneten Oliventrester nach der Zentrifugation und unterschiedlicher HSI-Behandlung grüner und blauer Oliven	67
Tabelle 4.2:	Phytosterolgehalt und Ölausbeute von durch Trocken- bzw. Nassvermahlung gewonnenen Maiskornschalen nach irreversibler Permeabilisierung	70
Tabelle 4.3:	Phytosterolgehalt geschälter und permeabilisierter Rapssaat ermittelt nach erster und zweiter Pressung	71
Tabelle 4.4:	γ-Tocopherolgehalt in Maiskeimöl aus nass vermahlenen Maiskeimlingen nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Ölgewinnung	78
Tabelle 4.5:	Antioxidative Aktivität von geschälter und ungeschälter Rapssaat nach unterschiedlicher Permeabilisierung und Ölgewinnung	79
Tabelle 4.6:	Konzentration an Sinapinsäure in Rapsöl aus behandelter bzw. unbehandelter Rapssaat nach Pressung oder überkritischer CO ₂ Extraktion ermittelt über HPLC-Analyse	81
Tabelle 4.7:	Antioxidative Aktivität grüner und blauer Oliven nach unterschiedlicher Malaxionszeit und HSI-Behandlung	84
Tabelle 4.8:	$\alpha\text{-}Tocopherolgehalt$ Ölen aus grünen und blauen Oliven nach unterschiedlich langer Malaxionszeit und unterschiedlicher HSI-Behandlung.	88
Tabelle 4.9:	Chlorophyll-a- und Carotingehalt von Maiskeimlingen gewonnen aus nass vermahlenen, gepressten bzw. hexanextrahierten Maiskeimlingen	91
Tabelle 4.10:	Chlorophyll-a-Gehalt in Rapsölen aus geschälter und ungeschälter Saat nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und unterschiedlicher Ölgewinnung	93
Tabelle 4.11:	Chlorophyll-a- und Carotingehalt in Olivenölen aus reifen, blauen und unreifen, grünen Oliven nach unterschiedlicher HSI-Behandlung	95
Tabelle 4.12:	Fettkennzahlen in Maiskeimölen aus nass vermahlenen Maiskeimlingen bei einer Quellwassertemperatur von 50 °C nach unterschiedlicher HSI- Behandlung und unterschiedlicher Ölgewinnung	97
Tabelle 4.13:	Fettkennzahlen von Ölen aus geschälter und ungeschälter Rapssaat	

	nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und unterschiedlicher Ölgewinnung	99
Tabelle 4.14:	Fettsäurezusammensetzung in gepressten Ölen aus geschälter Rapssaat nach unterschiedlicher HSI-Behandlung im Vergleich zu theoretischen Werten	100
Tabelle 4.15:	Fettkennzahlen in Olivenöl aus reifen und unreifen Oliven nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Malaxionszeit	101
Tabelle 4.16:	Kosten-Nutzen-Analyse für die Gewinnung von Maiskeimöl aus nass vermahlenen Keimlingen durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse.	107
Tabelle 4.17:	Kosten-Nutzen-Analyse für die Gewinnung von Rapsöl aus geschälter und ungeschälter Saat durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse	109
Tabelle 4.18:	Kosten-Nutzen-Analyse für die Gewinnung von Olivenöl durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse	110

Verzeichnis der verwendeten Einheiten und Abkürzungen

Einheiten

C	Grad Celsius = T [K] = 273,16 [K] T: thermodynamische Temperatur
g	Erdbeschleunigung [9,81 m s ⁻²]
L	Liter [10 ⁻³ m ³]
Ω	Widerstand (R) = Ohm = 1 kg m ² /(A ² s ²) = 1 V/A

Alle übrigen verwendeten Einheiten entsprechen dem Systéme International d'Unités (SI).

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AOCS	American Oil Chemists Society
С	Kapazität der Kondensatoren [F]
Cp	spezifische Wärmekapazität $[kJ/(kg \cdot K)]$
CO ₂	Kohlendioxid
d	Abstand der Elektroden [m]
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettforschung
DIN	Deutsches Institut für Normung
E	Elektrische Feldstärke [kV/cm]
E _{Probe}	Anfangsmasse der Maiskeimlinge [g]
E _k	kritische Feldstärke [kV/cm]
EUR	Euro
f	Pulsfrequenz [Hz]
Φ _M	Transmembranpotential [V]
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
Gew%	Gewichtsprozent
HDL	high-density lipoprotein
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HSI	Hochspannungsimpulse
L	Induktivität des Entladekreises
LDL	low-density lipoprotein
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz
m	Masse der Probe in der Küvette [g]
m _{tr}	Masse der trockenen Probe [g]
m ₁	Gewicht des Extraktionskolbens mit Öl [g]
m ₂	Gewicht des leeren Extraktionskolbens [g]
m _E	Einwaage an Extraktionsgut [g]
m _{öL}	Oleinwaage zur Extinktionsmessung [g]
Q_0	Elektrische Energie, gespeichert in den Kondensatoren [kJ]
p-T-Diagramm	Temperatur-Druck -Diagramm
R _{charge}	Widerstand des Ladekreises [Ω]
R _{conn}	Widerstand der Zuleitungen zur Behandlungszelle [Ω]
R _{TC}	Widerstand der Behandlungszelle [Ω]
rpm	rounds per minute
σ_{h}^{I}	Leitfähigkeit Kontrollprobe bei hoher Frequenz
$\sigma_{h real,}^{s}$	Leitfähigkeit Probe bei hoher Frequenz
σ _{l real} , ^s	Leitfähigkeit Probe bei niedriger Frequenz
σ_{l}^{i}	Leitfähigkeit Kontrollprobe bei niedriger Frequenz

SCF-Extraktion	Super Fluid Extraction
ΔΤ	Temperaturdifferenz [K]
Tab.	Tabelle
U ₀	Ladespannung der Kondensatoren [kV]
V	Volumen der Behandlungszelle [cm ³]
W _{spez}	spezifischer Energieeintrag [kJ/kg]
W _{Puls}	Energieeintrag je Puls [kJ/kg]
Z _p	Zellaufschlussgrad einer permeabilisierten Probe

1. Einleitung und Zielstellung

Neue Herausforderungen und Ansprüche bei der Gewinnung und Verarbeitung von Lebensmitteln treiben die Suche nach innovativen, technologischen Lösungen voran. In den letzten Jahrzehnten wurden eine Vielzahl neuartiger Verfahren, vor allem für die Konservierung und schonende Gewinnung sensibler Zellinhaltsstoffe, entwickelt. Zu den wichtigsten Verfahren im Lebensmittelbereich zählen dabei die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse, die Anwendung von hydrostatischem Hochdruck, die Anwendung von gepulstem Licht, Ionenstrahlung, Ultraschall sowie die Anwendung der Mikrowellenstrahlung. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Einsatzmöglichkeiten elektrischer Hochspannungsimpulse zur Vorbehandlung und erleichterten Gewinnung von Zellinhaltsstoffen am Beispiel von Maiskeimlingen, Rapssaat und Oliven untersucht.

Die elektrische Hochspannungsimpulsbehandlung (HSI-Behandlung) ist ein nichtthermisches Verfahren, bei dem die Probe kurzzeitig (µs - ms) hohen elektrischen Feldstärken (E=1-20 kV/cm) in einer Behandlungszelle zwischen zwei Elektroden ausgesetzt wird. Während dieser Behandlung kommt es zu einer Permeabilisierung der Zellmembran, was schließlich eine temporäre oder permanente Porenbildung zur Folge hat. Der Einfluss von elektrischen Pulsen hoher elektrischer Feldstärke auf biologisches Material wurde erstmalig von Zimmermann et al. 1979 beschrieben und seitdem vor allem auf dem Gebiet der Biotechnologie und Biophysik weiter entwickelt. So führte das Phänomen der sogenannten Elektroporation, also der elektrisch induzierten Porenbildung, bereits in der Vergangenheit zur Weiterentwicklung von biomedizinischen Anwendungen, zu denen unter anderem die Zellfusion, der Gentransfer sowie der Eintrag von Proteinen in Zellmembranen zählt.

Das Interesse an der Porenbildung durch elektrische Hochspannungsimpulse hat für Anwendungen im Lebensmittelbereich in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Besonders die Möglichkeit der nicht-thermischen Inaktivierung von Mikroorganismen und der damit verbundene Erhalt sensorisch empfindlicher Komponenten, als Alternative zur herkömmlichen Heißsterilisation und Pasteurisation flüssiger Lebensmittel, ist dabei von Interesse. Einen weiteren Schwerpunkt stellt die Vorbehandlung pflanzlicher Materialien zum Gewebeaufschluss dar, um technologische Verfahrensschritte, wie Extraktion, Pressung oder Trocknung zu beeinflussen und zu verbessern. Der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse ist bereits intensiv auf wasserreiches Zellmaterial, wie auf Kartoffeln, Äpfel, Zuckerrüben und Karotten untersucht. So konnten z.B. Presseigenschaften verbessert und damit Saftausbeuten sowie auch der Gehalt funktioneller Zellinhaltsstoffe erhöht werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der Eignung elektrischer Hochspannungsimpulse als Aufschlussverfahren für fettreiches Pflanzenmaterial zur schonenden Gewinnung pflanzlicher Öle mit erhöhten ernährungsphysiologischen Werten. Für die Versuche werden Maiskeimlinge unterschiedlicher Vermahlung, geschälte und ungeschälte Rapssaat sowie reife und unreife Oliven eingesetzt. Zunächst werden die elektrophysikalischen Eigenschaften der Proben nach einer HSI-Behandlung anhand der Impedanzmessmethode analysiert und die Verfahrens- und Produktparamter für eine irreversible Permeabilisierung definiert. Anschließend wird der Einfluss unterschiedlicher HSI-Parameter auf die Ölausbeute und den Gehalt an funktionellen Zellinhaltsstoffen sowie den allgemeinen Qualitätsparametern im Öl untersucht. Zusätzlich zu einer schonenden Lösungsmittelextraktion bei Raumtemperatur erfolgt die Gewinnung von Maiskeim- und Rapsöl auch über Pressung und überkritische CO₂- Extraktion. Die Olivenöle werden durch Zentrifugation gewonnen. Die erhaltenen Öle werden anhand ihrer Eigenschaften miteinander verglichen und der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse bewertet.

Eine weitere Teilaufgabe der Arbeit besteht in der Integration der HSI-Behandlung in den Prozess der Ölgewinnung und der Ermittlung des möglichen Zusatznutzens gegenüber der kommerziellen Ölgewinnung.

Insgesamt leistet diese Arbeit einen Beitrag zur Bewertung des Einflusses elektrischer Hochspannungsimpulse auf fettreiches Pflanzenmaterial sowie die mögliche Integration des Verfahrens in den bestehenden Produktionsablauf. Sie schließt die noch bestehende Forschungslücke auf diesem Gebiet und zeigt Möglichkeiten einer kommerziellen Nutzung der HSI-Technologie außerhalb der Inaktivierung flüssiger Lebensmittel auf.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Bedeutung pflanzlicher Öle für die menschliche Ernährung

Pflanzliche Öle und Fette gehören zu den Grundbausteinen einer ausgewogenen und gesunden Ernährung. Besonders die cholesterinsenkende Wirkung der enthaltenen Phytosterole sowie vorhandene wichtige Antioxidantien machen pflanzliche Öle und Fette zu einem wesentlichen Bestandteil der menschlichen Ernährung. Aktuelle Ernährungsstudien legen einen hohen Wert auf der Vorbeugung chronischer Krankheiten, wie Herzinfarkt, Übergewicht und Diabetes. Die Konsumierung pflanzlicher Fette wird darin ausdrücklich empfohlen.

Die derzeit wichtigsten Olpflanzen in Europa sind Mais, Raps und Oliven mit einer Ernteerzeugung in 2004 von 54,72 Mio. t, 15,21 Mio. t bzw. 12,07 Mio. t. In Deutschland jedoch kommt dem Raps mit einer Ernteerzeugung in 2004 von 5,28 Mio. t die größte Bedeutung zu. Im Jahre 2002 wurden in Deutschland 12,5 kg pflanzliche Öle und Fette pro Kopf verbraucht. Dabei entfallen auf Raps 5,03 kg, auf Mais 0,22 kg sowie auf Oliven 0,68 kg (Eurostat, 2006). In den letzten Jahren haben vor allem die kaltgepressten Öle an Bedeutung gewonnen, da Verbraucher einen hohen Wert auf natürlich und schonend verarbeitete Produkte legen. Besonders der hohe Anteil natürlich vorkommender Antioxidantien machen diese Öle sehr beliebt.

Das wachsende Ernährungsbewusstsein in der Bevölkerung und ein gesteigertes Fitnessinteresse münden in einer Debatte um pros und contras von Fetten (Dunford, 2001). Dabei sind pflanzliche Fette und Öle neben ihrer Funktion als Energiespeicher eine Quelle für essentielle Fettsäuren sowie Trägersubstanz fettlöslicher Vitamine, Carotenoide, Tocopherole, Phytosterole und Geschmacksstoffe. Sie enthalten die essentiellen Fettsäuren Linolsäure und Linolensäure, die im Körper wichtige Funktionen beim Aufbau der Zellmembran erfüllen. Ausserdem senken sie den Blutzuckerspiegel und sind ein Ausgangsprodukt für die Bildung von Hormonen im Körper. Weiterhin leisten vor allem die enthaltenen Phytosterole und Antioxidantien, wie Tocopherole und Polyphenole, einen wichtigen Beitrag zur Vorbeugung kardiovaskulärer Krankheiten.

Phytosterole sind pflanzliche Sterole und ihre Molekülstruktur ist dem des Cholesterols nahezu identisch. Sie kommen in allen pflanzlichen Lebensmitteln vor, hauptsächlich in freier Form und verestert als Sterolgycoside. In der Natur gibt es über 40 verschiedene Phytosterole, von denen Sitosterol, Campesterol, Stigmasterol und Sitostanol die häufigsten Vertreter sind. Die höchsten Phytosterolkonzentrationen weisen pflanzliche Öle mit durchschnittlich 100-500 mg je 100 g Öl auf, Mais-, Raps-, Reiskleie- und Sesamöle können sogar bis zu 1,0-2,9 g Phytosterole je 100 g Öl enthalten. Getreide, Gemüse und Früchte besitzen einen deutlich geringeren Phytosterolgehalt. In der Pflanze besitzen Phytosterole sowohl strukturelle Aufgaben als auch wichtige Stoffwechselfunktionen. Als ein essentieller Bestandteil der Zellmembran regulieren sie unter anderem die Fluidität und Permeabilität von Membranen (Piironen et al., 2003). Weiterhin fungieren sie als Vorstufe der Brassinosteroide. ein Substrat für die Synthese unzähliger Sekundärmetabolite (Piironen et al, 2000). Das ernährungsphysiologische Interesse der Phytosterole liegt in einer Vielzahl gesundheitsfördernder Wirkungen. In einer Reihe von Studien konnte bisher gezeigt werden, dass Phytosterole durch eine Störung der Cholesterolabsorbtion nicht nur den Gesamtserum-Cholesterolspiegel senken, sondern dass sie sich auch positiv auf das Konzentrationsverhältnis LDL- zu HDL- gebundenem Cholesterol im Serum auswirken (Moreau, Whitaker & Hicks, 2002). Durch die tägliche an freien Sterolen, freien Stanolen oder freien Einnahme von 2,0-2,5 g Sterol/Stanolmischungen ist es möglich, dass LDL-Cholesterol im Serum um 10-15 % zu reduzieren (Plat, Kerckhoffs & Mensink, 2000). Somit können Phytosterole einen wichtigen Beitrag zur Senkung des Risikos von Herz- Kreislauf- Erkrankungen leisten. Weiterhin haben Studien gezeigt, dass Phytosterole auch eine krebshemmende Wirkung, besonders auf Dickdarmkrebs und Brustkrebs, besitzen (Awad & Fink, 2000). Mit der Nahrung werden jedoch durchschnittlich nur Konzentrationen von 200-400 mg/Tag aufgenommen (Salo, Wester & Hopia, 2003).

Zu den weiteren wichtigen Inhaltsstoffen in pflanzlichen Ölen zählen die Tocopherole. Sie sind natürliche, fettlösliche Antioxidantien, welche den oxidativen Verderb von Fetten in Lebensmitteln und biologischen Systemen hemmen und somit auch die Produktion von Fremdaromen und Ranzigkeit vermindern (Uppström, 1995). Die Haltbarkeit und der Wert eines Lebensmittels kann somit durch eine hohe Konzentration an Tocopherolen gesteigert werden (Kamal-Eldin & Appelquist, 1996). Im menschlichen Organismus besitzt vor allem das Vitamin E eine wichtige ernährungsphysiologische Funktion indem es sich in die Zellmembran einlagert und so vor allem hoch ungesättigte Fettsäuren vor oxidativer Schädigung schützt (Elmadfa & Wagner, 1997).

Die wichtigsten Tocopherole sind α -, γ - und δ -Tocopherol mit Konzentrationen in pflanzlichen Ölen von 500-1200 mg/kg (Balz, Schulte & Thier, 1992). β -Tocopherol ist nicht nachweisbar. Nach Isnardy, Wagner & Elmadfa (2003) weist α -Tocopherol im menschlichem und tierischem Organismus die höchste Vitamin E Aktivität auf. γ -

Tocopherol hingegen ist ein hochwirksames Antioxidants für die oxidativ-sensitiven Fettsäuren in pflanzlichen Ölen.

Polyphenole sind die in der Natur am häufigsten vertretenen Antioxidantien und spielen in der menschlichen Ernährung als präventive Reagenz gegen eine Vielzahl von Krankheiten eine wichtige Rolle. Die ernährungsphysiologische Bedeutung der Polyphenole liegt in der antioxidativen Wirkung und der damit assoziierten Reduzierung koronaler Herzkrankheiten, Atherosklerose, einem verringertem Krebsrisiko, vor allem bei Brust- und Dickdarmkrebs sowie ihrer entzündungshemmenden Wirkung (Boskou et al., 2006; Obied et al., 2005). Vor allem das Olivenöl nimmt dabei eine wichtige Stellung ein, da es hohe Konzentrationen an Polyphenolen aufweist. Der Gehalt an Phenolen kann in Olivenöl bis zu 1 g/kg betragen (Visioli & Galli, 1998). Durch ihre antioxidative Wirkung kommt es dabei in Ölen zu einer gesteigerten Resistenz gegenüber der Autoxidation, jedoch führt ein zu hoher Polyphenolgehalt in Ölen zu sensorischen Beeinträchtigungen (Garcia et al., 2002), sie haben meist einen bitteren und scharfen Geschmack (Servili & Montedoro, 2002).

Eine Übersicht über den Gehalt an Antioxidantien und Sterolen sowie der wichtigsten Fettsäuren ist für Maiskeim-, Raps- und Olivenöl in **Tabelle 2.1** dargestellt.

Komponente	Maiskeimöl	Rapsöl	Olivenöl
Sterole [g/kg]	7-22,1	6,3-8,8	0,1
Tocopherole [mg/kg]	330-3720	700-1000	70-150
Polyphenole [mg/kg]	k.A.	0-400	100-300
Fettsäurezusammensetzung			
18:1 (Ölsäure, %)	20-42	61,5	55-83
18:2 (Linolsäure, %)	34-65,5	22	3,5-21
18:3 (Linolensäure, %)	0-2,0	9,5	0-1,5
gesättigte Fettsäuren [%]	9-22,5	6	7,5-20,5
einfach ungesättigte Fettsäuren [%]	20-44	62,5	55-87
mehrfach ungesättigte Fettsäuren [%]	34-68	31	3,5-22,5

Tab. 2.1:Gehalt an Sterolen, Tocopherolen und Polyphenolen sowie die Fettsäurezusammen-
setzung von Mais-, Raps- und Olivenöl (Daten aus Gunstone, 2002; Standard Codex,
1999; Firestone, 1999)

2.2 Konventionelle Ölgewinnungsmethoden

Pflanzenöle können durch unterschiedliche Verfahren gewonnen werden: durch ausschließliche Auspressung (Fertigpressen), durch ausschließliche Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder durch eine Kombination beider Verfahren. Die Ölsaatenverarbeitung wird in Deutschland zumeist in industriellen Großanlagen mit hoher Verarbeitungskapazität von bis zu 1.000-4.000 t Saat/Tag durchgeführt (Remmele et al., 2005). Die Gewinnung der Speiseöle erfolgt dabei vereinfacht über die Teilschritte Warmpressung, Lösungsmittelextraktion und Raffination. Das Endprodukt ist ein raffiniertes Pflanzenöl.

In den kleineren, dezentralen Ölgewinnungsanlagen hingegen, mit Durchsätzen von 0,5-25 t Saat/ Tag, erfolgt die Ölgewinnung zumeist über das Kaltpressverfahren und anschließender mechanischer Reinigung des Öles durch Fest-Flüssig-Trennung. In Deutschland gibt es derzeit etwa 250 dezentrale Ölmühlen und ca. 12 industrielle Großanlagen (Stotz & Remmele, 2005; Remmele et al., 2005).

Vor der eigentlichen Ölgewinnung wird die Saat zunächst vorbehandelt und vorbereitet. Dazu gehören die Verfahrensschritte Reinigung, Zerkleinerung, Flockierung und Konditionierung.

Durch unterschiedliche Bedingungen bei Ernte, Transport und Lagerung muss die Saat anfangs gereinigt werden, um Fremdkörper und Besatz zu entfernen. Die Zerkleinerung dient bei größeren Ölsaaten wie Maiskeimlingen oder Sonnenblumenkernen dazu, eine gleichmäßige Saatengröße zu erhalten und einen gleichmäßigen Energieeintrag in den folgenden Verfahrensschritten zu gewährleisten. Durch die anschließende Flockierung wird die Zellstruktur der Saat aufgeschlossen, um das Öl besonders während der Pressung leichter zu gewinnen. In den meisten Fällen findet dann eine Konditionierung statt, um die Viskosität des Öles zu verringern und damit die Gewinnung nochmals zu erleichtern. Weiterhin wird durch die Konditionierung eine Koagulation der Proteine, eine Inaktivierung der vorhandenen Enzyme sowie eine Reduzierung von Schimmelpilzen und Bakterien erreicht (Fils, 2000).

Die Gewinnung von Olivenöl kann nicht mit der Gewinnung aus Ölsaaten, wie Rapssaat und Maiskeimlingen, verglichen werden, da Olivenöl nur über ein mechanisches Verfahren und ohne weitere Vorbehandlung der Oliven gewonnen wird, um natürliche Inhaltsstoffe zu erhalten. Das Öl wird zumeist in kleineren Ölmühlen mit Durchsätzen von 100 t Oliven/Tag durch Zentrifugation oder Dekantieren produziert.

2.2.1 Pressung

Bei der Olgewinnung durch Pressung hat vor allem die Saatvorbereitung einen wichtigen Einfluss auf die erzielbare Ölausbeute. Die Hauptaufgabe der Vorbehandlung besteht dabei in der möglichst vollständigen Entfernung aller fettfreien Materialien sowie im Aufschluss der Zellstruktur durch mechanische und thermische Einwirkung, sodass Öl leichter gewonnen werden kann.

Die eigentliche Pressung findet in kontinuierlich arbeitenden Schneckenpressen (Abbildung 2.1) mit Verarbeitungskapazitäten von 5-1000 kg/h statt. Das Kernstück einer Schneckenpresse ist die Pressschnecke, welche meist ein abnehmendes Schneckengangvolumen aufweist. Die schrittweise Reduzierung des Volumens führt dabei zu einer mechanischen Druckeinwirkung auf das Saatmaterial, sodass Öl heraus gepresst wird und durch Austrittskanäle ablaufen kann. Grobe Saatpartikel werden dabei zurückgehalten. Je nach Ausführung wird zwischen Seiherschneckenpressen und Schneckenpressen mit perforiertem Presszylinder unterschieden. Am Ende des Presszylinders wird der Presskuchen je nach Bauausführung in Form kleiner Platten oder als Endlosstrang aus einer Öffnung gedrückt. Durch eine Erwärmung des Presskopfes kann das Auspressen der Saat unterstützt werden.

Die Ölgewinnung kann je nach Saat und Anlagenkapazität über eine oder mehrere Stufen erfolgen. Gewöhnlich werden Saaten mit hohen Ölgehalten über ein zweistufiges



Abb. 2.1: Schnitt durch eine Schneckenpresse mit perforiertem Presszylinder (nach Kaltschmitt & Hartmann, 2001)

Verfahren gewonnen. Während des sogenannten Vorpressens wird der Ölgehalt zunächst auf 18-20 % reduziert, bevor der Presskuchen in einer anschließenden Hexanextraktion auf einen Restölgehalt von 0,7-1,5 % verringert wird. Es ist aber auch üblich, das Öl komplett über Pressung, so genanntes Fertigpressen, zu gewinnen. Dabei werden Restölgehalte im Presskuchen von 5-12 % erreicht. Die Vorteile der Gewinnung über Fertigpressen sind neben geringeren Kosten, verglichen mit Vorpressung und anschließender Hexanextraktion, vor allem die Variabilität und Flexibilität der Anlagen.

In den letzten Jahren hat die Produktion kaltgepresster Ölen einen immer stärken Zulauf erhalten, da mit diesem Verfahren qualitativ hochwertige Öle produziert werden, die beim Verbraucher eine hohe Akzeptanz finden. Um bei diesem Prozess eine maximale Ölausbeute zu erreichen, wird eine zweistufige Gewinnung durchgeführt. Für die eigentliche Kaltpressung wird die Saat gereinigt, zerkleinert und flockiert. Anschließend erfolgt die Pressung ohne thermischen Einfluss. Das so gewonnene kaltgepresste Öl besitzt einen hohen Anteil natürlicher Aromen und einen geringen Anteil an Phospholipiden. Der Presskuchen, mit einem Restölgehalt von 10-20 %, wird anschließend thermisch konditioniert, bevor in einer zweiten Presstufe ein heißgepresstes Öl als zweites Produkt gewonnen wird.

Die über Pressung erhaltenen Pflanzenöle enthalten etwa 0,5-6,0 Gew.-% Feststoffe, die aus den festen Bestandteilen der Ölsamen bestehen. Da sie zu Qualitätsverlusten führen, müssen sie möglichst vollständig entfernt werden. Diese Fest-Flüssig-Trennung kann entweder durch Sedimentation im Zentrifugal- oder Erdschwerefeld oder über Filtration erfolgen (Widmann et al., 2001).

2.2.2 Extraktion mit organischen Lösungsmitteln

Bei der Extraktion handelt es sich um ein physikalisches Trennverfahren, bei dem mit Hilfe eines Lösungsmittels das Öl aus den eingesetzten Saaten gelöst wird. Eine Extraktion mit organischen Lösungsmitteln kommt immer dann zum Einsatz, wenn die Entölung der Saat vollständig, also mit Restölgehalten unter 2 %, erfolgen soll. Als Lösungsmittel wird hauptsächlich Hexan eingesetzt, da es folgende Anforderungen erfüllt:

- es löst nur Glyceride und keine unerwünschten Begleitstoffe, wie Schleimstoffe oder Farbstoffe, aus der Saat
- es enthält keine nicht-flüchtigen und toxischen Bestandteile
- und es lässt sich einfach entfernen und nahezu verlustfrei aus dem zu extrahierendem Gut wiedergewinnen (Bockisch, 1993). Industriell eingesetztes Hexan hat einen Siedebereich zwischen 55 ℃ und 70 ℃ und ist bei Temperaturen unter 100 ℃ im

Vakuum leicht aus dem Öl zu entfernen. Aus dem Schrot wird Hexan mittels Dampf ausgetrieben (Widmann et al., 2001).

Die Verfahrensschwerpunkte der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln sind die physikalische Entfernung des Öles aus der Saat im Extrakteur, die Beseitigung des Lösungsmittels aus der entölten Saat, die Destillation zur Entfernung des Lösungsmittels im extrahierten Öl sowie die Rückgewinnung des Lösungsmittels.

Bei der industriell durchgeführten kontinuierlichen Lösungsmittelextraktion werden das Perkolations- und das Immersionsverfahren unterschieden. Beim Perkolations- oder Durchlaufverfahren wird das Extraktionsgut ununterbrochen an der Oberfläche benetzt. Dieses Verfahren wird hauptsächlich bei "frei" vorliegenden Ölen angewandt. Der Ölgehalt der Miscella kann im Gegenstromprinzip bis auf 30 % ansteigen (Bockisch, 1993). Das Extraktionsgut befindet sich dabei in einem geschlossenen Extraktionsraum in offenen Behältern, wie z.B. Bechern oder Kästen. Die vorbereitete Saat wird mit dem auf 50 °C-60 °C temperierten Lösungsmittel im Gegenstrom ausgesetzt. Das Lösungsmittel fließt durch das Extraktionsgut, löst das Öl heraus, wird aufgefangen und entgegen der Transportrichtung des Extraktionsgutes in die nächste Kammer gepumpt. Verschiedene Ausführungen eines Extrakteurs sind z.B. ein Karussel-, Gleitzellen-, Rahmenband- oder Becherwerksextrakteur. Durch eine kontinuierliche Zugabe von Lösungsmittel und dem Abzug der stark mit Öl angereicherten Miscella ergibt sich ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom (Widmann et al., 2001).

Beim Immersions- oder Eintauchverfahren wird das Extraktionsgut vollständig in das Lösungsmittel eingetaucht. Durch ein statisches Rührsystem kommt es zum Konzentrationsausgleich zwischen beladenem bzw. gesättigtem und frischem Extraktionsmittel. Durch das Rühren wird das Material stark mechanisch belastet, in dessen Folge sich Abrieb bildet, der später aus der Miscella über Filtration entfernt werden muss. Das Immersionsverfahren kommt vor allem bei der Extraktion rohfaserhaltiger Matrizen, in denen das Öl nicht "frei" vorliegt, zum Einsatz. Die Miscella aus dem Immersionsverfahren hat einen maximalen Ölgehalt von 13 % (Bockisch, 1993).

Nach der Lösungsmittelextraktion wird die Miscella durch Filtration oder Zentrifugation gereinigt, bevor das Lösungsmittel über eine mehrstufige Destillation vom Pflanzenöl

getrennt wird. Der Brüden wird in Kondensatoren verflüssigt und wieder zum Extrakteur zurückgeführt.

2.2.3 Zentrifugieren/Dekantieren

Die Ölgewinnung aus wasserhaltigen Früchten, wie z.B. Oliven, kann neben dem Zentrifugieren bzw. Dekantieren auch über Pressung erfolgen. Pressung, wie in Rahmenpressen oder über Adhäsionsfilter, ist das älteste Verfahren, wurde aber für die Olivenölgewinnung in den 1970 bis 1980 Jahren durch das Verfahren der Zentrifugation ersetzt, um Prozesskosten und Lagerzeit zu sparen. Das Zentrifugieren ist ein mechanisches Trennverfahren zur Separierung von Suspensionen durch Anwendung von Zentrifugalkräften. Unter Einwirkung der Fliehkraft von bis zu 10.000 g werden dabei die Feststoffteilchen, die eine höhere Dichte besitzen, von der Flüssigkeit getrennt. Zentrifugen kommen dann zum Einsatz, wenn das Klären von Flüssigkeiten mit geringen Feststoffkonzentrationen erwünscht ist. Um Flüssigkeiten mit höheren Feststoffgehalten zu trennen, wird häufig der Dekanter eingesetzt, da dieser eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht und außerdem Feststoffe aus ein oder sogar zwei Flüssigkeiten voneinander kontinuierlich trennt. Der Dekanter ist eine arbeitende Vollmantelschneckenzentrifuge, die aus einem Gehäuse mit zylindrischem und konischem Teil sowie einer Förderschnecke besteht, die sich beide in leicht unterschiedlicher Geschwindigkeit in der gleichen Rotationsrichtung drehen. Durch eine Hohlwelle gelangt die Suspension auf die konisch ausgelegte Förderschnecke und anschließend auf den rotierenden Suspensionsring in der Vollmanteltrommel. Hohe Zentrifugalkräfte von mehreren tausend g führen zu einer Sedimentation der schwereren Feststoffpartikel an der Gehäusewand. Die Flüssigkeit fließt als Überstand durch die Förderschnecke hindurch zum zylindrischen Teil des Dekanters. Der Feststoff wird durch die Schnecke zum konischen Ende transportiert. Ab einer bestimmten Höhe schließlich, wird dieser aus der Flüssigkeit heraus befördert (Abbildung 2.2).

Durch ein vollständiges Befüllen des konischen Teils ist es möglich, einen Presseffekt im weiteren Schneckenverlauf zu erzielen. Auf die Endfeuchte des Feststoffes haben vor allem der Füllstand sowie der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Schnecke und Gehäuse einen Einfluss. Der Geschwindigkeitsunterschied sollte dabei maximal zwischen 0,5 rpm und 3 rpm betragen (Hamatschek, 1995).

Vor der Ölgewinnung werden die Oliven zunächst gewaschen und anschließend in einer Hammermühle zu Maische zerkleinert. Durch das anschließende Malaxieren kommt es zum Aufschluss von eingelagertem Öl und kleinere Öltröpfchen können zu größeren zusammen fließen. Durch diese Vorbehandlung ist es möglich, das Öl durch schonende mechanische Einwirkung fast vollständig aus der Maische zu gewinnen.



I

Abb. 2.2: Schema einer Dekantierzentrifuge.

Die eigentliche Olivenölgewinnung erfolgt dann in 2-Phasen- oder 3-Phasen-Dekantern. In einem 2-Phasen-Dekanter werden die zerkleinerten und malaxierten Oliven direkt in Öl und einem Wasser-Trester-Mix separiert. Das im Öl enthaltene Wasser sowie vorhandene Feststoffpartikel werden durch eine zweite Zentrifugation im Vertikalseparator entfernt (Kiritsakis & Markakis, 1987). Bei einem 3-Phasendekanter, oder auch Tricanter genannt, wird der Maische zunächst Wasser zugesetzt, um das Gemisch zu verflüssigen. Anschließend wird die Maische in die Fraktionen Rohöl, Fruchtwasser und Feststoff getrennt. Beim 3-Phasen-Dekanter ist neben der Zentrifugation des Öles im Vertikalseparator noch ein zusätzlicher Schritt nötig, in dem in einer weiteren Zentrifuge die Olphase aus dem Fruchtwasser gewonnen wird (Flottweg). Die Vorteile des 2-Phasen-Dekanters liegen im geringeren Wasserverbrauch und geringeren Mengen an Abwasser. Außerdem weist das Öl einen hohen Gehalt natürlicher Antioxidantien auf, weshalb diese eine längere Haltbarkeit besitzen. Jedoch hat der Trester mit 57-58 % Wasser einen hohen Feuchtegehalt, der eine anschließende Weiterverwertung schwieriger gestalten lässt (Boskou, 2002). Neben dem OI fallen bei der Olivenverarbeitung weiterhin ein fester Oliventrester Prozesswasser und als Nebenprodukte an. Das Prozesswasser muss gereinigt entsorgt werden. Der Oliventrester enthält noch bis zu 8 % Restölgehalt, und kann nach der Trocknung mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Der verbleibende Kuchen wird als Bauoder Brennmaterial verwendet (Firestone, 2005).

2.3 Überkritische CO₂-Extraktion

Die überkritische CO₂-Extraktion, nachfolgend auf häufig SCF-Extraktion genannt, gehört zu den umweltfreundlichsten und effizientesten Extraktionsmethoden zur rückstands- und lösungsmittelfreien Gewinnung von funktionellen Inhaltsstoffen aus Gewürzen und Pflanzen, an der vor allem die Lebensmittel- und Pharmaindustrie ein hohes Interesse zeigt.

Gase lassen sich unterhalb ihrer kritischen Temperatur verflüssigen, oberhalb hingegen sind sie kompressibel, besonders in der Nähe der kritischen Temperatur. Dieses Verhalten ist schematisch in **Abbildung 2.3** dargestellt. In diesem Bereich variiert die

Dichte bereits mit kleinen Druckänderungen sehr stark. Die Gasdichte erreicht dann Werte ähnlich denen von Flüssigkeiten. Aus diesem Grund besitzen überkritische Fluide ein sehr gutes Lösevermögen. Die Lösefähigkeit ist- in erster Näherungdabei der Dichte proportional. Durch Druck und Temperatur ist es weiterhin wichtige möglich, molekulare Transporteigenschaften wie Viskosität und Diffusion zu beeinflussen. Die Dichte überkritischem von Kohlendioxid zum Beispiel entspricht bei Drücken oberhalb von 100 bar denen von konventionellen Lösemitteln, wie Hexan oder Toluol, während die Viskosität um bis zu



Abb. 2.3: Definition des überkritischen Bereiches eines reinen Fluids im p-T-Diagramm (nach Brunner, 2005).

einer Größenordnung unter den Werten konventioneller Lösungsmittel liegt.

Zum Einsatz als überkritisches Fluid eignet sich Kohlendioxid sehr gut, da es ein nichttoxisches, nicht- entflammbares, nicht- explosives und preiswertes Gas ist, das zudem sehr leicht aus dem Extrakt entfernt werden kann. Weitere verwendete Fluide sind N_2O , Methanol, H_2O , und CF_6 .

Als kritischer Punkt eines Gases ist das Stadium definiert, an welchem gleichzeitig seine kritische Temperatur und sein kritischer Druck erreicht werden. Für Kohlendioxid ist das bei einem Druck von 7387 kPa und einer Temperatur von 31 °C der Fall. Typische CO₂-Extraktionen finden daher bei Drücken zwischen 20,670-103,352 kPa und bei Temperaturen zwischen 50 °C und 80 °C statt. Je höher die Temperatur und der Druck um so höher ist die Extraktionsausbeute (Williams, 2005).

Kommerziell wird die überkritische CO₂-Extraktion bereits bei der Entkoeffeinierung von Kaffee und Tee sowie bei der Herstellung von Hopfenextrakt eingesetzt. Die Extraktion kann dabei ein- aber auch mehrstufig erfolgen. Feststoffe werden meist im batch-Verfahren und einstufig extrahiert, wo hingegen bei Flüssigkeiten oft eine mehrstufige Behandlung nötig ist. Die Rückgewinnung des Fluids ist durch eine Druckreduzierung möglich. Wird der Druck und damit die Dichte verringert, geht die Löslichkeit des Gases zurück, die gelöste Komponente fällt aus und das Gas kann nach einer erneuten Druckerhöhung wieder als Lösungsmittel im Prozess eingesetzt werden. Durch einfaches Entspannen kann das gasförmige Lösungsmittel fast vollständig entfernt werden. Das Anlagenschema einer einstufigen überkritischen CO₂-Analge ist in **Abbildung 2.4** dargestellt.



Abb. 2.4: Prozessschema einer einstufigen Extraktion mit überkritischen Fluiden (nach Brunner, 2005).

Durch eine gezielte Einstellung der Versuchsparameter ist es weiterhin möglich, nur bestimmte Komponenten zu gewinnen bzw. unerwünschte Komponenten zurückzuhalten. Dazu zählen unter anderem die Anreicherung von Vitamin E aus Palmrohöl und Sojaöl unter Zurückhaltung der Carotenoide oder die Entfernung von Alkohol unter gleichzeitiger Rückgewinnung der mitextrahierten Aromastoffe z.B. bei der Gewinnung von alkoholfreiem Bier (Brunner, 2005). Weitere aktuelle Forschungsstudien beschäftigen sich mit der gezielten Gewinnung hochwertiger funktioneller Inhaltsstoffe aus Kräutern und Gewürzen, (Vagi et al., 2005; Del Valle, De la Fuente & Cardarelli, 2005), aus Algen (Montero et al., 2005) so wie auch der gezielten Gewinnung ausgewählter Triglyceride für die Herstellung von Süßigkeiten (Zaidul et al., 2006) durch den Einsatz von überkritischem Kohlendioxid.

2.4 Gewinnung von Maiskeimöl

Im Gegensatz zu anderen Ölsaaten, wie Rapssaat, Sonnenblumenkernen oder Sojabohnen erfordert der spezifische Aufbau des Maiskorns eine besondere Behandlung zur Gewinnung des Maiskeimöls. Maiskörner (Zea mays) bestehen zu 82 % aus Endosperm, welches in eine Proteinmatrix eingelagert ist und hauptsächlich Stärke enthält. Die weiteren Bestandteile sind Proteine (10 %), Öl (3-5 %) sowie Vitamine und Mineralien, die sich in den verschiedenen Bestandteilen Pericarp, horniges und mehliges Endosperm, Keimling und Keimspitze befinden (Eckhoff & Paulsen, 1996). Das Öl ist zu ca. 80 % im Keimling konzentriert (Earle, Curtis & Hubbard, 1946). Durch den hohen Stärkegehalt im Korn sowie dem hohen Ölgehalt im Keimling ist es daher sinnvoll, im Gegensatz zu den anderen Olsaaten, den Keimling vor der Ölgewinnung vom übrigen Korn zu separieren. Damit können das Öl sowie die vorhandene Stärke optimal weiter genutzt werden. Diese Separierung des Korns in seine Einzelbestandteile kann über Trocken- oder Nassvermahlung erfolgen. Bei der Trockenvermahlung wird Mais in seine Bestandteile Keimling, Endosperm und Kleie zerlegt, wohingegen bei der Nassvermahlung darüber hinaus die chemischen Komponenten Stärke, Protein und Ol gewonnen werden können. Diese zusätzlich gewonnenen Nebenprodukte sowie die große Bedeutung der Maisstärke in der Industrie führt dazu, dass der weitaus größere Teil des Maises nass vermahlen wird. Wichtige Endprodukte sind dabei Stärkeprodukte und Zucker, wie z.B. Glucose-Sirup, Dextrose oder Fructose, die im Nahrungsbereich

eingesetzt werden. Weiterhin wird industrielle Stärke zum Beispiel zur Ethanolgewinnung oder als Maismehl zur Tierfütterung verwendet (May, 1987).

In der Ölmühle wird das Öl aus den Maiskeimlingen durch Extraktion, Pressung oder der Kombination aus beiden Verfahren gewonnen. Die Rohöle werden anschießend raffiniert, um die Haltbarkeit zu erhöhen und das Öl von Trübstoffen und Fremdaromen zu befreien. Auf die Teilschritte der Raffination wird nicht näher eingegangen, da im Rahmen dieser Arbeit nur Rohöle hergestellt und analysiert wurden. Das raffinierte Maiskeimöl hat aufgrund seines hohen Anteils an ungesättigten Fettsäuren wichtige gesundheitliche und ernährungsphysiologische Vorteile. Weiterhin ist es sowohl oxidativ als auch in der Kälte sehr stabil, weshalb es vor allem als Salatöl, in Margarinen und in der Industrie als Frittierfett Anwendung findet (Orthoefer & Sinram, 1987).

2.4.1 Trockenvermahlung von Mais

Das Primärziel der Trockenvermahlung besteht in der Herstellung fettarmer Endospermprodukte, mit einem Fettgehalt von maximal 1 %, in Form von Grits und Grießen für die Brau- und Lebensmittelindustrie, insbesondere für Snack- und Flakeshersteller (Rutz & Pollmer, 1975). Als Nebenprodukte fallen dabei- bei entsprechend schonender Vortrocknung- intakte Maiskeimlinge an.

Bei der Trockenvermahlung von Mais lassen sich drei Grundprozesse unterscheiden: die ursprüngliche Vermahlung von Mais zu Mehl ohne eine Keimlingsabtrennung, die Trockenvermahlung zur Ethanolgewinnung, bei der die Körner grob zerkleinert und anschließend in einem Fermenter zum Abbau der Stärke zu Ethanol gelagert werden, und dem Prozess der eigentlichen Maistrockenvermahlung. Durch die Trennung in die Hauptbestandteile Endosperm, Schale und Keimling werden daraus vor allem Produkte wie Flakes und Frühstückscerealien, Mehle und Griese sowie Maiskeimöl hergestellt. Das Verfahren der Maistrockenvermahlung soll nachfolgend näher erläutert werden.

In der Trockenmüllerei werden folgende drei Verfahren unterschieden:

 Die Trockenentkeimung mit Walzenstühlen ist ein einfaches Verfahren zur Keimabtrennung und produziert Grieße und Mehle mit einem vergleichsweise hohen Fettgehalt. Die Verarbeitungsfeuchte beträgt 14-17 %, was ein Netzen der Probe voraussetzt.

- Die Trockenentkeimung in Prallschleudern bei Maisfeuchten von 10-16 % wird vor allem dann eingesetzt, wenn hohe Ausbeuten an fettarmen Grießen und Mehlen erzielt werden sollen. Je nach Sorte und Maisqualität fallen dabei 10-15 % Keime mit einem durchschnittlichen Fettgehalt von 20 % an (Hawellek, 1975).
- Die Feuchtentkeimung bei Maisfeuchten von 17-25 % geschieht mit einem Beall-Entkeimer und wird vorrangig bei der Herstellung von fettarmen und groben Grießen zur Cornflakesproduktion eingesetzt, da eine sehr gute Trennung von Endosperm und Keim erreicht wird.

Reine Endosperme und Keimlinge werden anschließend über einen Tischausleser voneinander getrennt. Die restlichen Mischprodukte aus Keim-, Endosperm- und Schalenteilchen werden im Walzenstuhl vermahlen und anschließend aufgrund unterschiedlicher Größe im Tischausleser oder Plansichter getrennt. Die eigentliche Auflösung und Vermahlung der Endosperme zu Mehlen oder Grießen erfolgt über Walzenstühle (Schneeweiß, 1992).

Ein Fließschema für die Gewinnung von Maiskeimöl nach Trockenvermahlung ist in **Abbildung 2.5** dargestellt.



Abb. 2.5: Fließbild der Ölgewinnung aus trocken vermahlenen Maiskeimlingen.

2.4.2 Nassvermahlung von Mais

Bei der großtechnischen Gewinnung der Maiskeimlinge durch Nassvermahlung steht vor allem die Stärkegewinnung im Vordergrund. Die Maiskeimlinge werden dabei einem Quellprozess bei Temperaturen von 50-55 ℃ über eine Dauer von 30-55 h unterzogen (Haroa et al., 2006). Die Hauptaufgabe des wichtigsten und zugleich zeitaufwendigsten Schrittes des Quellprozesses liegt in der Erweichung des Korns und dem Auflösen von Stoffkomplexen, um die Bestandteile Stärke, Schalen, Gluten und Keimling wirksam voneinander trennen und gewinnen zu können. Um unkontrollierte mikrobielle Vorgänge zu verhindern, wird dem Quellwasser aus nachfolgenden Prozessstufen 0,1-0,3 % Schwefeldioxid zugegeben. Dadurch wird im Maiskorn eine kontrollierte thermophile Milchsäuregärung bei pH-Werten von 3,8-4,5 zugelassen, wodurch die im Korn enthaltenen Zucker zu 0,8-1,5 % Milchsäure umgesetzt werden. Gleichzeitig kommt es zur Diffusion vorhandener sowie durch biochemische Prozesse gebildeter löslicher Substanzen in das Prozesswasser. Während der Quellung werden insgesamt etwa 6 % der Trockenmasse des Korns extrahiert (Tscheuschner, 1996). Der Quellprozess wird vor allem durch das zugesetzte Schwefeldioxid sowie die produzierte Milchsäure gesteuert, indem die vorhandene Milchsäure die Membranen porös werden lässt und das Schwefeldioxid somit von der Zelle aufgenommen werden kann (Jackson & Shandera, 1995). Um eine saubere Trennung von Stärke und Protein zu erreichen, ist besonders die Auflockerung und Dispergierung der Proteinmatrix im hornigen Endosperm von Bedeutung. Diese wird vor allem durch die reduzierende Spaltung von Disulfidbindungen unter Bildung von Sulfhydrylgruppen erreicht (Tegge, 2004).

Der Quellprozess wird industriell im Gegenstromverfahren durchgeführt. Die Keimabtrennung erfolgt durch eine Vermahlung des Mais in Zahnscheibenmühlen und anschließender Trennung in Hydrozyklonen. Durch die Quellung ist der Keim sehr elastisch und bleibt während der Vermahlung weitestgehend unverletzt. Die Keime werden abschließend über Bogensiebe gewaschen, bevor sie auf einen Wassergehalt von 3 % getrocknet werden (Tscheuschner, 1996).

Der durchschnittliche Ölgehalt eines Maiskeimlings beträgt etwa 20 %, wenn sie durch Trockenvermahlung und 50 %, wenn sie durch Nassvermahlung gewonnen werden. Der höhere Ölgehalt bei der Nassvermahlung ergibt sich durch den vorangegangen Quellprozess, der durch die Extraktion des löslichen Materials zu einer Konzentrierung des Öls im Keimling führt. **Abbildung 2.6** zeigt den schematischen Ablauf der Ölgewinnung bei Anwendung der Nassvermahlung von Mais.



Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Nassvermahlung sowie anschließende Ölgewinnung aus Mais.

2.5 Gewinnung von Rapsöl

Rapsöl wird fast vollständig aus Sorten der Ölsaat *Brassica napus* gewonnen, die sich vor allem durch einen geringen Gehalt an Erucasäure (< 2 % der Gesamtfettsäuren) und Glucosinolaten (30 µmol/g) auszeichnet (Przybylski & Mag, 2002). Raps weist mit etwa 39 % einen relativ hohen Ölgehalt auf. Weitere Inhaltsstoffe sind mit 22 % Protein, 20 % stickstofffreie Extraktstoffe, 8 % Wasser sowie ein geringer Schalenanteil von 5 % (Bockisch, 1993). Aufgrund seines hohen Proteingehalts ist neben Öl auch Rapsmehl ein wichtiges Nebenprodukt der Entölung. Durch den hohen Gehalt an Ölsäure, der guten Aroma- und Oxidationsstabilität und der nicht vorhandenen Ausflockung bei tiefen Temperaturen findet Rapsöl vor allem als Salatöl und Frittierfett sowie als Bestandteil von Mayonnaisen, Margarinen und Dressings seine Verwendung im Haushalt und der Industrie (Przybylski & Mag, 2002).

Die Gewinnung von Rapsöl erfolgt in Allgemeinen über die Teilschritte Trocknung, Vorkonditionierung, Flockierung, Konditionierung sowie Pressung oder Extraktion. Die gereinigte Saat wird zunächst auf einen Wassergehalt von 7-8 % getrocknet, damit sie lagerfähig ist. Die Trocknung hat dabei einen wichtigen Einfluss auf die spätere Ölqualität, da eine zu heiße Trocknung die Oxidationstabilität reduziert und den Gehalt an freien Fettsäuren erhöht. Die Trocknungstemperatur sollte daher unter 50 ℃ liegen (Remmele & Stotz, 2005). Der für die Lagerung optimale Wassergehalt muss für die spätere Weiterverarbeitung des Materials durch Vorkonditionierung (bei 30-40 ℃) wieder auf einen Wassergehalt von 9,5 % angehoben werden. Bei der folgenden Flockierung im Walzenstuhl wird die Saatdicke dann auf eine Größe von 0,2-0,3 mm verringert. Beim anschließenden Konditionieren bei Temperaturen von 75-100 ℃ wird neben der Inaktivierung der produktschädigenden Enzyme Myrosinase, Lipoxygenase und Phospholipase auch eine Verringerung der Viskosität des Öls erzielt (Przybylski & Mag, 2005).

Die Gewinnung von Rapsöl kann in zentralen oder dezentralen Anlagen erfolgen. Natives Rapsöl wird vor allem in den mittelgroßen dezentralen Ölmühlen produziert, in denen der Produktionsablauf auf die Schritte Vorbehandlung der Saat, Pressung, Reinigung und Lagerung beschränkt ist. Im Gegensatz zu großen zentralen Ölmühlen findet hier keine weitere Aufarbeitung des Öls in der Raffination statt. Eine Übersicht über die Gewinnung von Rapsöl in zentralen und dezentralen Anlagen ist in **Abbildung 2.7** dargestellt.



Abb. 2.7: Verfahrenssschritte bei der Rapsölgewinnung in zentralen und dezentralen Ölmühlen (nach Matthäus, UFOP 2005)

Einige Ölmühlen produzieren Öle aus geschälter Rapssaat. Dieser Schälprozess ist aufgrund der Körnergröße von Raps ökonomisch aufwendig, jedoch können so entölte Rapsmehle mit einem geringen Schalenanteil und erhöhten Proteingehalt hergestellt werden (Carr, 1995). Bei der Enthüllung von Raps werden ein Großteil der Schalen sowie einige Pigmente entfernt, die im entölten Rapsmehl zu einer qualitativen Beeinträchtigung führen würden. Die Enthüllung der Saat erfolgt über pneumatischen Aufprall oder mechanisch im Walzenstuhl mit anschließendem Sichter zur Separierung von Schalenfraktionen und Rapssaat. Wichtig ist dabei, die Saat nicht zu verletzen, um Ölverluste zu vermeiden. Der Anteil der Schale beträgt nach der Enthüllung maximal 1 % (Niewiadomski, 1990). Die Vorteile der geschälten Saat liegen vor allem in der verbesserten Mehlqualität (Carr, 1995). Eine Schälung der Saat kann sich allerdings auch nachteilig auf die Ölausbeute während der Extraktion auswirken, da vorhandene Schalenfraktionen den Durchfluss des Lösungsmittels fördern.

2.6 Gewinnung von Olivenöl

Olivenöl ist ein wichtiger Bestandteil der mediteranen Ernährung. Es wird hauptsächlich durch mechanische Extraktion der Frucht Olea europaea L. gewonnen. Oliven werden im gesamten Mittelmeerraum angebaut, wobei Spanien, Italien und Griechenland die Hauptanbaugebiete sind (Eurostat, 2006). Die Olivenfrucht besteht aus den Komponenten Fruchtfleisch (79 %), Kern (20 %) und Haut (1%). Oliven weisen einen Wassergehalt von rund 50 % auf und enthalten durchschnittlich 22 % Öl, welches sich fast ausschließlich im Fruchtfleisch befindet (Bockisch, 1993; Kiritsakis & Markakis, 1987). Bei nativem Olivenöl handelt es sich um ein natürliches Produkt, dessen quantitative und qualitative Zusammensetzung stark von Sorte, Kultivierung, Gewinnungsmethode, Reifestadium der Frucht, klimatischen Bedingungen und Regenmenge abhängig ist. Für die Olivenölgewinnung werden vor allem die Sorten Arbequina, Hojiblanca und Picual in Spanien, Frantoio und Leccino in Italien (Aquilera et al., 2005) sowie Koroneiki in Griechenland (Psomiadou, Tsimidou & Boskou, 2000) verwendet. Der Prozess der Olivenölgewinnung ist **Abbildung 2.8** zu entnehmen.

Für die Ölgewinnung werden vor allem Oliven verwendet, die sich bereits im blauen Reifestadium befinden. Grüne Oliven können bis zu 8 % wenige Öl enthalten, als die gereiften blauen Früchte (Kiritsakis & Markakis, 1987).

Der Prozess beginnt mit dem Waschen sowie der Entfernung vorhandener Steine, Blätter und anderer organischer Materialien. Die Oliven werden anschließend in einer Hammermühle zerkleinert, bevor die Maische im Malaxeur, der aus einer Rühreinrichtung besteht und eine Rotationsgeschwindigkeit von 20-40 rpm aufweist, für 30-120 min gleichmäßig gerührt. Dieser Verfahrensschritt ist wichtig für die Separierung von Öl, Feststoff und Prozesswasser als auch für die Erhöhung der Ölausbeute.



Abb. 2.8: Fließschema der Olivenölherstellung.

Durch den Malaxionsprozess kommt es zum zusätzlichen Zellaufschluss in der Maische, der Anteil an freiem Öl wird erhöht und die Öltropfen können zu größeren Tropfen zusammen fließen. Während des Malaxierens finden neben der Erweichung des Materials auch Oxidationsprozesse statt, die durch vorhandene Enzyme, wie z.B. den
Polyphenoloxidasen, aber auch durch die vergrößerte Oberfläche begünstigt werden. Bei längerer Malaxion kommt es also zu einer höheren Ölausbeute, jedoch auch zu einer Abnahme des Gehalts an Antioxidantien. Nach dem Malaxieren wird der Maische je nach Dekanterwahl 0-30 Liter Wasser je 100 kg Oliven zugegeben, um den Dichteunterschied zwischen den nicht mischbaren Bestandteilen Öl und Fruchtwasser sowie dem Feststoff zu erhöhen (Di Giovaccino, Sestili & Di Vincenzo, 2002). Durch die Verdünnung der Maische ist eine Reduzierung des Phenolgehaltes möglich, da wasserlösliche Polyphenole in die wässrige Phase übertreten können. Eine Gegenüberstellung von 2-Phasen und 3-Phasen-Dekanter bezüglich der Ausbeuten und Eigenschaften von Öl, Feststoff und Prozesswasser ist in **Tabelle 2.2** dargestellt.

 Tab. 2.2:
 Kennwerte von Feststoff, Prozesswasser und Olivenöl, gewonnen im 2-Phasen- und 3-Phasen-Dekanter (nach Di Giovacchino , Sestili & Di Vincenzo, 2000)

Ölausbeute (%)	86,1	85,1
Feststoff		
Menge (kg/100 kg Oliven)	72,5	50,7
Feuchte (%)	57,5	52,7
Öl (%)	3,16	3,18
Trockenmasse Feststoff (kg/100 kg Oliven)	30,7	23,9
Prozesswasser		
Menge (L/100 kg Oliven)	8,3	97,2
ÖI (g/L)	13,4	12,6
Trockenmasse (kg/100 kg Oliven)	1,2	8,3
Olivenöl		
Acidität (%)	0,35	0,34
Gesamtpolyphenole (mg/L Gallensäure)	333	220
Peroxidzahl (meq O ₂ /kg Öl)	3,8	4,3
Chlorophyll (ppm)	6,3	6,6

2.7 Elektrische Hochspannungsimpulse

Der Wunsch der Verbraucher nach gesundheitlich wertvollen und naturbelassenen Lebensmitteln führte in den letzten Jahren zur Entwicklung neuer Prozesse und Technologien. Ein entsprechendes produkt- und ressourcenschonendes Verfahren zur Produktion von Lebensmitteln sowie deren Anreicherung mit wertgebenden Inhaltsstoffen stellt die Behandlung mit pulsierenden elektrischen Feldern dar. Dabei wird die Probe kurzzeitig (µs - ms) hohen elektrischen Feldstärken (1-20 kV/cm) in einer Behandlungszelle zwischen zwei Elektroden ausgesetzt.

Bereits 1968 beschrieb Flaumenbaum die Anwendung der Elektroplasmolyse zur Ausbeutesteigerung von Apfel- und Traubensaft um 8-10 % bei einer Vorbehandlung der Maische mit elektrischen Pulsen.

2.7.1 Einfluss pulsierender elektrischer Felder auf Zellmembranen

Zellmembranen bestehen vor allem aus Phospholipiden und Proteinen. Die Phospholipide bestehen wiederum aus einem geladenen Kopf sowie einem Schwanz aus Fettsäurekettenmolekülen. Diese Phospholipide bilden nun eine Doppelschicht mit zwei Oberflächen, wobei sich die geladenen Seiten jeweils außen befinden und wasseranziehend sind. Die ungeladenen Seiten sind nach innen ausgerichtet und bilden das Zentrum der Membran. In diese Lipidmatrix sind Proteine eingelagert und mit dem Cytoplasma im Inneren der Zelle verbunden. Im Ruhezustand sind Zellmembranen elektrisch nicht leitfähig (Widmaier, Raff & Strang, 2004). Sie besitzen jedoch einen elektrischen Gradienten, der durch den Überschuss negativ geladener Ionen, die sich an Membraninnenseite sowie positiv geladener lonen. die sich der an der Membranaussenseite anlagern, hervorgerufen wird. Durch diese freien Ladungen kommt es zur Ausbildung einer Potentialdifferenz bzw. eines Transmembranpotentials. Das Transmembranpotential ist zellspezifisch und temperaturabhängig und liegt bei pflanzlichen Zellen zwischen 60 mV und 1 V (Ho & Mittal, 1996).

Die beobachteten biologischen Effekte nach einer Behandlung mit extern anlegten elektrischen Feldern basieren auf der feldinduzierten Veränderung des Transmembranpotentials. Dies führt zu einer Reihe von tief greifenden biochemischen und physiologischen Veränderungen in Zellen, Geweben sowie dem gesamten Organismus. Wenn die Zelle den elektrischen Pulsen ausgesetzt ist, lädt sich die Zellmembran entsprechend der Ladung entgegengesetzt auf und ein

Transmembranpotential wird induziert, das zur Porenbildung und schließlich zu einer erhöhten Membranpermeabilität führt. Die Änderung der Membranpotentialdifferenz geschieht dabei schlagartig innerhalb von Mikrosekunden. Die Aufladezeit der Membran ist spezifisch und hängt von den Faktoren Zellmorphologie, dielelektrische Membraneigenschaften sowie der Leitfähigkeit ab. Dieses Phänomen der Elektroporation oder Elektropermeabilisierung wird vor allem in der Genetik, Immunologie und Zellbiologie genutzt (Kotnik et al., 2003; Kotnik, Bobanovic & Miklavcic, 1997; Teissie et al., 1999). Die Permeabilisierung tritt nur an den Stellen der Zelloberfläche auf, wo die Membranpotentialdifferenz den kritischen Wert überschritten hat. Das bedeutet, dass für eine Permeabilisierung höhere elektrische Feldstärken nötig sind, als das kritische Transmembranpotential der Zelle ist (Teissie et al., 1999). Durch die Porenbildung kommt es dann zu einem schlagartigen Anstieg der Membranpermeabilität und zum Ausgleich der elektrischen und elektrochemischen Potentiale von Zellplasma und umgebendem Medium. Dabei können Moleküle durch die Membran diffundieren, die sie sonst nicht passieren könnten (Pavlin, Pavselj & Miklavcic, 2002). Der Ablauf der reversiblen Elektropermeabilisierung kann nach Teissie, Golzio & Rols (2005) in 5 Schritten beschrieben werden:

- Das elektrische Feld induziert eine Potentialdifferenz an der Membran, was zu lokalen Defekten führt wenn ein kritischer Wert (> 200 mV) überschritten wird ("induction step").
- Diese Defekte dehnen sich in der Größe aus, solange das elektrische Feld noch angelegt ist und über dem kritischen Werte liegt. Die Einflussfaktoren sind dabei Pulsform und Pulsanzahl ("expansion step").
- Sobald die Feldintensität abklingt, also unter den Grenzwert fällt, setzt die Stabilisierung und damit die Permeabilisierung der Membran innerhalb von Millisekunden ein. Die Membran ist nun für kleine Moleküle durchlässig ("stabilisation step").
- 4. Anschließend können sich die Poren wieder schließen ("releasing step").
- Einige Änderungen der Zellmembran können noch über einen längeren Zeitraum (Stunden) andauern, bevor die Zelle in ihren ursprünglichen Zustand zurück kehrt ("memory effect").

Höhere elektrische Feldstärken führen zu einer irreversiblen Permeabilisierung der Membran und schließlich zum Zelltod (Pavlin, Pavselj & Miklavcic, 2002).

Der genaue Mechanismus des elektrischen Durchbruchs der Zellmembran ist noch nicht abschließend geklärt, jedoch werden unterschiedliche Theorien diskutiert. Eine weit verbreitete Theorie stammt von Zimmermann, Pilwat & Riemann (1974) und besagt, dass sich die freien Ladungen an der Membran anlagern, wenn ein externes elektrisches Feld angelegt wurde. Bei höheren Spannungen kommt es zur Kompression und Verdünnung und schließlich. dem Überschreiten der Membran nach des kritischen Membrandurchbruch Transmembranpotentials, zum irreversiblen und zu einer Porenbildung. In Abhängigkeit von elektrischer Feldstärke und Dauer der elektrischen Impulse kann dies bei einer kurzen Behandlungsdauer von 120 ns bis zu 10 ms zu einer reversiblen Permeabilisierung der Zelle führen. Nach Abschalten des elektrischen Feldes geht die Membran wieder in ihren Normalzustand zurück. Bei längeren Behandlungen ab 10-15 ms treten irreversible Schädigungen an der Zellmembran auf (Abbildung 2.9).



Abb. 2.9: Wirkung des elektrischen Feldes auf eine Zelle in elektrisch leitender Flüssigkeit in Abhängigkeit der angelegten Feldstärk (Modell nach Zimmermann).

Ein weiteres Modell schlagen Dimitrov und Jane (1984) vor. Sie sehen die Membran als ein viskoeleastisches Fluid, welches durch den elektrischen Stress durchbrochen wird.

In der Theorie von Sugar und Neumann (1984) haben die Membranlipide keine feste Position, sondern sind beweglich und bilden hydrophobe Poren. Mit dem Anlegen einer elektrischen Spannung steigt auch der Energiegehalt der Membran und die Poren vergrößern sich bis zu einem maximalen Punkt, an dem die schlagartige Umorientierung zu hydrophilen Poren erfolgt und eine freie Diffusion möglich ist. Durch die thermodynamische Instabilität der Poren ist eine Reversibilität theoretisch möglich (**Abbildung 2.10**).

Cruzeiro-Hanson & Mouritsen (1988) schlagen deshalb ein weitergehendes Modell vor, bei dem die Elektropermeabilisierung zu lokalen Umorganisationen der nativen strukturellen Membranorganisation führt und dadurch den Transmembranfluss fördert, in den auch Proteine mit integriert sind.



Abb. 2.10: Umwandlung lipophiler Poren in hydrophile Poren durch pulsierende elektrische Felder (nach Sugar und Neumann, 1984).

2.7.2 Messung der Permeabilisierung mittels Impedanzmessung

Nach einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen ist es sinnvoll, die erzielte Membranpermeabilisierung zu charakterisieren. Dazu kann unter anderem die physikalische Methode der frequenzabhängigen Impedanzmessung genutzt werden. Dabei wird der Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand R bzw. der frequenzabhängigen Leitfähigkeit G ausgenutzt. So lässt sich, neben den verschiedenen Reifestadien von Obst und Gemüse, auch mechanisch oder thermisch zerstörtes Zellgewebe über Permeabilisierungszustände von Zellsystemen beschreiben.

Die Zellmembran mit ihrer Lipid-Doppelschicht nimmt hierbei eine besondere Rolle ein, da sie als Kondensator mit parallel geschalteten Widerständen angesehen werden kann. Die Impedanz, die durch Wechselstrom hervorgerufen wird und sich aus kapazitiven und Ohmschen Widerstand zusammensetzt, ist abhängig von der Frequenz des Wechselstroms. Diese Frequenzabhängigkeit der Membran lässt sich makroskopisch messen. Sie tritt am effektivsten im Bereich von 1 kHz bis 100 MHz, der so genannten β-Dispersion, auf (Schwan, 1957). Im Niederfrequenzbereich dominieren vorrangig die kapazitiven Eigenschaften während bei hohen Wechselstromfrequenzen die Leitfähigkeit des Zellgewebes vor allem durch den extra- und intrazellulären Ohmschen Widerstand beeinflusst wird. Bei einer thermischen oder mechanischen Zellzerstörung verschwinden die kapazitiven Eigenschaften, der frequenzunabhängige Ohmsche Widerstand bleibt hingegen bestehen (Angersbach & Knorr, 1997; Angersbach, Heinz & Knorr, 2002). Aus diesem Zusammenhang lässt sich nun mit Hilfe der Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Frequenzen der Zellaufschlussgrad Z_p (Cell Desintegration Index) berechnen. Er ist charakterisiert als Anteil der beschädigten Zellen im Produkt und berechnet sich wie folgt:

$$Z_{p} = \frac{\left(\frac{\sigma_{h}^{i}}{\sigma_{h,real}^{s}}\right)\sigma_{l,real}^{s} - \sigma_{l}^{i}}{\sigma_{h}^{i} - \sigma_{l}^{i}}$$
(1)

Der Zellaufschlussgrad beträgt bei einem intakten Zellgewebe $Z_p = 0$ und kann den maximalen Wert von $Z_p = 1$, bei vollständig zerstörten Zellmembranen, annehmen.

Der typische Verlauf der Leitfähigkeit über der Stromfrequenz ist für die verschiedenen Zustände eines Zellgewebes **Abbildung 2.11** zu entnehmen.



Abb. 2.11: Grafische Darstellung der elektrophysikalischen Eigenschaften von intakten, partiell und maximal zerstörten Pflanzenzellen (nach Knorr & Angersbach 1998).

2.7.3 Aufbau und Arbeitsweise einer Hochspannungsimpulsanlage

Der Aufbau einer elektrischen Hochspannungsimpulsanlage für die Übertragung exponentieller Pulse ist in **Abbildung 2.12** dargestellt. Sie besteht aus den Hauptkomponenten Hochspannungsgenerator, zur Versorgung der Anlage mit elektrischer Energie bei einer definierten Ladespannung U₀, parallel geschalteten Kondensatoren der Kapazität C, zur Speicherung der elektrischen Energie, einem Hochspannungsschalter (Funkenstrecke oder Halbleiterschalter), zur Energieübertragung in den Entladekreis sowie einer Behandlungszelle mit den zwei Metallelektroden, in der das Lebensmittel einem elektrischen Feld bestimmter Feldstärke E ausgesetzt wird.

Bei geöffnetem Hochspannungsschalter werden die Kondensatoren über den Ladewiderstand R_{charge} bis zum Potenzial U₀ geladen. Wird der Schalter geschlossen, so kommt es zu einem Entladevorgang der elektrischen Energie in den Entladekreis in Form eines exponentiellen Pulses. Der zeitliche Verlauf des Pulses wird dabei vor allem durch Kapazität, Induktivität und Widerstand der Leitungen und der Behandlungszelle bestimmt. Zur Erfassung von Elektrodenspannung, Stromstärke und Impulsform wird ein Oszilloskop eingesetzt.



Abb. 2.12: Aufbau einer Hochspannungsimpulsanlage (a) zur Erzeugung exponentiell verlaufender Pulse (b).

2.7.4 Einflussparameter der Hochspannungsimpulsbehandlung

Die Wirkung pulsierender elektrischer Felder ist abhängig vom zu behandelnden Produkt und wird von den Prozessparametern elektrische Feldstärke, Pulsanzahl bzw. Energieeintrag, Impulsform und Impulsdauer stark beeinflusst.

2.7.4.1 Prozessparameter

Elektrische Feldstärke

Die elektrische Feldstärke ist der Auslöser für die Permeabilisierung. Sie muss immer über dem für die Zellmembran kritischen Transmembranpotential liegen, um eine Elektropermeabilisierung zu erreichen (Sale & Hamilton, 1967). Die Feldstärke E einer Behandlungszelle mit parallel angeordneten Plattenelektroden berechnet sich aus dem Quotienten der vorliegenden Potentialdifferenz (U) und dem Abstand zwischen den beiden Elektroden (d):

$$E = \frac{U}{d} \qquad [kV/cm] \tag{2}$$

Für eine effektive Behandlung ist eine homogene Verteilung des elektrischen Feldes im Behandlungsraum von großer Bedeutung, da nur so eine gleichmäßige Behandlung der Probe gewährleistet wird und Feldstärkemaxima, die zu lokalen Überhitzungen führen können, vermieden werden.

Die Höhe der elektrischen Feldstärke wird neben den Dielektrizitätseigenschaften von Lebensmitteln (Ho & Mittal, 2000) auch durch die Impulserzeugungsanlage und vor allem durch die maximale Spannung des Generators sowie dem Hochspannungsschalter begrenzt.

Spezifischer Energieeintrag

Häufig wird die Pulszahl (n) zur Bewertung der Behandlungsintensität herangezogen. Vor allem für kontinuierliche Prozesse ist jedoch die Betrachtung der spezifischen Energie (W_{spez}) geeigneter, da sie eine energetische Bewertung des Verfahrens durch die Angabe der eingebrachten Energie pro kg Produkt zu lässt. Damit ist eine Kostenabschätzung pro behandeltem kg Produkt möglich.

Der spezifische Energieeintrag berechnet sich aus dem Energieeintrag pro Puls (W_{Puls}), der Anzahl der angewandten elektrischen Hochspannungsimpulse (n) sowie der Probenmasse (m) in der Küvette.

$$W_{Puls} = \frac{1}{2} \cdot U^2 \cdot C \qquad [kJ]$$

$$W_{spez} = \frac{W_{Puls} \cdot n}{m} \qquad [kJ/kg] \tag{4}$$

Durch die im Medium dissipierte Energie kommt es zu einer Erwärmung des Produktes. Diese Temperaturerhöhung (Δ T) kann bei Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität (c_p) über folgende Gleichung berechnet werden:

$$\Delta T = \frac{W_{spez}}{c_p} \qquad [K]$$

Somit ist es auch möglich, den spezifischen Energieeintrag über die Temperaturveränderung vor und nach der Behandlung zu berechnen, wenn während der Behandlung auftretende Energieverluste vernachlässigt werden.

Impulsform

Die Elektropermeabilisierung wird normalerweise nicht mit kontinuierlichen Wellen, sondern mit Sequenzen separater Pulse durchgeführt. Neben den in dieser Arbeit angewandten zeitlich exponentiell abfallenden Pulsen gibt es noch weitere Formen, wie z.B. Rechteckpulse, bipolare Pulse oder hochfrequente Pulse mit anderen Verläufen. Am häufigsten werden aber exponentielle Pulse oder Rechteckpulse eingesetzt (Jeyamkondan, Jayas & Holley, 1999). Bei Rechteckpulsen liegt über die gesamte Impulspulsdauer eine sehr hohe Spannung vor, während bei exponentiellen Pulsen die maximale Feldstärke nur für eine kurze Zeit erreicht wird. Dies bedeutet, dass über einen großen Teil der Impulsdauer nur eine geringere Feldstärke vorliegt. Die Impulsdauer für exponentielle Pulse ist definiert als Zeit bis zu einem Abfall der Feldstärke auf 37 % des Maximalwertes. Bei den Rechteckpulsen hingegen ist die Impulsdauer beschrieben als Zeit, in der die maximale Spannung vorliegt (Zhang, Barbosa-Canovas & Swanson, 1995).

De Haan & Willock (2002) untersuchten die Energieeffizienz u.a. von Rechteckpulsen und fanden heraus, dass sie aus energetischer Sicht eine höhere Effizienz aufweisen. Der technische Aufwand zur Erzeugung von Rechteckpulsen ist jedoch sehr hoch. Angersbach, Heinz & Knorr (2000) stellten fest, dass eine Permeabilisierung bereits während der ersten µs des Pulses erfolgt, so dass die Anwendung von exponentiell verlaufenden Pulsen für eine Permeabilisierung ausreichend ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb mit den technisch leichter zu erzeugenden exponentiellen Pulsen

gearbeitet. Während der Bepulsung ist darauf zu achten, dass die Impulsdauer länger sein muss, als die Zeit, die zur Aufladung der Zellmembran auf das erforderliche Potential (φ_M) benötigt wird. Da die Ladezeit der Membran im Bereich von 10 ns bis 0,5 µs liegt und die Impulsdauer ca. 300 µs beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass genügend Zeit zur Induktion eines Membranpotentials zur Verfügung steht.

2.7.4.2 Produktparameter

Lebensmittelsysteme weisen aufgrund ihrer Komplexität, struktureller Inhomogenitäten und unterschiedlicher Leitfähigkeiten bzw. spezifischer Widerstände, Schwierigkeiten bei der Behandlung mit elektrischen Feldern auf.

Der spezifische Widerstand (ρ) wird hierbei aus dem Reziproken der Konduktivität (σ) ermittelt und beträgt in Lebensmittelsystemen mit einem hohen Salz- und Wassergehalt 0,4 Ωm , wie z.B. in Ketchup, in Ölen und Fetten sogar bis $100 \Omega m$, da diese als Isolatoren wirken (Barsotti, Merle & Cheftel, 1999). Viele Lebensmittel weisen außerdem sehr heterogene Strukturen mit Bereichen unterschiedlicher Widerstände und dielektrischer Eigenschaften auf, die zu dielektrischen Durchbrüchen führen können. Um negative Veränderungen der Proben während der Behandlung zu vermeiden, sollten diese von möglichst homogener Struktur mit guter Leitfähigkeit sein.

2.7.5 Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse in der Lebensmitteltechnologie

Der Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse ist vor allem in der Biotechnologie weit verbreitet. So werden bei geringen elektrischen Feldstärken zeitlich begrenzte Membranpermeabilisierungen hervorgerufen, die für eine schnelle genetische Transformation und Manipulation bei einer Vielzahl von Bakterien, Hefen, tierischen und menschlichen Zellen genutzt werden können.

In der industriellen Lebensmitteltechnologie stellt der Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse ein noch relativ neues Verfahrensgebiet da, das erstmals 1968 durch Flaumenbaum beschrieben wurde. Elektrische Hochspannungsimpulse können in pflanzlichen und tierischen Membranen in Abhängigkeit von Impulscharakteristik und Behandlungsintensität reversible oder irreversible Permeabilisierungen hervorrufen. Bei niedrigen Feldstärken unter 1 kV/cm wird die Membran reversibel permeabilisiert, dabei schließen sich die induzierten Poren nach der Behandlung und der Zellorganismus wurde lediglich gestresst, was zu einer gesteigerten Bildung von Sekundärmetaboliten führen kann (Ye et al., 2004). Dafür ist das Vorhandensein vitaler Zellen eine wichtige Voraussetzung.

Behandlungen mit höheren elektrischen Feldstärken (> 1 kV/cm) bewirken eine irreversible Permeabilisierung, was zu einer bleibenden Porenbildung und damit zur Verbesserung von Massetransportprozessen führt. Verfahrensschritte wie Extraktionen und Pressung werden dadurch erleichtert.

Aufgrund dieser reversiblen und irreversiblen Behandlung gibt es für den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. So kann bei elektrischen Pulsen mit höheren Spannungsintensitäten von 25-70 kV/cm die Permeabilisierung zu einem bleibendem Membrandurchbruch führen, welcher dann für die mikrobielle Inaktivierung genutzt werden kann (Ho & Mittal, 1996). Eine Reihe von Forschergruppen haben bereits die Inaktivierung unterschiedlicher Mikrooganismen, wie z.B. Salmonella enteritidis (Korolczuk et al., 2006), Escherichia coli (Bazhal et al., 2006), Lactobacillus brevis (Elez-Martinez et al., 2005) und allgemeinen Verderbniserregern (Liang, Cheng & Mittal, 2006) in Lebensmitteln durch den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse belegt und den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf deren Inaktivierung untersucht. Synergetische Effekte bei der Inaktivierung von Mikroorganismen wurden bei der Einbringung von Wärme und elektrischen Hochspannungsimpulsen festgestellt (Bazhal et al., 2006). Durch diese schonende Inaktivierung, bei der es zu minimalen Temperaturerhöhungen im Produkt kommt, ist es möglich, die sensorischen Eigenschaften eines Lebensmittels zu erhalten und somit einen deutlichen Qualitätsvorteil gegenüber einer thermischen Inaktivierung zu erzielen. So ist es durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse bei der Inaktivierung von Mikroorganismen in Säften möglich, empfindliche Aromen und Inhaltsstoffe, wie Carotine und Vitamine weitestgehend zu erhalten (Torregrosa et al., 2005).

Eine weitere Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse liegt in der Unterstützung mechanischer Gewinnungsverfahren, wie z.B. der Gewinnung von Zuckerrübensaft über Pressung. Eine Vielzahl an Untersuchungen haben gezeigt, dass es durch den Einsatz elektrischer Pulse möglich ist, die Saftausbeuten von unterschiedlichen Produkten, wie Kartoffeln, Äpfeln und Zuckerrüben im Vergleich zur unbehandelten Probe deutlich zu erhöhen (Chalermchat & Dejmek, 2005; Lebovka, Praporscic & Vorobiev, 2004 a; Jemai & Vorobiev, 2006). Der Effekt beruht dabei auf einer Erweichung des Materials, wodurch das anschließende Abpressen erleichtert wird und höhere Ausbeuten erzielt werden können (Lebovka Praporscic & Vorobiev, 2004 b). Durch den Einsatz höherer

Temperaturen von 323 K wurden synergetische Effekte bei der fest-flüssig Abtrennung von Apfelsaft erzielt (Lebovka, 2004). Ein weitere Anwendung durch elektrische Hochspannungsimpulse ist die Inaktivierung von Enzymen, die eine produktschädigende Wirkung haben, weil sie z.B. Oxidationsreaktionen katalysieren und so zum Abbau von natürlichen Inhaltsstoffen und Antioxidantien führen (Elez-Martinez, Aguili-Aguayo & Martin-Belloso, 2006; Giner et al., 2005; Bendicho et al., 2005; Yang, Li & Zhang, 2004).

Im Pilotmaßstab gibt es bereits erste Erfahrungen mit der Anwendung elektrischer Impulse zur Inaktivierung von Säften mit maximalen Durchsätzen von 500 L/h (Min, Jin & Zhang, 2003) und zur Behandlung von Zuckerrübenschnitzeln von 15 kg (Jemai & Vorobiev, 2006). Prinzipiell ist eine kontinuierliche Behandlung mir elektrischen Hochspannungsimpulsen bei pumpfähigen Lebensmittel möglich.

3. Material und Methoden

In den folgenden Unterkapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Versuchsparameter bei der HSI-Behandlung und Ölgewinnung sowie die Methoden der Analytik der Ölproben beschrieben.

Der Versuchsablauf über Vorbereitung der Proben, Behandlung mit elektrisch pulsierenden Feldern sowie die Weiterverarbeitung von Maiskeimlingen, Rapssaat und Oliven ist in **Abbildung 3.1** wiedergegeben.



Abb. 3.1: Vorbehandlung von Mais, Raps und Oliven für die Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen sowie der anschließenden Ölgewinnung.

3.1 Hochspannungsimpulsbehandlung

Vor der Behandlung mit elektrisch pulsierenden Feldern wurden die trocken vermahlenen Maiskeimlinge sowie die Rapssaat für eine ausreichende und gleichmäßige Leitfähigkeit während der HSI- Behandlung für 10 min in Leitungswasser konditioniert, um einen Feuchtegehalt von mindestens 50 % zu erzielen. Die Versuche wurden im batch-Verfahren in einer Behandlungszelle, bestehend aus zwei zueinander parallelen Stahlelektroden mit variabel einstellbarem Abstand zwischen 1 cm und 5 cm, mit Probenmengen von 50-500 g durchgeführt.

Eine Übersicht über eingesetzte elektrische Feldstärken und Pulsanzahl sowie den daraus resultierenden spezifischen Energieeinträgen und Temperaturerhöhungen im Produkt sind in **Tabelle 3.1** aufgeführt. Die ausgewählten Parameter ergeben sich durch den erzielten Zellaufschlussgrad, der durch Impedanzmessung (Kap. 3.1.2) ermittelt wurde.

elektrische Feldstärke E [kV/cm]	e Pulsanzahl n	theoretische Temperaturänderuno [K]	spezifischer Eneraieeintraa [kJ/ka]
0.5	60	0.1	0.21
0.6	120	0.1	0.62
0.9	120	0.3	1.39
1.0	60	0.2	0.86
2.0	60	0.8	3.43
2.5	120	2.6	10.71
3.0	120	3.7	15.43
5.0	60	5.1	21.43
7.0	120	20.1	84.00
7.3	120	21.9	91.35
Oliven	Maiskeimlinge	Rapssaat	

Tab. 3.1:Spezifischer Energieeintrag und Temperaturerhöhung im Produkt der verwendeten
Rohstoffe Maiskeimlinge, Rapssaat und Oliven bei der Behandlung mit elektrisch gepulsten
Feldern in Abhängigkeit von elektrischer Feldstärke und Pulsanzahl

Nach der HSI-Behandlung wurden die Maiskeimlinge und die Rapssaat für 10 h bei 50 °C im Trockenschrank auf einen Feuchtegehalt von ca. 4 % getrocknet.

3.1.1 Hochspannungsimpulsanlage

Zur Erzeugung der Hochspannungsimpulse wurde ein Hochspannungsgenerator der Firma Pure Puls Technologies Inc., San Diego, USA mit einer Maximalspannung von 10 kV und einer elektrischen Leistung von 8 kW sowie ein Generator der Firma Lambda EMI, Inc., New Jersey, USA, Modell 802 L mit einer elektrischen Leistung von 50 kW sowie einer maximalen Ladespannung von 40 kV verwendet. Die drei eingesetzten Kondensatoren besaßen eine Kapazität von 4 μ F.

Für die Permeabilisierung des Materials wurden in Abhängigkeit vom Probenmaterial elektrische Feldstärken zwischen E=0,5 kV/cm und E=7,3 kV/cm eingesetzt. Die Übertragung der elektrischen Energie in die Behandlungszelle erfolgte über eine Funkenstrecke. Für die Behandlung wurden exponentiell verlaufende Pulse mit einer Pulsdauer von 300 μs und einer Frequenz von 2 Hz eingesetzt. Die erzeugten elektrischen Pulse wurden während der Behandlung auf ein Oszilloskop (Philips, Model PM 3335) übertragen und aufgezeichnet.

3.1.2 Impedanzmessung

Der Zellaufschlussgrad (Zp) der Zellmembran wurde nach der HSI-Behandlung durch die elektro-physikalische Methode der frequenzabhängigen Leitfähigkeit, der Impedanzmessung ermittelt. Die zu messende Probe wurde dabei in ein Kunststoffröhrchen zwischen zwei in einem Abstand von 40 mm angeordneten Elektroden gegeben. Die Durchmesser des Probenröhrchens und der Elektroden betrugen 13 mm. Die Kalibrierung der Messeinrichtung wurde nach den Angaben von Angersbach, Heiz & Knorr (2002) durchgeführt. Für die Messung wurden insgesamt 16 Frequenzstufen von 3 kHz bis 100 MHz durchlaufen und zwei Werte pro Minute ermittelt. Zur Bestimmung des Zellaufschlussgrads wurden dann jeweils der zweite Messwert, bei einer Frequenz von 12 kHz, und der elfte Messwert, bei einer Frequenz von 6,25 MHz, genutzt. Die erhaltenen Daten wurden mit einem Messprogramm, welches auf der Basis von Testpoint (Capital Equipment Corp., USA) erstellt wurde, verarbeitet und gespeichert.

3.2 Rohstoffe

3.2.1 Mais

Der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse wurde sowohl an nass vermahlenen als auch an trocken vermahlenen Maiskeimlingen untersucht. Die Nass- und Trockenvermahlungen wurden im Labormaßstab durchgeführt und als Rohstoff wurde Mais der Firma Pioneer Hi-Bread Northern Europe GmbH aus dem Erntejahr 2002 bzw. 2003 mit der Sortenbezeichnung PP 39G12 verwendet.

Die Gewinnung trocken vermahlener Maiskeimlinge erfolgte am Institut für Getreidetechnologie der Technischen Universität und der Ablauf ist schematisch in **Abbildung 3.2** dargestellt. Bis zur Weiterverarbeitung wurden die Keimlinge gekühlt (4°C) und dunkel gelagert.



Die Gewinnung der Maiskeimlinge über Nassvermahlung wurde im batch-Verfahren mit Probenmengen von 1-2 kg durchgeführt. Die Maiskörner wurden zunächst in einem wässrigen Medium aus Milchsäure (1 %), Natriumsulfit (0,1 %) und Natriumchlorid (4 %) für 48 h bei unterschiedlichen Temperaturen ($30 \,^{\circ}$ C, $40 \,^{\circ}$ C und $50 \,^{\circ}$ C) gequollen. Anschließend wurde das Wasser entfernt und die gequollenen Körner grob in einer Retsch-Mühle (12er Prallblech, Stufe 1) vermahlen. Keimlinge und Schale wurden in einem Salzbad (ρ =1,2 kg/dm) von der Stärke getrennt. Unmittelbar im Anschluss an die Vermahlung fand die Behandlung der Maiskeimlinge mit gepulsten elektrischen Feldern statt.

Neben den im Labormaßstab gewonnenen nass vermahlenen Maiskeimlingen wurden auch industriell gewonnene Maiskeimlinge eingesetzt, die von der Cerestar Deutschland GmbH zur Verfügung gestellt wurden.

3.2.2 Raps

Für die Versuche wurde geschälter sowie ungeschälter erucasäurearmer Raps (00-Raps) aus dem Erntejahr 2004 verwendet, der gereinigt und flockiert wurde. Der geschälte Raps mit einem Schalenanteil von weniger als 10 % wurde von der Teutoburger Ölmühle GmbH & Co. KG und die ungeschälte Saat von der Versuchsanstalt PPM Magdeburg zur Verfügung gestellt. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 4℃ und in Dunkelheit bis zur weiteren Verarbeitung gelagert.

3.2.3 Oliven

Im Rahmen dieser Arbeit wurden spanische Oliven der Sorte Arbequina unterschiedlicher Reife und Herkunft verwendet.

Vom Instituto de la Grasa in Sevilla wurden grüne Oliven mit einer Größe von ca. 1,5 cm Länge und ca. 1 cm Breite zur Verfügung gestellt.

Reife Oliven mit einer Größe von ca. 2,5 cm Länge und ca. 1,5 cm Breite wurden von der Westfalia Separator AG, Andalucia aus Ubeda bezogen. **Abbildung 3.3** zeigt Aussehen und Zustand der beiden verwendeten Olivenarten im Vergleich.



Arbequina, Herkunft: Instituto de la Grasa, Sevillia



Arbequina, Herkunft: Westfalia Separator AG, Ubeda

Abb. 3.3: Unterschiede in Aussehen und Größe der eingesetzten Oliven aus Sevilla und Ubeda.

Die Oliven wurden bis zu ihrer Verarbeitung kurzzeitig bei einer Temperatur von 4 ℃ gelagert. Vor der Weiterverarbeitung wurden die Früchte gewaschen und alle Blätter und Steine entfernt. Die elektrische Impulsbehandlung erfolgte sowohl an ganzen Oliven als auch an Olivenmaische. Bei der Bepulsung der Olivenmaische erfolgte die Zerkleinerung in einer Retsch-Mühle (12er Prallblech, Stufe 1) vor der HSI-Behandlung und bei der Bepulsung ganzer Oliven wurden diese im Anschluss zerkleinert.

Unmittelbar nach der HSI-Behandlung erfolgte analog der Verarbeitung in Ölmühlen die Malaxion bei Raumtemperatur in einer Küchenmaschine der Firma KitchenAid mit Drei-Arm-Rührer bzw. Schneebesenrührer bei einer Rührgeschwindigkeit von 40 min⁻¹ für 30-120 min.

3.3 Ölgewinnung

3.3.1 Hexanextraktion

Für die Ölgewinnung über Hexanextraktion wurden Maiskeimlinge und Rapssaat fein vermahlen und 5-10 g Probe in Schraubverschlussflaschen (250 mL) mit 100 mL Hexan versetzt. Die Flaschen wurden anschließend bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 150 min⁻¹ in einem Rüttler (Certomat HK) geschüttelt- Maiskeimlinge für 1 h und Rapssaat für 2 h (Singh et al., 2001 a). Nach der Extraktion wurden die Proben über Papierfilter

filtriert und abschließend das überschüssige Hexan im Rotationsverdampfer der Firma Büchi Labortechnik GmbH bei 130-200 mbar abdestilliert.

3.3.2 Soxhlet-Extraktion

Bei der Extraktion über eine Soxhlet-Apparatur wurden 5-10 g der trockenen und vermahlenen Probe in eine Extraktionshülse eingewogen, mit Watte verschlossen und in das Mittelstück der Apparatur gebracht. Als Extraktionsmittel diente Petroleumbenzin, welches sich im Rundkolben befand. Anschließend wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 60 ℃ 4 h extrahiert, bevor das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer der Firma Büchi Labortechnik GmbH unter Vakuum bei 130-200 mbar abdestilliert wurde.

3.3.3 Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid (SCF-Extraktion)

Das Probenmaterial wurde zunächst fein vermahlen bevor es in einer Pilot-Anlage mit überkritischem Kohlendioxid extrahiert wurde (**Abbildung 3.4**). Diese Anlage besteht aus einem Extrakteur mit einer Kapazität von 4 L und der zusätzlichen Möglichkeit zur Rückgewinnung des Lösungsmittels. Die überkritische Extraktion mit Kohlendioxid wurde bei einem Druck von 30 MPa und einer Temperatur von 50 °C sowie einer Durchflussrate von 10 kg CO₂ je Stunde durchgeführt. Für die Extraktion wurden etwa 120-260 g an Probenmaterial eingesetzt.



Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Anlage zur Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid.

3.3.4 Pressung

Vor der Ölgewinnung wurden die Maiskeimlinge bzw. die Rapssaat zunächst auf eine Feuchte von 8-9 % benetzt und anschließend in einer Schneckenpresse (IBG Monforts, Komet, Typ CA 59 G) mit einem maximalen Durchsatz von 5 kg/h gepresst. Um die Fließfähigkeit des Öls zu erhöhen, wurde der Presskopf vor der Pressung für einige Minuten auf maximal 100 °C erwärmt. Bei allen Proben wurde eine Pressdüse mit einem Durchmesser von 11 mm verwendet. Abschließend wurden die bei der Pressung ebenfalls gewonnenen Feststoffe über Sedimentation aus dem Öl entfernt.

3.3.5 Zentrifugation

Die Olivenölgewinnung fand ausschließlich über Zentrifugation statt. Nach dem Malaxieren von 30-120 min wurde die Maische im Verhältnis 1:2 mit Leitungswasser verdünnt und in Zentrifugenbecher mit je 200 mL Inhalt gefüllt. Anschließend wurde das Gemisch bei Raumtemperatur (20 °C) für 15 min mit 4.000 g zentrifugiert wurde (Sorvall RC-5B Refrigerated Superspeed Centrifuge, Du Pont Insruments). Dabei bildeten sich die drei Phasen Öl, Prozesswasser und Feststoff. Die oberen beiden Phasen Prozesswasser und Öl wurden in Zentrifugenröhrchen (50 mL) abdekantiert und ein weiteres mal bei 4.000 g für 7 min zentrifugiert (Heraeus Megafuge 1.0 R), um eine eindeutige Phasentrennung zu erhalten. Das Öl wurde abschließend im Scheidetrichter vom Prozesswasser getrennt.

Alle gewonnenen Öle wurden bis zu ihrer weiteren Analyse verschlossen und tiefgekühlt gelagert.

3.4 Analysemethoden

Alle gewonnenen Öle wurden hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffzusammensetzung analysiert. Die dabei angewandten Methoden sind nachfolgend aufgeführt.

3.4.1 Bestimmung des Gehalts an freiem Fett

Die Bestimmung des Gesamtfettgehalts erfolgte gemäß der Formel:

$$F = \frac{m_1 - m_2}{E_{\text{Pr}\,obe}} \quad [\%] \tag{4}$$

mit: m1 Gewicht des Extraktionskolbens mit Öl in g

m₂ Gewicht des leeren Extraktionskolbens in g

E_{Probe} Einwaage in g

Der freie Fettgehalt wurde für Hexanextraktion, Soxhlet-Extraktion, Pressung und Zentrifugation bestimmt. Da es sich bei dem ermittelten Fettgehalt um Öl handelt, wird dieser Wert nachfolgend als Ölgehalt bzw. Ölausbeute bezeichnet.

3.4.2 Feuchtebestimmung

Die Bestimmung des Gehalts an Wasser erfolgte durch die Feststellung des Gewichtsverlustes bei der Trocknung des Probenmaterials, welcher nach der AOCS-Standardmethode Ac 2-41(AOCS, 1989) durchgeführt wurde.

3.4.3 Bestimmung des Gehalts an Phytosterolen

Der Gesamtphytosterolgehalt der Ölproben wurde spektrophotometrisch nach der Methode von Liebermann-Burchard bestimmt. Die quantitative und qualitative Messung einzelner Phytosterole erfolgte gaschromatographisch mittels GC-FID-Analyse (Gas Chromatography with Flame Ionization Detection).

3.4.3.1 Methode nach Liebermann-Burchard

Mit diesem photometrischen Verfahren können alle 3-Hydroxylsterole in freier und gebundener Form erfasst werden. Diese Methode ist besonders für Sterole geeignet, da sie eine Doppelbindung im Ringsystem besitzen, welche unter Verwendung eines Oxidationsmittels (SO₃) oxidiert und es somit zur Umwandlung der Sterole in einen grünen Farbstoff kommt, dessen Intensität photometrisch gemessen werden kann.

Für die Bestimmung wurden 25 mg Öl eingewogen und diese mit 5 mL einer 0,2 %-igen Tween-Chloroform-Lösung sowie 5 mL einer Reagenzlösung (Essigsäureanhydrid/konz. Schwefelsäure 4:1, v:v) versetzt. Die Lösung wurde für exakt 15 min gerührt und anschließend bei 615 nm gegen eine sterolfreie Vergleichslösung gemessen. Die Auswertung erfolgte mit einer Cholesterol-Standardreihe.

3.4.3.2 Bestimmung über GC-FID

Die Bestimmung der einzelnen Phytosterole erfolgte über GC-FID gemäß der DGF F-III (98) Standardmethode der Deutschen Gesellschaft für Fettforschung mit den folgenden Modifikationen. Zunächst wurde das Öl im Vortex homogenisiert, bevor 100 mg in ein Pyrexglasröhrchen eingewogen und mit 500 µL interner Standardlösung (1 mg/mL Betulin in Aceton) und 4 mL 3 %-iger ethanolischer Kaliumhydroxidlösung verdünnt wurden. Für die Fetthydrolyse wurde das Röhrchen für 30 min bei 80 ℃ in einem Metallblock mit Temperaturregler erwärmt. Der Inhalt der noch warmen Röhrchen wurden mit 5 mL Ethanol verdünnt und anschließend wurden von dieser Lösung 500 µL über eine SPE Aluminiumsäule (1 g/6 mL Chromabond ALOX N), die zuvor mit 10 mL Ethanol angefeuchtet wurde, gegeben. Dadurch werden die unverseifbaren Bestandteile von den freien Fettsäuren isoliert, da sie sich bei der GC-FID Analyse störend auswirken. Die Sterole wurden aus der SPE-Säule mit 500 µL Ethanol und 3 mL Tertiärbutylmethylether ausgewaschen und anschließend unter Stickstoff bei 50 °C bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 500 µL Tertiärbutylmethylether aufgenommen und davon anschließend 200 µL in ein GC-Glaseinsatzfläschen überführt und abermals bis zur Trockne unter Stickstoff bei 50 °C eingeengt. Der Rückstand wurde in 80 μL Silylierungsreagenz (N-methyl-N-trimethylsilyl-heptafluorobutyramid-Lösung mit 50 µL 1methylimidazole/mL) aufgenommen, verschlossen und für 30 min bei 110 °C erwärmt. Die Sterolanalyse erfolgte in einem Agilent 6890 GC, der mit einem Split Injektor, einem Flammenionendetektor sowie einem Autosampler ausgestattet ist. Die Probe (1 μ L) wurde bei einer Temperatur von 320 °C und einem Split von 1:20 eingespritzt. Die chromatographische Trennung der Sterole wurde über eine HP-5-MS Kapillarsäule (30 m; 0,32 mm I.D.; 0,25 µm Dicke) erreicht. Das Temperaturprogramm startete bei einer Temperatur von 240 ℃ und erhöhte sich um 3 ℃ pro Minute auf eine Endtemperatur von 325 ℃, die für 5 min gehalten wurde. Die Datenauswertung erfolgte über GC-Chemstation, wobei der Gehalt an β-Sitosterol, Campesterol, Stigmasterol und Sitostanol

darüber berechnet wurde, dass die Resonanzfaktoren zwischen den unterschiedlichen Sterolen ungefähr 1 beträgt, wie in der Originalmethode (DGF F-III (98)) beschrieben. Die Konzentrationen wurden über Standardreihen bestimmt. Jede Ölprobe wurde doppelt analysiert und der Wert gemittelt.

3.4.4 Analyse der Oxyphytosterole

Oxidationsprodukte von β -Sitosterol wurden über GC/MS-Messung bestimmt. Die Probe wurde zunächst alkalisch hydrolysiert bevor eine Festphasenextraktion durchgeführt wurde. Für die alkalische Hydrolyse wurden 200 mg öl (+ 5 µg 7 β -Hydroxycholesterol als interner Standard) mit 3 mL 1 M ethanolischer KOH versetzt und unter Lichtabschluss bei 70 °C für 60 min gerührt. Nach Zugabe von 6 mL H₂O wurde mit 4,5 M Schwefelsäure der pH-Wert auf 4 eingestellt und die Sterole mit 6 mL Chloroform extrahiert. Anschließend wurde die Probe unter Stickstoff abgedampft und in 200 µl Chloroform aufgenommen.

Für die Festphasenextraktion (SPE) wurde zunächst eine SiOH-Kartusche (1000 mg) mit 8 mL Hexan konditioniert bevor die Probe aufgetragen und mit 8 mL Hexan gewaschen wurde. Danach wurde mit 8 mL Chloroform/Isopropanol (2:1), 4 mL Diethylether + 2 % Essigsäure und 4 mL Methanol eluiert. Alle Fraktionen wurden unter Stickstoff eingedampft und ein Aliquot zur Kontrolle auf eine TLC aufgetragen und mit der Chloroform/Isopropanol-Fraktion (in 200 μl Chloroform) weitergearbeitet. In einem zweiten Arbeitsschritt wurden eine 500 mg SiOH-Kartusche mit Hexan konditioniert, die Probe aufgetragen, mit 6 mL Hexan gewaschen und mit jeweils 8 mL Hexan/Dichlormethan (9:1) + 5, 10 und 15 % Diethylether und dann 100 % Diethylether eluiert. Wieder wurden alle Fraktionen eingedampft und mittels TLC kontrolliert. Die 10, 15 und 100 % Diethylether-Fraktionen wurden vereinigt, abgedampft und die SPE damit wiederholt. Bei dieser Methode beträgt die Recovery für die Phytosterole mehr als 80 % (Test mit ³H-Sitosterol).

Für die GC/MS-Messung wurde ein Aliquot der 15 und 100 % Diethylether-Fraktionen mit BSTFA derivatisiert. Die nativen Phytosterole sollten sich in der 15 %- und oxidierte Phytosterole in der Diethyeletherfraktion befinden (Johannes & Lorenz 2004).

3.4.5 Bestimmung des Gehalts an Tocopherolen

Der Gehalt an α - und γ - Tocopherol in Raps-, Mais und Olivenöl wurde über die direkte Injektion einer Öl- Hexanlösung (Verhältnis 1:10) über eine HPLC-Anlage durchgeführt,

wie bei Morello et al. (2004) beschrieben. Die Messung und Quantifizierung erfolgte mittels einer RP 18 Säule (250 mm x 4 mm, 5 μ m Porengröße) bei einer Temperatur von 40 °C. Als mobile Phase wurde ein Methanol/Wasser-Gemisch (95:5) mit einer Durchflussrate von 1 mL/min eingesetzt. Die Messung wurde im UV-Bereich bei 280 nm durchgeführt. Für die Bestimmung der α - und γ -Tocopherolkonzentrationen wurden Standardlösungen verwendet.

3.4.6 Bestimmung des Gehalts an Polyphenolen

Der Gehalt an Polyphenolen wurde sowohl spektrophotemetrisch als auch chromatographisch über HPLC bestimmt. Die schnelle photometrische Methode ermöglicht eine Aussage über den Gesamtgehalt an Polyphenolen im Öl. Durch die chromatographische Bestimmungsmethode war es möglich, die hauptsächlich vorhandenen Polyphenole zu ermitteln.

3.4.6.1 Spektrophotometrische Bestimmung des Polyphenolgehalts

Die Bestimmung des Gesamtpolyphenolgehalts erfolgte spektrophotometrisch mittels Folin-Ciocalteus-Phenolreagenz. Die Polyphenole wurden mit einem Hexan sowie Methanol-Wasser (60 % Methanol für Olivenöl, 80 % Methanol für Raps- und Maiskeimöl) aus dem Öl extrahiert und anschließend zentrifugiert. Nach entsprechender Verdünnung wurde die Vermessung bei 765 nm durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über eine Kaffeesäure-Standardlösung (Koski et al., 2002).

3.4.6.2 Bestimmung des Polyphenolgehalts über HPLC-Analyse

Die Bestimmung der Polyphenole über HPLC wurde nach der Methode von Koski et al. (2002) durchgeführt. Als interner Standard wurde o-Coumarsäure verwendet. Für die Auswertung wurden Standardlösungen der Polyphenole Sinapin, Sinapinsäure sowie p-Coumarsäure eingesetzt.

3.4.7 Bestimmung der antioxidativen Aktivität

Die antioxidative Aktivität wurde für Raps- und Maiskeimöl durch die Entfärbung des stabilen DPPH Radikals nach der Methode von Linow & Pohl (1970) mit einigen Modifikationen durchgeführt. Dazu wurden 0,8 g Öl mit 4 mL einer 0,4 g/L DPPH-Ethylacetat-Lösung versetzt und stark geschüttelt. Die Lösung wurde anschließend für 15 min im Dunkeln bei Raumtemperatur gelagert bevor sie bei 512 nm vermessen wurde.

Die Antioxidative Aktivität wurde wie folgt berechnet:

Antioxidative Aktivität (% Hemmung DPPH)
$$\frac{Abs_{Nullprobe} - Abs_{Pr \ obe}}{Abs_{Nullprobe}} *100 = (5)$$

Für die Bestimmung der antioxidativen Aktivität von Olivenöl wurde die Methode nach Koski et al. (2002) verwendet. Dabei wurden die vorhandenen Antioxidantien zunächst aus dem Öl extrahiert und zentrifugiert. Nach ausreichender Verdünnung wurde die Extinktion mit einer DPPH-Lösung (1x10⁻⁴ M) bei 517 nm gemessen. Die Auswertung der antioxidativen Aktivität erfolgte nach Gleichung 5.

3.4.8 Analyse der Fettkennzahlen

Für eine umfassende Aussage über die Qualität der Öle und deren mögliche Veränderung durch eine HSI-Behandlung ist die Analyse der folgenden Fettkennzahlen hilfreich.

3.4.8.1 lodzahl

Die Bestimmung der lodzahl erfolgte gemäß § 35 LMBG 13.00-10.

3.4.8.2 Verseifungszahl

Die Bestimmung der Verseifungszahl erfolgte gemäß DGF-Einheitsmethode C-V 3 (02).

3.4.8.3 Säurezahl

Die Bestimmung der Säurezahl erfolgte gemäß § 35 LMBG 13.00-5.

3.4.8.4 Peroxidzahl

Die Bestimmung der Peroxidzahl erfolgte gemäß § 35 LMBG 13.00-6 nach dem Verfahren von Wheeler.

3.4.8.5 Rancimattest

Zur Bestimmung der Oxidationsstabilität der Öle wurde die Rancimat-Methode in einem Metrom 679 Rancimaten Methode 9 verwendet. Dabei wurde eine Temperatur von 120 °C und ein Luftdurchsatz von 20 L/h eingestellt (Metrom Application Bulletin).

3.4.9 Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung

Für die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung in Rapsöl wurden 10 mg Öl in 1 mL Hexan gelöst und 500 μL einer 5 %igen methanolischen Kaliummethylatlösung hinzugefügt. Das Probenröhrchen wurde fest verschlossen, geschüttelt und für 15 min bei 60 ℃ getrocknet. Anschließend wurde die Lösung für 10 min bei Raumtemperatur abgekühlt bevor sie mit 1 mL einer 2 %igen Schwefelsäure versetzt und gut durchmischt wurde. Die Lösung wurde bei 7.000-8.000 min⁻¹ für 10 min zentrifugiert und die Hexanphase vollständig in ein Vial pipettiert. Im Stickstoffstrom wurde das restliche Lösungsmittel vollständig entfernt, bevor der Rückstand wieder in 1 mL Hexan aufgenommen wurde. Vor der Injektion in den Gaschromatographen (Hewlett Packard 6890 Series GC-System mit Autosampler) wurde die Probe 1:10 verdünnt. Die Trennung erfolgte über eine Varian CP-Sil 88, 100 m Säule, bei einer Injektionstemperatur von 230 ℃ und einer Detektortemperatur von 260 ℃. Die Erwärmung erfolgte über 8 K/min auf 180 ℃, 10 min isotherm und über 3 K/min auf 235 ℃, 10 min isotherm. Die Daten wurden mittels HP-Chem Station Version A.04.02 ausgewertet.

3.4.10 Bestimmung der Farbe

Die Farben der Ölproben wurden mit einem Hunter Lab Labscan Spektrophotometer (CR-200, Minolta, Japan) ermittelt und die Farbwerte in den Hunter Koordinaten (L*, a* und b*) angegeben. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Standardweissreflektor (DIN 6174).

Bei diesem System steht L* für die Helligkeit, während a* und b* den Farbton und die Sättigung angeben. Weiterhin gibt a* die Position auf der Rot-Grün-Achse und b* die Position auf der Gelb-Blau-Achse wieder. Jedes Öl wurden dreifach vermessen und der Mittelwert berechnet. Die Gesamtfarbdifferenz ΔE wurde wie folgt berechnet:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^{*})^{2} + (\Delta a^{*})^{2} + (\Delta b^{*})^{2}}$$
(6)

wobei sich ΔL^* , Δa^* und Δb^* aus den Differenzen zu L^{*}, a^{*} und b^{*} zwischen behandelter und unbehandelter Probe berechnen.

3.4.11 Bestimmung des Chlorophyllgehalts

Die Bestimmung des Chlorophyllgehalts erfolgte nach der Methode von Minguez-Mosquera et al. (1991) unter Verwendung eines Uvikon 922 Spektrophotometers. Die Absorbtion der Öle wurde bei 670 nm gegen Cyclohexan gemessen und der Chlorophyllgehalt in der Ölprobe über eine Standardreihe von Pheophytin a berechnet.

3.4.12 Bestimmung des Carotingehalts

Der Carotingehalt der Öle wurde in Anlehnung an die Methode von Minguez-Mosquera et al. (1991) bestimmt. Dazu wurden 1,5 g Öl in ein Glasröhrchen eingewogen und in 5 mL Cyclohexan gelöst. Nach kräftigem Schütteln wurde die Extinktion bei 470 nm gemessen. Die Auswertung erfolgte über eine β-Carotin-Standardlösung.

4. Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden die im Rahmen der Arbeit erhaltenen Ergebnisse dargestellt und hinsichtlich der Aufgaben- und Problemstellung diskutiert.

4.1 Charakterisierung der Zellpermeabilisierung durch Impedanzmessung

Durch eine Behandlung mit gepulsten elektrischen Feldern können Zellmembranen reversibel oder irreversibel permeabilisiert werden. Mit Hilfe der Impedanzmessung ist es möglich, den Einfluss elektrischer Impulse anhand der frequenzabhängigen Leitfähigkeit und dem daraus resultierenden Zellaufschlussgrad zu ermitteln. Bei vollständig intakten Membranen (Zp=0) hat die spezifische Leitfähigkeit einen sigmoiden Verlauf. Mit steigender Membranpermeabilisierung werden die Kurvenverläufe flacher, bis sie schließlich bei komplettem Zellaufschluss (Zp=100 %) einen geradlinigen Verlauf annehmen und keine frequenzabhängige Leitfähigkeit mehr vorhanden ist.

Alle untersuchten Proben wiesen durch eine Feuchte von mindestens 50 % auf, besaßen also die nötige Grundleitfähigkeit für eine erfolgreiche Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen. Dadurch kam es bei allen Proben zu einer Membranpermeabilisierung, welche mit höheren spezifischen Energieeinträgen anstieg und sich je nach Untersuchungsmaterial durch eine Abschwächung im Kurvenanstieg widerspiegelte.

Sowohl nass vermahlene als auch trocken vermahlene Maiskeimlinge wurden mit elektrischen Feldstärken zwischen E=0,5 kV/cm und E=7,3 kV/cm und unterschiedlicher Pulsanzahl permeabilisiert (**Abbildungen 4.1a und 4.1b**). Mit zunehmenden Energieeintrag konnte bei beiden Maisvermahlungen eine erhöhte Leitfähigkeit festgestellt werden. Der Kurvenverlauf trocken vermahlener Maiskeimlingen ist dabei sigmoider als bei nass vermahlenen Keimlingen. Dies kann mit der noch vorhandenen Vitalität der Keimlinge begründet werden, deren intakte Zellmembranen stärker ausgeprägte frequenzabhängige Leitfähigkeiten besitzen.

Bei nass vermahlenen Maiskeimlingen ist die frequenzabhängige Leitfähigkeit bei höheren spezifischen Energieeinträgen nicht so deutlich ausgeprägt und die Kurve flacher verlaufend, was auf eine geringere Permeabilisierung schließen lässt.





Abb. 4.1a: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz bei nass vermahlenen Maiskeimlingen, industriell gewonnen.

Abb. 4.1b: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz bei trocken vermahlenen Maiskeimlingen.

Der Zellaufschlussgrad nass und trocken vermahlener Keimlinge ist aus **Abbildung 4.2** zu entnehmen. Danach erreichen gegenüber der Nullprobe trocken vermahlene Maiskeimlinge einen maximalen Zellaufschlussgrad von 30 % bei einem Energieeintrag von 91,3 kJ/kg und nass vermahlene Keimlinge von maximal 22 % bei einem Energieeintrag von 84 kJ/kg. Trocken vermahlene Keimlinge wurden für mehrere Stunden in Leitungswasser eingeweicht, da zuvor durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass bei längerer Einweichzeit und gleichen Energieeinträgen ein höherer Zellaufschlussgrad erreicht wird. Eine Einweichzeit von 3 h wurde dabei als ausreichend ermittelt.

340

Bei der Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen wurde hauptsächlich ein homogenes Material verwendet, welches nur gering durch vorhandene Schalen verunreinigt war. Im Gegensatz zu nass vermahlenen Maiskeimlingen besaßen die trocken vermahlenen Keimlinge aufgrund schonender Trocknung vitale Keimlinge, die über das Tetrazoliumverfahren bestimmt wurden. Durch die vorhandene Vitalität ist eine reversible Permeabilisierung durch HSI mit geringen elektrischen Feldstärken unter E=1 kV/cm möglich. Die Vitalität trocken vermahlener Maiskeimlinge könnte eine Begründung für den höheren Zellaufschlussgrad gegenüber nass vermahlenen Keimlingen sein, da es während des Quellprozesses ein Aufschluss der Keimlinge stattfindet und daher durch den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse geringere zusätzliche Permeabilisierungen möglich sind.



Abb. 4.2: Zellaufschlussgrad trocken und nass vermahlener Maiskeimlinge bei steigendem spezifischem Energieeintrag.

In **Abbildung 4.3** ist der über Impedanzmessung ermittelte Volumenanteil intakter Zellen bei Quellwassertemperaturen von 30°C, 40°C und 50°C angegeben. Reproduzierbare Daten wurden erst nach ca. 5 h gemessen, da nach dieser Zeit die Maiskörner eine ausreichende Feuchte für die Messung besaßen. Bei einer Quellwassertemperatur von 30°C wurde keine Veränderung oder Abnahme der intakten Zellen festgestellt, bei einer Quellwassertemperatur

von 50 °C jedoch wiesen die Maiskeimlinge nach einer Zeit von 50 h lediglich noch ca. 30 % intakte Zellmembranen auf.

Diesen Effekt der Quellwassertemperatur belegen auch Daten weiterer Impedanzmessungen zwischen handseparierten Maiskeimlingen, deren Körner lediglich in Wasser eingeweicht wurden sowie vermahlenen Maiskeimlingen. nass Danach ergeben sich durch den Quellprozess bereits erhebliche physiologische Veränderungen der Keimlingsmembran, was zu einem



Abb. 4.3: Verlauf des Volumenanteils intakter Zellen während des Quellprozesses von Maiskeimlingen bei unterschiedlichen Quellwassertemperaturen.

Zellaufschlussgrad von bis zu 25 %, im Verhältnis zu in Leitungswasser bei gleicher Temperatur gequollenen Maiskeimlingen, führt. Anschließend konnte die Membran nass vermahlener Keimlinge durch elektrische Hochspannungsimpulse nochmals um zusätzlich 22 % permeabilisiert werden.

Trocken vermahlene Keimlinge besitzen intakte Membranen und die Anwendung gepulster elektrischer Felder lässt mehr Anwendungen einer Membranpermeabilisierung zu, weshalb die erzielbaren Zellaufschlussgrade über denen der Nassvermahlung liegen.

Nicht dargestellt ist der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf Maiskörner. Der maximal erreichbare Zellaufschlussgrad betrug dabei 11 % bei einem spezifischen Energieeintrag von 91,4 kJ/kg (E=7,3 kV/cm, n=120) im Vergleich zur unbehandelten Probe. Dieser niedrige Zellaufschlussgrad ist vor allem durch den inhomogenen Kornaufbau mit den Hauptkomponenten horniges und mehliges Endosperm, Keimling und Schale und den daraus resultierenden unterschiedlichen Leitfähigkeiten und Wasserverteilungen, begründet.

Bei der Behandlung von Maiskeimlingen mit gepulsten elektrischen Feldern ist neben den variablen Parametern elektrische Feldstärke und Pulsanzahl vor allem die Vermahlung der Maiskörner für den möglichen Zellaufschlussgrad von Bedeutung. Aufgrund der ermittelten Ergebnisse wurden für die weiteren Versuche zur Untersuchung des Einflusses elektrischer Impulse auf Ölausbeute und funktionelle Zellinhaltsstoffe von Maiskeimlingen spezifische Energieeinträge von W_{spez}=0,62 kJ/kg für eine reversible Permeabilisierung bei trocken vermahlenen Maiskeimlingen und bis zu 91,4 kJ/kg für eine irreversible Permeabilisierung der Maiskeimlinge angewandt.

In **Abbildung 4.2** ist weiterhin zu erkennen, dass sowohl bei nass als auch trocken vermahlenen Keimlingen bereits mit niedrigen spezifischen Energieeinträgen bis 25 kJ/kg der Hauptteil der Zellpermeabilisierung erreicht wird. Erst bei deutlich höheren Energieeinträgen von über 80 kJ/kg ist eine signifikante Steigerung des Zellaufschlussgrads erzielt worden.

Die **Abbildungen 4.4a und 4.4b** zeigen die über Impedanzmessung ermittelten frequenzabhängigen Leitfähigkeiten von geschälter und ungeschälter Rapssaat. Obwohl die Schälung der Saat lediglich ein simpler mechanischer Prozess ist, hat dieser jedoch einen deutlichen Einfluss auf die Struktur der Saat und die daraus resultierende Permeabilisierung. Beide Rapsproben wurden mit elektrischen Feldstärken zwischen E=3,0 kV/cm und E=7,0 kV/cm sowie einer Pulsanzahl von n=60 bzw. n=120 behandelt.



Abb. 4.4a: Frequenzabhängige Leitfähigkeit von geschälter Rapssaat.

Abb. 4.4b: Frequenzabhängige Leitfähigkeit von ungeschälter Rapssaat.

Bei geschälter Rapssaat ist der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse und der anschließenden Permeabilisierung der Membran deutlich durch den flacher werdenden Kurvenverlauf zu erkennen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche der geschälten Saat bereits durch den Schälprozess beschädigt wurde und somit die Membranpermeabilisierung erleichtert wird. Weiterhin ist es möglich, dass die Impedanzmessung sowie auch die HSI-Behandlung durch vorhandene Schalen gestört werden und durch die Impedanzmessung somit keine genauen Daten ermittelt werden können. Die ungeschälte Rapssaat weist mit um ca. 25 S/m höheren Leitfähigkeiten gegenüber der geschälten Saat einige Unterschiede in der Permeabilisierung auf. Ungeschälter Raps ist durch die vorhandenen Schalen inhomogener, was zu Feuchteunterschieden innerhalb der Probe führt. Während der HSI-Behandlung kann es dann zu ungleichmäßigen Feldverteilungen der elektrischen Energie in der Behandlungszelle kommen, was eine ungleichmäßige Behandlung der Saat zur Folge hat. Somit ist auch bei steigenden Energieeinträgen keine deutliche Änderung der spezifischen Leitfähigkeit festzustellen.

Der größere Effekt pulsierender elektrischer Felder auf geschälte Rapssaat (gegenüber ungeschälter Saat) ist auch aus dem in **Abbildung 4.5** dargestellten höheren Zellaufschlussgrad zu erkennen.

Sowohl bei geschälten als auch bei ungeschälten Proben wurde mit steigendem Energieeintrag ein erhöhter Zellaufschlussgrad gemessen. Dabei weisst die geschälte Rapssaat mit maximal 55 % jedoch einen deutlich höheren Zellaufschluss auf als ungeschälte Saat mit maximal 17 %.



Abb. 4.5: Zellaufschlussgrad geschälter und ungeschälter Rapssaat in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags.

Weiterhin geht aus der Abbildung hervor, dass bereits mit geringen Energieeinträgen von 0,5-22 kJ/kg bei beiden Proben fast der gesamtmögliche Zellaufschluss erreicht wird. Wie auch schon bei den Maiskeimlingen festgestellt, bewirken deutlich höhere elektrische Feldstärken bei geschälter Rapssaat lediglich eine Steigerung des Zellaufschlussgrads um ca. 5 % und bei ungeschälter Rapssaat um ca. 3 %. Für die nachfolgenden irreversiblen Permeabilisierungen von Raps wurden spezifische Energieeinträge von 21,4 kJ/kg (E=5 kV/cm, n=60 Pulse) und 84 kJ/kg (E=7,0 kV/cm und n=120 Pulse) gewählt.

In weiteren Versuchen wurde ermittelt, dass auch mit steigender Pulsanzahl bei gleichbleibender elektrischer Feldstärke eine höhere Permeabilisierung erreicht werden kann. Bei geschälter Rapssaat wurde zum Beispiel bei einer elektrischen Feldstärke von 0,5 kV/cm nach 30 Pulsen ein Zellaufschlussgrad von 13 %, nach 60 Pulsen von 13,8 % und nach 120 Pulsen von 15,7 % ermittelt.

Bei der Behandlung von Rapssaat mit elektrischen Hochspannungsimpulsen fiel auf, dass neben den Parametern elektrische Feldstärke und Pulsanzahl zusätzlich auch eine mechanische Vorbehandlung der Saat, zum Beispiel durch Schälung, einen Einfluss auf die Permeabilisierung hat und zu höheren Zellaufschlussgraden führt. Einen weiteren wichtigen Einfluss hat die Homogenität der Probe, die eine gleichmäßige Behandlung mit elektrischen Impulsen ermöglicht und somit lokal unterschiedliche Feldverteilungen vermeidet. Die frequenzabhängige Leitfähigkeit von ganzen Oliven bzw. Olivenmaische nach einer HSI-Behandlung mit elektrischen Feldstärken zwischen E=0,5 kV/cm und E=5,8 kV/cm ist in den **Abbildungen 4.6a und 4.6b** wiedergegeben. Im Gegensatz zu Maiskeimlingen und Rapssaat besitzen Oliven mit ca. 1000 S/m eine deutlich höhere spezifische Leitfähigkeit. Diese lässt sich vor allem mit dem homogen zusammensetzten Olivenfleisch sowie den vorhandenen leitfähigen Inhaltsstoffe begründen.



Abb. 4.6a: Frequenzabhängige Leitfähigkeit nach der Bepulsung von Olivenmaische aus grünen Oliven in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags.

Abb. 4.6b: Frequenzabhängige Leitfähigkeit nach der Bepulsung ganzer grüner Oliven in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags.

Die Betrachtung beider Abbildungen macht die Unterschiede im Verlauf der Leitfähigkeit zwischen zerkleinerten und ganzen Oliven deutlich. Die spezifische Leitfähigkeit ganzer Oliven vor und nach der HSI-Behandlung besitzt einen sigmoiden Verlauf. Mit steigenden Energieeinträgen erhöht sich die Leitfähigkeit und der Kurvenverlauf wird flacher. Auffällig ist, dass es zwischen den elektrischen Feldstärken von E=1,5 kV/cm und E=2,5 kV/cm einen Sprung in der Leitfähigkeit um ca. 900 S/m gibt, die bisher bei keinem weiteren Zellmaterial beobachtet wurde.

Die Leitfähigkeitsverläufe der Olivenmaische unterscheiden sich zu denen ganzer Oliven durch deutlich flachere Kurven bei hohen Leitfähigkeiten zwischen 1400-2700 S/m. Der Kurvenverlauf, der mit E=2,0 kV/cm und n=60 Pulsen behandelten Maische, verläuft deutlich abgeflachter als bei der unbehandelten Probe, was auf einen hohen Zellaufschluss schließen lässt. Die eingesetzten elektrischen Feldstärken liegen deutlich unter denen von Maiskeimlingen und Rapssaat, da bereits mit sehr geringen Energieeinträgen von 0,2-4,0 kJ/kg hohe zusätzliche Zellaufschlussgrade von maximal 50 % erzielt werden können

(**Abbildung 4.7**). Bei der Permeabilisierung von Olivenmaische durch elektrische Hochspannungsimpulse wurden stets höhere Werte erreicht als nach der HSI-Behandlung ganzer Oliven. Diese Werte sind hauptsächlich auf den Voraufschluss der Maische sowie auf die homogenere Struktur durch Zerkleinerung von Kernen und Fruchtfleisch und deren gleichmäßige Verteilung in der Maische zurückzuführen.



Abb. 4.7: Zellaufschlussgrad von Olivenmaische und ganzen grünen Oliven in Abhängigkeit des spezifischen Energieeintrags.

4.2 Steigerung der Ölausbeute durch elektrische Hochspannungsimpulse

Pflanzliche Öle bestehen zu ca. 97 % aus Triglyceriden, die zum größten Teil in den Saaten als Reservestoff für Keimung und post-keimende Entwicklungen gespeichert werden. Diese Triglyceride befinden sich in kleinen einzelnen intracellularen Organellen, den sogenannten Ölkörpern, welche auch Lipidkörper, Oleosome oder Spherosome genannt werden. Die kugelförmigen Ölkörper haben einen Durchmesser von 0,5-2,0 µm und bestehen aus einer Triglyceridmatrix, welche von einer Monoschicht aus Phospholipiden und darin mit eingeschlossenen Proteinen umgeben ist (**Abbildung 4.8**).



Während der irreversiblen Behandlung mit elektrischen

Impulsen kommt es zur Schädigung der Membranen und zur Porenbildung. Durch diesen
Aufschluss können die Ölkörper leichter aus dem Zellverband gedrängt und gewonnen werden.

Nachfolgend ist der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf die Ölausbeute von Maiskeimlingen, Rapssaat sowie Oliven dargestellt. Für die Ölgewinnung aus Mais und Raps werden die Verfahren der Extraktion mit Hexan, Pressung sowie Extraktion mit überkritischem CO₂ (SCF-Extraktion) miteinander verglichen. Für die Ölgewinnung aus Oliven wurde die Zentrifugationsmethode eingesetzt.

4.2.1 Mais

Die Ölausbeute trocken vermahlener Maiskeimlinge nach unterschiedlicher HSI-Behandlung ist in **Abbildung 4.9** zusammengefasst. Die Keimlinge wurden reversibel bei einer elektrischen Feldstärken von E=0,6 kV/cm und n=120 Pulsen behandelt und anschließend bei Temperaturen von 60 °C und 38 °C getrocknet sowie bei Raumtemperatur über 24 h abgestanden und anschließend mit 38 °C getrocknet. Durch die Abstehzeit sowie die sehr schonende Trocknung soll den permeabilisierten und gestressten Keimlingen Zeit für die Bildung von Metaboliten gegeben werden. Nach einstündiger Hexanextraktion und einer 24-stündigen Abstehzeit konnte durch reversible Permeabilisierung die Ölausbeute von 18 % (unbehandelte Pobe) auf 24,5 % gesteigert werden.



Abb. 4.9: Ölausbeuten nach Hexanextraktion trocken vermahlener Keimlinge nach reversibler und irreversibler Permeabilisierung und unterschiedlichen Trocknungsbedingungen.

Untersuchungen bei verringerter Abstehtemperatur von 7 ℃ haben ebenfalls einen Anstieg der Ölausbeute ergeben. Diese fällt jedoch mit maximal 21,2 % geringer aus als beim Abstehen bei Raumtemperatur. Bei einer irreversiblen Permeabilisierung mit elektrischen Feldstärken von E=7,3 kV/cm und n=120 Pulsen konnte eine geringe Steigerung der Ölausbeute um 12 % gegenüber der unbehandelten Probe erreicht werden. Prinzipiell ist es also möglich, durch eine reversible Permeabilisierung der Membran, die Ölausbeute trocken vermahlener Maiskeimlinge zu erhöhen, wenn schonende Extraktionsbedingungen gewählt werden.

Bei der Verwendung industriell hergestellter trocken vermahlener Maiskeimlinge konnte die Ölausbeute bei reversibler Permeabilisierung nicht erhöht werden und bei irreversibler Permeabilisierung ergaben sich lediglich geringe Anstiege unter 1 %.

Bei der industriellen Nassvermahlung werden Quellwassertemperaturen von ungefähr 50 ℃ eingesetzt. In dieser Arbeit wurde zusätzlich der Einfluss niedrigerer Quellwassertemperaturen von 30 ℃ und 40 ℃ untersucht. Die in **Abbildung 4.10** dargestellten Ölausbeuten wurden über schonende Hexanextraktion ermittelt. Es wurde festgestellt, dass die Quellwassertemperatur einen deutlichen Einfluss auf die spätere Ölausbeute besitzt.





Quellwassertemperaturen unter 40 °C führen zu deutlichen geringeren Ölausbeuten. Nach dem Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse konnte jedoch bei allen Quellwassertemperaturen eine Steigerung der Ölausbeute festgestellt werden.

Der größte Anstieg im Verhältnis zur unbehandelten Probe wurde bei E=0,9 kV/cm und 30 °C Quellwassertemperatur um 39 % und bei E=3 kV/cm bei 50 °C um 28 % ermittelt. Die höchsten Ölausbeuten wurden nach der Permeabilisierung bei einer Temperatur von 50 °C festgestellt.

Deutlich höhere Ausbeuten als über Hexanextraktion werden durch Pressung und überkritische CO₂-Extraktion sowie durch eine zusätzliche Extraktion der Rückstande erreicht. In Abbildung 4.11a ist die Gesamtölausbeute unbehandelter nass vermahlener Maiskeimlinge bei den verschiedenen Gewinnungsmethoden gezeigt. Wie bereits bei reiner Hexanextraktion festgestellt, wurden auch bei Pressung und überkritischer CO₂-Extraktion deutlich höhere Ölausbeuten bei Quellwassertemperaturen über 30℃ erzielt. Bei unbehandelten Maiskeimlingen beträgt die maximale Ölausbeute bei der Kombination von Pressung und Hexanextraktion 35,3 % und bei der Kombination von CO2-Extraktion mit Hexanextraktion 32,9 %. Die ermittelten Ausbeuten nach der Permeabilisierung (E=3 kV/cm, n=120 Pulse) der Maiskeimlinge sind in Abbildung 4.11b wiedergegeben. Die Ausbeuten konnten bei allen Ölgewinnungsmethoden durch eine Permeabilisierung der Keimlingsmembran deutlich gesteigert werden. Dabei wurden Anstiege um 27 % bei Hexanextraktion, um 25 % nach Pressung und um 15 % nach der SCF-Extraktion erzielt.



Abb. 4.11a: Gesamtölausbeute unterschiedlich gewonnener Öle aus nass vermahlenen, unbehandelten Maiskeimlingen, gequollen bei 30 ℃ und 50 ℃.



Abb. 4.11b: Gesamtölausbeute unterschiedlich gewonnener Öle aus nass vermahlenen, behandelten Maiskeimlingen bei E=3 kV/cm und n=120 Pulsen, gequollen bei 30 ℃ und 50 ℃.

Bei einstufiger Ölgewinnung wurden die höchsten Ölausbeuten durch überkritische CO₂-Extraktion erzielt. Bei unbehandelten Keimlingen lag die Ausbeute bei 27 % und durch die HSI-Behandlung konnte nach der SCF-Extraktion sogar eine Ölausbeute von 33,6 % erzielt werden. Bei einstufiger Pressung konnte die Ölgaubeute von 16,4 % bei unbehandelten auf 22,1 % bei permeabilisierten Maiskeimlingen gesteigert werden.

Wie die **Abbildungen 4.11a und 4.11b** zeigen, ist es sinnvoll, nach Pressung bzw. überkritischer CO₂-Extraktion eine zusätzliche Extraktion mit Lösungsmitteln durchzuführen, da sich noch erhebliche Mengen Öl im Rückstand befinden. Insgesamt wurden bei der zweistufigen Ölgewinnung die höchsten Ölausbeuten bei Pressung mit anschließender Hexanextraktion erreicht.

Der durch Soxhlet-Extraktion ermittelte Ölgehalt nass vermahlener Keimlinge betrug 45 %. Dies als Ausgangsbasis (=100 %) gesetzt, lag der separierte Ölanteil in Abhängigkeit von der Ölseparierung bei unbehandelten Maiskeimlingen zwischen 36-78 % und bei permeabilisierten Keimlingen zwischen 60-98 %, des mittels Soxhlet-Extraktion ermittelten Anteils.

Die Untersuchungen zur Ölausbeute der Maiskeimlinge ergaben, dass neben der Quellwassertemperatur und der Ölgewinnungsmethode auch die Anwendung pulsierender elektrischer Felder einen wichtigen Einfluss auf die Ölausbeute hat.

Die Ergebnisse der trocken vermahlenen Keimlinge haben weiterhin gezeigt, dass es durch eine schonende Behandlung der Maiskeimlinge möglich ist, diese reversibel zu permeabilisieren und somit den Stoffwechsel anzuregen, um die Ausbeute an Zellinhaltsstoffen zu erhöhen.

4.2.2 Raps

In **Abbildung 4.12** ist der Aufbau einer Rapskernzelle dargestellt, einschließlich der optisch sichtbaren Oleosome. Durch eine Schädigung der Zellmembran durch pulsierende elektrische Felder ist ein erleichterter Austritt der Öltröpfchen aus der Zelle vorstellbar.





Für die Analyse des Einflusses von HSI auf Raps wurde geschälte und ungeschälte Saat verwendet. Die maximal ermittelten Ölgehalte nach Soxhlet-Extraktion sind in **Abbildung 4.13** dargestellt. Danach wies geschälte Rapssaat mit 24,9 % einen deutlich niedrigeren Ölgehalt auf als ungeschälte Rapssaat mit 42,7 %.



Abb. 4.13: Ölausbeuten nach Soxhlet-Extraktion von unbehandelter und mit E=7 kV/cm permeabilisierter geschälter und ungeschälter Rapssaat.

Durch eine Behandlung der Saat mit elektrischen Hochspannungsimpulsen (E=7 kV/cm, n=120 Pulse) konnte die Ölausbeute bei geschälter Saat um 28 % und bei ungeschälter Saat um maximal 6 % gesteigert werden.

Die Abbildungen 4.14a und 4.14b zeigen die über Hexanextraktion, Pressung und überkritischer CO₂-Extraktion ermittelte Gesamtölausbeuten aus geschälter und ungeschälter, permeabilisierter und unbehandelter Saat. Bei geschälter Rapssaat wurde bei allen drei Ölgewinnungsmethoden eine Steigerung der Ausbeute durch die HSI-Behandlung festgestellt. Die maximale Ölausbeute wurde mit 43 % bei Pressung, von zuvor mit einer elektrischen Feldstärke von E=7 kV/cm und n=120 Pulsen permeabilisierter Saat ermittelt. Dies entspricht einer Steigerung gegenüber der unbehandelten Saat um c. 15,6 %. Durch eine zusätzliche Hexanextraktion konnte die Ölausbeute auf bis zu 48,8 % gesteigert werden. Bei ungeschälter Rapssaat wurden die höchsten Ölausbeuten durch Extraktion mit überkritischem CO₂ erzielt, jedoch konnte der Ölgehalt, im Gegensatz zur Soxhlet-Extraktion, durch die HSI-Behandlung nicht signifikant gesteigert werden. Bei geschälter Rapssaat wurden nach irreversibler Permeabilisierung und anschließender Ölgewinnung über Hexanextraktion und Pressung Anstiege der Ölausbeute um 11-13 % nachgewiesen. Wie bereits bei Maiskeimlingen festgestellt, ist es auch bei Rapssaat sinnvoll, das Öl weitestgehend vollständig durch eine zusätzliche Hexanextraktion zu entfernen. Bei der ungeschälten Rapssaat kann damit die Ölausbeute noch einmal um etwa 5 % gesteigert werden und es ist kein Unterschied zwischen behandelten und unbehandelten Proben festzustellen.





Ölseparierung

zusätzliche Hexanextraktion

Abb. 4.14a: Ölausbeuten geschälter Rapssaat nach unterschiedlicher HSI-Permeabilisierung sowie Gewinnung über Hexanextraktion, Pressung und SCF-Extraktion.

Abb. 4.14b: Ölausbeuten ungeschälter Rapssaat nach unterschiedlicher HSI-Permeabilisierung sowie Gewinnung über Hexanextraktion, Pressung und SCF- Extraktion.

Bei geschälter Rapssaat beträgt durch eine zusätzliche Hexanextraktion gewonnene Ölanteil wischen 5 % und 11 %, wobei ebenfalls kein Unterschied zwischen den unterschiedlich behandelten Proben festzustellen ist.

4.2.3 Oliven

Bei guter Verfahrenstechnik werden durch Zentrifugation oder Dekantieren 80-85 % des Gesamtgehalts an Öl aus den Oliven gewonnen. Den größten Einfluss auf die Ölausbeute hat dabei der Malaxionsprozess. Nachfolgend soll geklärt werden, ob es möglich ist, durch HSI die Zellen soweit aufzuschließen, dass die, die Qualität des Öls negativ beeinflussende, Malaxionszeit verringert werden oder aber mehr Öl bei gleichbleibender Rührzeit gewonnen werden kann.

Die Ölausbeuten permeabilisierter und unbehandelter grüner und blauer Oliven der Sorte Arbequina sind in den **Abbildungen 4.15 und 4.16** dargestellt. Bei beiden Reifestadien der Oliven ist ein Anstieg der Ölausbeute mit längerer Malaxionszeit zu erkennen.





Bei den grünen, unreifen Oliven fällt auf, dass die Ölausbeute bis zu einer Malaxionszeit von ca. 40 min um bis zu 38 % unter den Ölausbeuten der permeabilisierten Oliven liegen. Nach 120 min sind die Ausbeuten mit etwa 26 % nahezu identisch. Es konnten keine Unterschiede zwischen der Permeabilisierung ganzer Oliven und Olivenmaische festgestellt werden.

Der maximale Ölgehalt, ermittelt über Soxhlet-Extraktion, betrug für die unreifen Oliven 44,8 %. Somit wurden durch Zentrifugation maximal 58 % des vorhandenen Öls gewonnen, wenn die Ölausbeute über Soxhlet-Extraktion als 100 % gesetzt wird.

Bei den untersuchten blauen, reifen Oliven wurde ein geringerer Ölgehalt nach Zentrifugation als bei den grünen Oliven ermittelt, obwohl der Ölgehalt nach Soxhlet-Extraktion 54 % betrug. Nach einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen konnte die Ölausbeute sowohl direkt nach der Zerkleinerung der Oliven als auch nach einer Malaxionszeit von 120 min um maximal 10 % gesteigert werden. Nach Malaxionszeiten zwischen 30 und 90 min wurden keine Unterschiede der Ölausbeute zwischen behandelten und unbehandelten Oliven festgestellt (**Abbildung 4.16**).





Da das Olivenöl durch Zentrifugation nur unvollständig gewonnen wurde, wurde zusätzlich der Ölgehalt der getrockneten Trester über Soxhlet-Extraktion ermittelt (**Tabelle 4.1**). Dabei stelle sich heraus, dass bei allen HSI-behandelten Proben im Trester nach der Behandlung mit pulsierenden elektrischen Feldern weniger Öl enthalten ist und der Ölgehalt im Rückstand auch mit längeren Malaxionszeiten abnimmt. Die Restölgehalte waren nach der Permeabilisierung bei beiden Reifestadien der Oliven in der Maische niedriger als nach der Behandlung ganzer Oliven.

	u	nreife, grüne Oliven		reife, blaue Oliven		ven
HSI-	Kontrolle	ganze Oliven	Olivenmaische	Kontrolle	ganze Oliven	Olivenmaische
Malaxionszeit		E=2,5 kV/cm, n=120	E=2,0 kV/cm, n=60		E=2,5 kV/cm, n=120	2,0 kV/cm, n=60
30 min	25,9 ± 0,9	27,4 ± 0,8	21,3 ± 2,1	17,3±2,7	27,3 ± 6,6	19,9 ± 2,3
90 min	30,0 ± 0,5	18,1 ± 1,8	17,8 ± 1,4	18,7 ± 3,0	20,2 ± 2,4	19,0 ± 1,8

Tab. 4.1:Ölgehalte der getrockneten Oliventrester nach der Zentrifugation und unterschiedlicher
HSI-Behandlung grüner und blauer Oliven

4.3 Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf den Gehalt funktioneller Zellinhaltsstoffe im Öl

Durch eine Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen ist es möglich, die Ölausbeute zu erhöhen (siehe Kapitel 4.2). Es ist anzunehmen, dass weitere Zellinhaltsstoffe durch einen zuvor durchgeführten Zellaufschluss gewonnen werden können. In den folgenden Kapiteln werden die Veränderungen der wichtigsten Ölinhaltsstoffe nach einer Behandlung der Ölsaat bzw. -früchte mit elektrischen Hochspannungsimpulsen aufgezeigt.

4.3.1 Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf Phytosterolgehalt und Phytosterolzusammensetzung

Der Gesamtgehalt an Phytosterolen im Öl wurde über das spektrophotometrische Verfahren nach Liebermann-Burchard und die qualitative Zusammensetzung der Phytosterole im Öl

über eine GC-FID Methode ermittelt. Die einzelnen Konzentrationen sowie eventuelle Änderungen des Phytosterolgehaltes nach einer HSI-Behandlung auf Maiskeimlinge, Raps und Oliven sind nachfolgend dargestellt.

4.3.1.1 Mais

Die untersuchten Maiskeimöle besaßen einen Phytosterolgehalt von 880-1200 mg/100 g Öl, was auch den in der Literatur angegebenen Daten entspricht (Verleyen et al., 2002). Die Datentabellen der einzelnen Proben befinden sich im Anhang.

Öle aus trocken vermahlenen Maiskeimlingen wiesen dabei unabhängig von der Ölgewinnungsmethode (Hexanextraktion, Pressung und überkritische CO₂-Extraktion) leicht höhere Konzentrationen an Phytosterolen auf als aus nass vermahlenen Keimlingen gewonnene Öle. Kein Unterschied im Phytosterolgehalt der Öle wurde bei der Verwendung unterschiedlicher Quellwassertemperaturen festgestellt.

Durch Pressung und SCF-Extraktion aus trocken vermahlenen Maiskeimlingen gewonnene Öle besaßen einen um ca. 100 mg/100 g Öl höheren Phytosterolgehalt als mit Hexan extrahierte Öle.

Durch eine irreversible Permeabilisierung der Zellmembran ließ sich der Phytosterolgehalt in den unterschiedlich gewonnenen Maiskeimölen nicht erhöhen.

Die Anwendung elektrischer Feldstärken von E=0,6 kV/cm für eine reversible Permeabilisierung der Membran führte bei allen untersuchten Ölgewinnungsmethoden zu einem Anstieg der Phytosterolkonzentration im Maiskeimöl. Eine Erhöhung um bis zu 10,5 % wurde dabei nach einer Abstehzeit von 24 h, anschließender Trocknung bei 38 °C für noch einmal 24 h und überkritischer CO₂-Extraktion ermittelt.

Dieser Effekt konnte auch bei Keimlingen aus industrieller Trockenvermahlung festgestellt werden, der **Abbildung 4.17** zu entnehmen ist. In dieser Grafik sind weiterhin die Änderungen der einzelnen Phytosterolkomponenten nach einer HSI-Behandlung aufgezeigt. Das am häufigsten in Maiskeimrohölen vorkommende Phytosterol ist β -Sitosterol, mit Konzentrationen von 541-645 mg/100 g Öl (55-67 %), gefolgt von Campesterol mit einem Gehalt von 168-200 mg/100 g Öl (18-24 %) und Stigmasterol mit einer Konzentration von 58-67 mg/100 g Öl (4-8 %) (Verleyen et al., 2002; Moreau, 2005). Durch eine reversible HSI-Behandlung konnte die Phytosterolkonzentration im Öl von 667 mg/100 g Öl auf maximal 835 mg/100 g Öl bei der Labortrockenvermahlung und von 913 mg/100 g Öl auf maximal

1028 mg/100 g Öl bei der industriellen Trockenvermahlung und anschließender Hexanextraktion erhöht werden. Die Phytosterolzusammensetzung änderte sich dabei unwesentlich. Die Phytosterole der im Labor hergestellten trocken vermahlenen Keimlinge setzen sich zu etwa 64-67 % aus β -Sitosterol, zu 25-27 % aus Campesterol und zu 7-8,5 % aus Stigmasterol zusammen. Die industriell gewonnenen Keimlinge hingegen zeichneten sich durch einen höheren β -Sitosterolgehalt (71 %) und niedrigeren Stigmasterolgehalt (5,8 %) aus. Diese Unterschiede können vor allem in der verwendeten Sorte sowie anderen Anbaubedingungen bzw. -regionen begründet liegen.





Insgesamt kommt es durch eine elektrische Hochspannungsimpulsbehandlung nicht zu einer Konzentrierung einzelner Phytosterolkomponenten sondern zu einer gleich verteilten Erhöhung aller Komponenten im Öl.

Ebenfalls keine Unterschiede der Phytosterolzusammensetzung im Öl konnten zwischen im Labor hergestellten trocken und nass vermahlenen Maiskeimlingen sowie bei unterschiedlichen Methoden der Ölgewinnungen festgestellt werden.

Neben der Extraktion der Maiskeimlinge wurden zusätzlich die bei den Vermahlungen anfallenden Schalen aufgefangen und entsprechend ihrer Größe in Fraktionen ausgesiebt, gewässert und mit elektrischen Hochspannungsimpulsen behandelt bzw. ohne HSI-Behandlung mit Hexan extrahiert. Die nach dieser Behandlung bestimmten Phytosterolgehalte und Ölausbeuten sind **Tabelle 4.2** zu entnehmen.

HSI-Behandlung		Phytosterolgehalt	Ölausbeute
		[mg/100 g Öl]	[%]
Trockenvermahlung			
Kontrolle	>800 μm	$951,5 \pm 311,7$	5,2 ± 1,7
	500-800 μm	1881,8 ± 57,3	$7,0\pm0,1$
	315-500 μm	2140,9 ± 307,1	6,4 ± 1,3
E=7,3 kV/cm, n=120	>800 μm	1565,1 ± 112,4	3,0 ± 1,1
	500-800 μm	2477,6 ± 518,2	$3,2\pm0,7$
	315-500 μm	2706,7 ± 862,2	3,2 ± 1,9
Nassvermahlung			
Kontrolle	30 <i>°</i> C	834,4 ± 172,8	4,6±0,6
	40 °C	873,8 ± 19,7	$4,6\pm0,1$
	50 <i>°</i> C	$792,0 \pm 127,9$	$4,5 \pm 0,2$
E=7,3 kV/cm, n=120	30 °C	$854,4 \pm 146,9$	5,8 ± 1,0
	40 °C	$890,5 \pm 24,5$	4,7 ± 0,3
	50 <i>°</i> C	$990,3\pm384,1$	3,8 ± 1,1

Га b. 4.2 :	Phytosterolgehalt und Ölausbeute von durch Trocken- bzw. Nassvermahlung
	gewonnenen Maiskornschalen nach irreversibler Permeabilisierung

Wie bereits bei Singh, Moreau & Cookie (2001 b) beschrieben, weisen die Schalenfraktionen von Mais einen besonders hohen Anteil an Phytosterolen auf. Die untersuchten Proben enthielten je nach Vermahlungsart und Schalengröße Phytosterolgehalt zwischen 950-2140 mg/100 g Öl bei trocken vermahlenen Maiskörnern und 790-870 mg/100 g Öl bei nass vermahlenen Maiskörnern. Es ist somit besonders aus trocken vermahlenen Maiskornschalen möglich, ein Öl zu gewinnen, welches einen deutlich höheren Anteil an Phytosterolen ausweist als Maiskeimöl. Jedoch liegen die Ölausbeuten der Schalen mit 3,3-5,8 % deutlich unter denen von Maiskeimlingen.

Durch eine irreversible Permeabilisierung konnte nach dem Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse der Gehalt an Phytosterolen im Maisschalenöl deutlich erhöht werden. Die höchste Konzentration an Phytosterolen von 2706 mg/100 g Öl wurde im Öl aus Maisschalen mit einer Größe von 315-500 μ m gemessen. Dies entspricht einer Zunahme gegenüber der unbehandelten Probe um etwa 26 %. Bei nass vermahlenen Maiskörnern konnte bei einer elektrischen Feldstärke von E=7,3 kV/cm und n=120 Pulsen ebenfalls ein Anstieg der Phytosterolkonzentration im Schalenöl um bis zu 25 % erreicht werden. Die Ölausbeute wurde durch die HSI-Behandlung nicht beeinflusst. Durch die zusätzliche Extraktion der vorhanden Schale ist es möglich, den Phytosterolgehalt im Öl zusätzlich zu steigern und somit ein ernährungsphysiologisch wertvolleres Öl zu erhalten. Jedoch ist dies nur bei den Extraktionen sinnvoll, da die Schalen durch den geringen Ölgehalt während der Pressung zu deutlich verschlechterten Presseigenschaften des Pressmaterials führen.

Die gesteigerte Phytosterolkonzentration im Öl nach der Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse lässt sich durch die irreversible Permeabilisierung der Membran erklären, wobei es zur Poreninduktion und zu einer erleichterten Gewinnung der in den Membranen vorhandenen Phytosterole kommt.

4.3.1.2 Raps

Rapsöl aus geschälter Saat besitzt mit 856-1030 mg/100 g Öl einen geringeren Phytosterolgehalt als Rapsöl aus ungeschälter Saat, mit Phytosterolkonzentrationen von 901-1150 mg/100 g Öl. Wie bereits bei Mais festgestellt, führt die Extraktion der Schalen zu einem erhöhten Phytosterolgehalt im Öl. Deutlich erhöhte Phytosterolkonzentrationen wurden weiterhin in Ölen aus geschälter Rapssaat gemessen, die nach der zweiten Pressung gewonnen wurden (**Tabelle 4.3**). Sie enthielten im Durchschnitt 12 % mehr Phytosterole als Öle aus erster Pressung.

HSI-Behandlung	Press-Stufe	Phytosterolgehalt [mg/100 g Öl]
Kontrolle	1. Pressung 2. Pressung	878,2 ± 64,9 957,1 ± 38,4
E=5,0 kV/cm, n=60	1. Pressung	840,1 ± 66,9
E=7,0 kV/cm, n=120	1. Pressung	944,9 ± 24,3 856,6 ± 11,4
	2. Pressung	$990,4 \pm 40,3$

Tab. 4.3:PhytosterolgehaltgeschälterundpermeabilisierterRapssaat ermittelt nach erster und zweiter Pressung

Durch Hochspannungsimpulse mit elektrischen Feldstärken von E=7 kV/cm konnte der Phytosterolgehalt von mit Hexan extrahierter bzw. mit überkritischem CO₂ extrahierter, geschälter Rapssaat um bis zu 10 % gegenüber der unbehandelten Saat erhöht werden. Bei der ungeschälten Rapssaat hingegen wurde kein Einfluss von HSI auf den Phytosterolgehalt festgestellt. Die zusätzliche Extraktion des Presskuchens ergab jedoch mit Werten von ca. 1200 mg/100 g Öl bei geschälter Saat und ca. 1600 mg/100 g Öl bei ungeschälter Saat deutlich höhere Phytosterolgehalte als in anderen pflanzlichen Ölen, wie z.B. Maiskeimöl. Nach der Extraktion des Presskuchens konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Phytosterolkonzentration und einer zuvor durchgeführten HSI-Behandlung nachgewiesen werden. Die Phytosterolkonzentration im Öl konnte dann bei einer elektrischen Feldstärke von E=7 kV/cm und n=120 Pulsen nochmals um maximal 6 % bei geschälter Saat und um 16 % bei ungeschälter Saat gesteigert werden.

Die Phytosterole der untersuchten Rapsöle setzen sich wie folgt zusammen: 51 % β -Sitosterol, 42 % Campesterol und 6,7 % Sitostanol. Die in der Literatur angegeben Konzentrationen an Phytosterolen betragen für Campesterol mit 293 mg/100 g Öl etwa 35,6 % und für Sitosterol mit 420 mg/100 g Öl etwa 51 % (Verleyen et al., 2002).

Vor allem bei der Extraktion mit Hexan und der SCF-Extraktion wirkte sich der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse durch höhere Phytosterolgehalte aus. Dabei konnte der Phytosterolgehalt bei geschälter Rapssaat um bis zu 20 % und bei ungeschälter Rapssaat um bis zu 24 % erhöht werden nach der GC-FID Bestimmung.

In **Abbildung 4.18** ist die Phytosterolzusammensetzung CO₂- extrahierter geschälter und ungeschälter Rapssaat mit und ohne HSI-Behandlung dargestellt. Durch elektrische Hochspannungsimpulse kam es dabei zu einem gleichmäßig höheren Anteil aller Phytosterolkomponenten im Öl im Vergleich zur unbehandelten Probe.





Oxidierte Phytosterole können im menschlichen Organismus toxische Effekte auf Zellen haben, wie sie bereits für Cholesterol beschrieben sind (Guardiola et al., 1996). Diese Oxyphytosterole werden durch enzymatische oder nicht-enzymatische Oxidationen im Lebensmittel oder bei der Resorption im Dünndarm gebildet. Die dabei hauptsächlich gebildeten Oxidationsprodukte von β -Sitosterol sind 7-Ketositosterol, 7 α -Hydroxysitosterol und 7-Dehydrositosterol (Johannes & Lorenz, 2004). Wie beispielhaft in den **Abbildungen 4.19** zu erkennen ist, konnten in den untersuchten behandelten Rapsölproben keine Oxidationsprodukte von β -Sitosterol gemessen werden.



Abb. 4.19: *GC/MS Chromatogramme von permeabilisierter* (E=7,0 kV/cm, n=120) und mit Hexan extrahierter Rapssaat (mit Insert des Chromatogramms von β -Sitosterol) (A.) sowie des Internen Standards (B1) und des Chromatogramms der Probe im single-ion-modus (B2).

Nach der Behandlung von Ölsaaten mit elektrischen Hochspannungsimpulsen kann somit die Oxidation der Phytosterole, d.h. die Bildung toxischer Nebenprodukte ausgeschlossen werden.

4.3.1.3 Oliven

Der Phytosterolgehalt in Olivenöl liegt mit Werten von 280-350 mg/100 g Öl, gemessen nach Liebermann-Burchard, deutlich unter den Phytosterolkonzentrationen in Saatölen. Die Literaturangaben für den Phytosterolgehalt in Olivenöl liegen im Bereich von 160-190 mg /100 g Öl und somit unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte (Verleyen et al., 2002).

Die hauptsächlichen Phytosterolkomponenten im Olivenöl sind β -Sitosterol, Sitostanol, d5-Avenasterol sowie Campesterol. Die Zusammensetzung der Phytosterole bzw. der Anteil der einzelnen Phytosterolkomponenten ist dabei abhängig vom Reifezustand der Oliven. Die Konzentrationen betragen bei grünen, unreifen Oliven für β -Sitosterol 62-64 %, für Sitostanol 20-22 %, für d5-Avenasterol 11-12 % und Campesterol 4 %. Die Phytosterole in Olivenölen aus reifen, blauen Oliven setzen sich zu 81 % aus β -Sitosterol, zu 7-9 % aus Sitostanol und d5- Avenasterol sowie zu 3,5-4 % aus Campesterol zusammen (**Abbildungen 4.20a und 4.20b**).





Abb. 4.20a: Phytosterolzusammensetzung in Olivenöl, gewonnen aus grünen, unreifen Oliven.

Abb. 4.20b: Phytosterolzusammensetzung in Olivenöl, gewonnen aus blauen, reifen Oliven.

Insgesamt wurde aber keine Erhöhung der Gesamtphytosterolkonzentration in den beiden unterschiedlichen Ölen festgestellt. Es kommt somit nur zu einer veränderten Zusammensetzung der Phytosterole während der Reifung der Früchte. Das Sitosterol/Sitostanol-Verhältnis beträgt bei grünen unreifen Oliven zwischen 2,9 und 3,2 und erhöht sich auf Werte von 9,2-10,2 bei der Ölgewinnung aus blauen, reifen Oliven. Dieser Effekt wird bereits bei Whitaker (1988) beschrieben. Er stellte bei der Untersuchung von unreifen und reifen Tomaten fest, dass es während der Reifung zu einer Verschiebung des Stigmasterol/Sitostanol-Verhältnis von 0,5 bei unreifen zu 2,5 bei reifen Früchten kommt.

Nach einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen wurden keine Änderungen im Phytosterolgehalt bzw. in der Phytosterolzusammensetzung ermittelt. Weiterhin konnten keine Veränderungen oder Zunahmen des Phytosterolgehaltes im Öl nach unterschiedlich langer Malaxion der Maische festgestellt werden.

4.3.2 Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf den Gehalt an Antioxidantien

Antioxidantien haben die Eigenschaft eines Radikalfängers und schützen das Öl vor Autoxidation, Ranzigkeit und Verderb. Ein erhöhter Gehalt an natürlichen Antioxidantien ist somit erwünscht und erstrebenswert, da sie die Haltbarkeit der Öle verlängern. Die beiden wirksamsten Gruppe von Antioxidantien in pflanzlichen Ölen sind dabei Polyphenole und Tocopherole.

Während der Raffination werden die Öle hohen Temperaturen sowie chemischen Einflüssen ausgesetzt, was zu einer fast vollständigen Entfernung der natürlich vorkommenden Antioxidantien führt. Aus diesem Grund gelten vor allem unraffinierte Öle und Olivenöle als ernährungsphysiologisch sehr wertvoll.

4.3.2.1 Maiskeimöl

In **Abbildung 4.21** ist die antioxidative Aktivität in Bezug auf die Hemmung des Radikals DPPH von gepressten Maiskeimölen wiedergegeben. Das durch Pressung unbehandelter Keimlinge gewonnene Öl weist dabei eine Antioxidative Aktivität von 24,5 % auf. Diese konnte durch eine HSI-Behandlung der Maiskeimlinge mit E= 7 kV/cm und n=120 Pulsen auf bis zu 45,3 % gesteigert werden. Der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf die Antioxidantien Polyphenole und Tocopherole sind in **Abbildung 4.22 und Tabelle 4.4** beschrieben.



Abb. 4.21: Antioxidative Aktivität von Maiskeimöl, gewonnen aus HSIbehandelten nass vermahlenen und gepressten Maiskeimlingen.

Wie bereits durch die festgestellte höhere antioxidative Aktivität erwartet, konnte sowohl der Gehalt an Gesamtpolyphenolen als auch der Gehalt an Tocopherolen im Öl durch eine HSI-Behandlung der Keimlinge gesteigert werden.

Die Konzentration an Polyphenolen stieg dabei um bis zu 44,5 % von 93 mg/kg in Öl aus unbehandelten Maiskeimlingen auf maximal 135 mg/kg in Öl aus Maiskeimlingen, die mit 3 kV/cm und 120 Pulsen behandelt wurden.



Abb. 4.22: Gesamtpolyphenolgehalt gepresster und unterschiedlich permeabilisierter Maiskeimlinge.

Maiskeimöl besitzt der Literatur zufolge hauptsächlich das stark antioxidativ wirksame y-Tocopherol mit Konzentrationen von 940 mg/kg sowie einen Gehalt an α-Tocopherol von 190 mg/kg und δ -Tocopherol von 40 mg/kg (Moreau, Whitaker & Hicks, 2002). In den untersuchten Proben konnte jedoch nur γ -Tocopherol mit Gehalten in gepressten Ölen von 530-576 mg/kg, in Hexan extrahierten Ölen von 700-1250 mg/kg und in Ölen nach Soxhlet-Extraktion ein Gehalt von 570-1240 mg/kg ermittelt werden (Tabelle 4.4). Es wurde festgestellt, dass der Tocopherolgehalt in Ölen, die durch Lösungsmittelextraktion gewonnen werden, deutlich erhöht ist gegenüber gepressten Ölen. Öle aus unbehandelten Maiskeimlingen enthalten weiterhin höherere Tocopherolkonzentrationen als nach der Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen. γ-Tocopherol ist ein licht- und Antioxidant. die temperaturempfindliches Durch Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse ist es möglich, dass es durch die Behandlung in der Aktivität und somit in der Wirkung reduziert wird.

Tab. 4.4: γ-Tocopherolgehalt in Maiskeimöl aus nass vermahlenen Maiskeimlingen nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Ölgewinnung

Behandlung	γ-Tocopherolgehalt
	[mg/kg]
Hexanextraktion	
Kontrolle	$1248\pm50{,}7$
0.9 KV/cm	$726 \pm 25{,}6$
3 KV/cm	$724\pm9,\!3$
Soxhlet-Extraktion	
Kontrolle	$1237\pm8,\!4$
0.9 KV/cm	572 ± 122,3
3 KV/cm	$600\pm37{,}0$
7 KV/cm	572 ± 43,7
Pressung	
Kontrolle	$569 \pm 4,0$
0.9 KV/cm	531 ± 28,8
3 KV/cm	576 ± 0,6

Die höheren Konzentrationen an Polyphenolen nach der Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen korrelieren mit der ermittelten antioxidativen Aktivität und weisen auf einen direkten Zusammenhang zwischen den angewandten elektrischen Hochspannungsimpulsen und der damit erleichterten Gewinnung von Zellinhaltsstoffen durch den zuvor durchgeführten Zellaufschluss hin.

Dieser eindeutige Zusammenhang konnte jedoch nur bei gepressten Ölen nachgewiesen werden. Bei mit Hexan sowie über Soxhlet extrahierten Ölen wurde eine maximale Steigerung der antioxidativen Aktivität um 10 % ermittelt. Keine Veränderungen der Konzentrationen wurden beim Polyphenolgehalt und eine Abnahme des Gehalts an Tocopherolen festgestellt (Daten befinden sich im Anhang).

4.3.2.2 Rapsöl

Wie in **Tabelle 4.5** zu erkennen, ist die antioxidative Aktivität in Ölen aus geschälter Rapssaat mit 37-48 % deutlich geringer als in Ölen aus ungeschälter Rapssaat mit Werten von 53-64 %. Die höchsten Aktivitäten wurden in beiden Fällen bei hexanextrahierter Saat ermittelt.

Behandlung	Antioxidative	Behandlung	Antioxidative
	Aktivität		Aktivität
	[% Hemmung DPPH]		[% Hemmung DPPH]
geschälte Rapssaat		ungeschälte Rapssaat	
Hexanextraktion		Hexanextraktion	
Kontrolle	45,2 ± 2,8	Kontrolle	$57,7\pm0,6$
E=5 kV/cm, n=60	49,5 ± 1,8	E=7 kV/cm, n=120	$64,3\pm1,8$
E=7 kV/cm, n=120	$48,0\pm0,3$		
Pressung		Pressung	
Kontrolle	$40,7\pm12,4$	Kontrolle	$57,6\pm5,5$
E=5 kV/cm, n=60	$46,4\pm4,0$	E=5 kV/cm, n=60	$60,7\pm2,9$
überkritische CO ₂ Extraktion		überkritische CO2 Extraktion	
Kontrolle	37,1 ± 10,3	Kontrolle	$53,5\pm5,0$
E=7 kV/cm, n=120	40,9 ± 3,1	E=7 kV/cm, n=120	$57,9 \pm 5,2$

Tab. 4.5:AntioxidativeAktivitätvongeschälterundungeschälterRapssaatnachunterschiedlicher Permeabilisierung und Ölgewinnung

Durch den Einfluss von Hochspannungsimpulse. mit elektrischen Feldstärken von E=5 kV/cm bzw. E=7 kV/cm und n=120 Pulsen konnte bei geschälter Rapssaat die antioxidative Aktivität nach Hexanextraktion um bis zu 9,5 %, nach Pressung um bis zu 14 % und nach überkritischer CO₂-Extraktion um bis zu 10,2 % erhöht werden. Nach der Ölseparierung von ungeschälter Rapssaat konnte die Antioxidative Aktivität nach einer HSI-Behandlung nach Hexanextraktion um 11,4 %, nach Pressung um 5,4 % sowie nach überkritischer CO₂-Extraktion um 9,2 % gegenüber der unbehandelten Probe erhöht werden.

Ein Grund für die unterschiedlichen antioxidativen Aktivitäten der geschälten und ungeschälten Rapssaat wird in den nachfolgenden Abbildungen deutlich. In den Abbildungen 4.23a und 4.23b ist der Gesamtpolyphenolgehalt von geschälter und ungeschälter Rapssaat dargestellt. Bei fast allen Proben wurde ein gesteigerter Polyphenolgehalt nach der Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse festgestellt. Hexanextrahierte Rapssaat weist mit 40-50 mg Polyphenole je Liter deutlich geringere Konzentrationen auf als gepresste und mit überkritischem CO2- extrahierte Saat mit Polyphenolgehalten 50-210 mg/kg. Durch die Anwendung elektrischer von Hochspannungsimpulse konnte die Konzentration an Polyphenolen im OI, je nach Ölgewinnung, deutlich um ein vielfaches gesteigert werden. In der Literatur werden für den Gehalt an Polyphenolen im Öl Werte von 0-440 mg/kg angegeben (Vuorela, Meyer & Heinonen, 2003).



Abb. 4.23a: Gesamtpolyphenolgehalt unterschiedlich gewonnener Öle aus geschälter Rapssaat vor und nach einer HSI-Behandlung.





Eine HPLC-Analyse zur Bestimmung der einzelnen Polyphenole von gepressten und mit CO₂- extrahierten Ölen ergab, dass sich die vorhandenen Polyphenole vor allem aus Sinapinsäure zusammensetzt (**Tabelle 4.6**). Dabei weisen Öle aus geschälter Rapssaat einen geringeren Gehalt an Sinapinsäure als Öle aus ungeschälter Saat. Durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse konnte die Konzentration an Sinapinsäure im Öl sogar um ein Vielfaches gesteigert werden. Nach einer Behandlung der Saat bei elektrischen Feldstärken von 7 kV/cm und 120 Pulsen konnte der Gehalt an Sinapinsäure im Öl aus geschälter Saat von 8 mg/kg auf 34 mg/kg und aus ungeschälter Saat von 33 mg/kg auf 185 mg/kg nach der Pressung gesteigert werden. Bei der Ölgewinnung über SCF-Extraktion konnte eine Steigerung der Sinapinsäure von 37 mg/kg auf 83 mg/kg nur nach der HSI-Behandlung von geschälter Rapssaat festgestellt werden.

Sowohl geschälte als auch ungeschälte Saat enthalten mit 12-15,5 mg/kg etwa gleiche Konzentrationen an o-Coumarsäure, die durch elektrische Hochspannungsimpulse um 7-30 % gesteigert werden konnte. In Ölen, die über Pressung und CO₂- Extraktion gewonnen wurden, konnten annähernd gleiche Konzentrationen festgestellt werden.

Behandlung	Behandlung	Gehalt Sinapinsäure
Drocours		[mg/ng]
Pressurig		
geschälte Rapssaat		
	Kontrolle	7.7 ± 0.3
	7 kV/cm, n=120	34.3 ± 0.4
ungeschälte Rapssaat		
	Kontrolle	33.2 ± 3.3
	7 kV/cm, n=120	184.9 ± 8.5
überkritische CO ₂ Extraktion		
geschälte Rapssaat		
	Kontrolle	37.2 ± 1.0
	7 kV/cm, n=120	82.7 ± 0.9
ungeschälte Rapssaat		
	Kontrolle	128.7 ± 1.2
	7 kV/cm, n=120	108.1 ± 1.0

Tab. 4.6:	Konzentration an Sinapinsäure in Rapsöl aus behandelter bzw. unbehandelter
	Rapssaat nach Pressung oder überkritischer CO ₂ Extraktion ermittelt über HPLC-
	Analyse

Neben den Polyphenolen hat vor allem der Gehalt an Tocopherolen einen signifikanten Einfluss auf die Antioxidative Aktivität in Ölen. Rapsöl besitzt mit 60-74 % hauptsächlich γ -Tocopherol und mit 26-35 % α -Tocopherol. β - und δ -Tocopherol kommen nur in Spuren vor (Ratnayake & Daun, 2004).

Willner, Jess & Weber (1997) fanden heraus, dass der Tocopherolgehalt auch von der Ölgewinnung abhängig ist. So weisen mit organischen Lösungsmitteln gewonnene Öle einen höheren Tocopherolgehalt auf als kaltgepresste Rapsöle. Weiterhin konnte durch eine Erhöhung der Presstemperatur der Gehalt an Tocopherolen im Öl sogar verdoppelt werden.

In den **Abbildungen 4.24a und 4.24b** ist der α - und γ -Tocopherolgehalt hexanextrahierter Rapsöle aus geschälter und ungeschälter Saat dargestellt. Deutliche Unterschiede sind in der verwendeten Rapssaat sowie nach der Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse zu erkennen. Ungeschälte Rapssaat weist mit etwa 880 mg/kg einen deutlich höheren Gesamttocopherolgehalt auf als geschälte Saat mit etwa 696 mg/kg. Die untersuchten Rapsöle setzten sich dabei aus 73 % γ -Tocopherol und 27 % α -Tocopherol bei ungeschälter Saat und aus 78 % γ -Tocopherol und 22 % α -Tocopherol bei geschälter Saat zusammen. δ und β -Tocopherol konnten nicht nachgewiesen werden.

Durch den Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse konnte der Gehalt an α -Tocopherol im Öl aus geschälter Rapssaat um 20,3 % und bei ungeschälter Saat um 2,8 % gesteigert werden. Der Gehalt an γ -Tocopherol konnte nur in Ölen aus ungeschälter Saat um ca. 3,9 % erhöht werden.

Der deutlich höhere Gehalt an antioxidativ sehr wirksamem γ-Tocopherol in Ölen aus ungeschälter Saat bestätigt die deutlich höhere antioxidative Aktivität gegenüber Ölen aus geschälter Saat.



Abb. 4.24a: *α*-Tocopherolgehalt hexanextrahierter Öle aus geschälter und ungeschälter Rapssaat mit und ohne HSI-Behandlung.



In **Abbildung 4.25** ist der γ-Tocopherolgehalt in Ölen aus behandelter und unbehandelter Rapssaat, die mit überkritischem CO₂ gewonnen wurden, dargestellt.





Im Gegensatz zu hexanextrahierten Ölen wies die geschälte Saat mit 433 mg/kg einen höheren Gehalt an γ -Tocopherol auf als die ungeschälte Saat mit einem Gehalt von 363 mg/kg. Durch eine Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen kam es zu einer Reduzierung der Konzentration an γ -Tocopherol im Öl.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Rapsöl vor allem Polyphenole einen Einfluss auf die Antioxidative Aktivität der Öle besitzen, da nach einer HSI-Behandlung ein steigender Polyphenolgehalt mit einer erhöhten antioxidativen Aktivität korreliert. Weiterhin ist anzunehmen, dass sich die Antioxidantien vor allem in den Schalenfraktionen der Rapssaat befinden und daher bei der Ölgewinnung aus ungeschälter Saat Öle mit höheren antioxidativen Aktivitäten erreicht werden.

4.3.2.3 Oliven

Die antioxidative Aktivität in Olivenöl, bezogen auf die Entfärbung des DPPH-Radikals einer Kaffeesäurelösung mit einer Konzentration von 500 mg/kg, ist in **Tabelle 4.7** dargestellt.

Behandlung	Malaxions-	Antioxidative	Behandlung	Malaxions-	Antioxidative Aktivität
	2011	[%]		2011	F%1
		[/0]			[/0]
grüne Oliven			blaue Oliven		
Kontrolle	30 min	$21,4\pm0,9$	Kontrolle	30 min	25,6 ± 1,3
	90 min	$10,\!2\pm0,\!4$		90 min	$18,4\pm0,8$
ganze Oliven	30 min	21,5 ± 1,5	ganze Oliven	30 min	14,2 ± 1,4
E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	$10,3\pm1,1$	E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	$16,3\pm1,4$
Olivenmaische	30 min	16,3 ± 1,3	Olivenmaische	30 min	27,5 ± 5,0
E=2,0 kV/cm, n=60	90 min	6,0 ± 2,6	E=2,0 kV/cm, n=60	90 min	23,6 ± 4,9

 Tab. 4.7:
 Antioxidative Aktivität grüner und blauer Oliven nach unterschiedlicher Malaxionszeit und HSI-Behandlung

Die untersuchten Öle zeigten lediglich geringe antioxidative Aktivitäten von 6-27 %. Dabei wiesen Öle aus reifen, blauen Oliven eine höhere Aktivität auf als Öle aus unreifen, grünen Oliven. Diese erhöhte Antioxidative Aktivität in reiferen Oliven resultiert aus der Zunahme der ungesättigten Fettsäuren, und besonders dem Verhältnis von Palmitoleinsäure, Linolsäure

und Linolensäure (Finotti et al., 2001). Einen weiteren wichtigen Einfluss besitzt auch die Malaxionszeit. Bei längerer Behandlung der Maische kommt es zu einer deutlichen Reduzierung der antioxidativen Aktivität im Öl (**Abbildung 4.26**). Während des Rührens wird Sauerstoff in die Maische eingetragen, was zu Oxidationen der Inhaltsstoffe und zu einer Verringerung der Antioxidantien führt. Nach einer Malaxionszeit von z.B. 120 min bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß besitzt das Olivenöl nur noch eine Aktivität von ungefähr 8 %.



Abb. 4.26: Abnahme der antioxidativen Aktivität bei längerer Malaxionszeit von blauen Oliven, permeabilisiert mit E=2,5 kV/cm und n=120 Pulsen.

Nach einer Behandlung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen konnte keine Steigerung der antioxidativen Aktivität im Vergleich zur unbehandelten Probe ermittelt werden. Nach der Malaxion reifer Oliven jedoch wurde festgestellt, dass der Abbau der Antioxidantien im Vergleich zu unreifen Oliven langsamer verläuft, was eine höhere Aktivität der Öle nach der Malaxion zur Folge hat. Zusätzlich fiel der Verlust der Aktivität nach einer HSI-Behandlung geringer aus als bei der unbehandelten Kontrollprobe. Bei unreifen Oliven reduzierte sich die Aktivität der Öle mit und ohne HSI-Behandlung nach einer Malaxionszeit von 90 min um die Hälfte gegenüber einer Malaxion von 30 min, bei den reifen Oliven verringerte sich die Aktivität um durchschnittlich 15-30 %.

Verzehrbare Olivenöle besitzen mit 100-300 mg/kg einen hohen Polyphenolgehalt. Die Polyphenole beeinflussen den Geschmack sowie die oxidative Stabilität der Öle. Bei Konzentrationen über 300 mg/kg kommt es im Öl zu sensorischen Beeinträchtigungen und zur Ausbildung eines bitteren Geschmacks. Wichtige Einflussfaktoren für den Polyphenolgehalt sind die verwendete Sorte, das Verfahren der Ölgewinnung sowie die Prozessbedingungen. So werden bei der Pressung und im 2-Phasen-Dekanter Öle mit höheren Polyphenolgehalten gewonnen. Im 3-Phasen-Dekanter hingegen kommt es zu einer Verdünnung der Maische mit Wasser, was zu einem Polyphenolverlust in der wässrigen Phase führt (Boskou, 2002).

Auch bei den durchgeführten Versuchen wurde die Maische für eine bessere Ölausbeute mit Wasser im Verhältnis 1:2 verdünnt, was die geringen Polyphenolgehalte zwischen 30-72 mg/kg erklärt (**Abbildungen 4.27a und 4.27b**).







Im Rahmen der Arbeit wurde festgestellt, dass sich die Änderung der Polyphenolgehalte grüner und blauer Oliven während der Malaxion signifikant unterscheidet. In Ölen aus grünen Oliven stieg der Polyphenolgehalt durch eine 90-minütige Malaxion von 32 mg/kg auf 50 mg/kg. In Ölen aus blauen Oliven hingegen, kam es zu einer deutlichen Reduzierung des Polyphenolgehalts. Bei einer Malaxionszeit von 90 min war dieser sogar um 43 % geringer als bei einer Malaxionszeit von 30 min. Eine ähnliche Beobachtung beschreiben Servili & Montedoro (2002). Sie fanden heraus, dass der Gehalt an Polyphenolgehalt bei Malaxion unter Sauerstoffeinfluss deutlich reduziert ist gegenüber dem Polyphenolgehalt bei Malaxion unter Stickstoff, woraus zu schließen ist, dass auch längere Malaxionszeiten, durch den Einfluss von mehr Sauerstoff, eine Abnahme des Polyphenolgehalts zur Folge haben könnten.

Einen direkten Zusammenhang zwischen dem Reifegrad von Olivenölen und dem Polyphenolgehalt wiesen Artajo, Romero & Motilva (2006) nach. So besitzen Öle aus grünen

Oliven einen deutlich geringeren Polyphenolgehalt als Öle aus reifen Oliven. Diese Veränderungen haben sie vor allem auf die physiologische Entwicklung der Olive sowie die erhöhte Aktivität hydrolytischer Enzyme zurückgeführt. Dabei kommt es nicht zur einer gleichmäßigen Zunahme aller Polyphenolkomponenten, sondern vor allem zur Erhöhung der Gehalte an Hydroxytyrosol, Tyrosol und Lutein (Brenes at al., 1999). Papadopoulos & Boskou (1991) ermittelten den Einfluss einzelner Polyphenole auf die Antioxidative Aktivität von Olivenöl und wiesen nach, dass vor allem Hydroxytyrosol, Kaffeesäure und Protokatechusäure einen mindernden Einfluss auf die Autoxidation von Olivenöl besitzen.

Neben dem höheren Gehalt an Polyphenolen ist somit auch die Zusammensetzung dieser für die Steigerung der antioxidativen Aktivität in Öl von Bedeutung. Eine HPLC-Analyse der Olivenöle ergab allerdings keine auswertbaren Konzentrationen unterschiedlicher Polyphenole.

Ranalli et al. (2003) untersuchten den Einfluss der Malaxionszeit auf den Polyphenolgehalt in Oliven und stellten bei einem längeren Rührprozess je nach Sorte eine Abnahme der Konzentration um 30-76 % fest. Durch eine Behandlung der Oliven mit elektrischen Hochspannungsimpulsen konnte weder bei reifen noch unreifen Früchten eine Steigerung des Polyphenolgehalts bei gleicher Malaxionszeit ermittelt werden. Lediglich bei den unreifen Oliven wurde nach einer Malaxionszeit von 90 min ein leichter Anstieg der Polyphenolkonzentration im Öl um ca. 10 % gegenüber der unbehandelten Probe ermittelt.

Olivenöle bestehen zu 95 % aus α -Tocopherol und zu 5 % aus β - und γ - Tocopherol. α -Tocopherol besitzt im Öl kein bzw. nur ein geringes Antioxidatives Potential. Der Schutz vor Autoxidation ist damit sehr gering. Der Tocopherolgehalt in qualitativ hochwertigen Ölen beträgt zwischen 100-300 mg/kg. In **Tabelle 4.8** ist der gemessene Tocopherolgehalt der untersuchten Olivenöle nach verschiedenen Malaxionszeiten sowie mit und ohne Permeabilisierung der Oliven bzw. der Olivenmaische durch HSI aufgeführt. Da keine weiteren Tocopherolkomponenten im Öl nachgewiesen werden konnten, wird nur der α -Tocopherolgehalt angegeben. Wie aus der Tabelle 4.6 zu entnehmen, wurde in Olivenöl aus grünen Oliven ein Tocopherolgehalt von 160-230 mg/kg und in Ölen aus blauen Oliven ein deutlich höherer Gehalt von 270-298 mg/kg gemessen. Der höhere Gehalt in Ölen aus blauen Oliven korreliert auch mit den Ergebnissen der Bestimmung der antioxidativen Aktivität, wonach Öle aus reifen Oliven höhere Aktivitäten besitzen als Öle aus unreifen Oliven.

Bei den grünen, unreifen Oliven wurde mit 90-minütiger Malaxion ein um bis zu 41 % höherer Tocopherolgehalt ermittelt, als nach einer Rührzeit von 30 min. Durch die Behandlung der Oliven mit elektrischen Hochspannungsimpulsen konnte der Gehalt nicht erhöht werden. In Ölen aus reifen Oliven hat die Länge der Malaxion keinen Einfluss mehr auf den Tocopherolgehalt. Die ermittelten Werte liegen alle eng und im Bereich des statistischen Fehlers beieinander. Wie bereits bei den grünen Oliven festgestellt, konnte auch hier die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse keine Erhöhung der Tocopherole bewirken.

Behandlung	Malaxions- zeit	α- Tocopherol	Behandlung	Malaxions- zeit	α- Tocopherol
		[mg/kg]			[mg/kg]
grüne Oliven			blaue Oliven		
Kontrolle	30 min	$162 \pm 1,1$	Kontrolle	30 min	291 ± 1,6
	90 min	$177\pm0,\!5$		90 min	$290\pm2,\!9$
Olivenmaische	30 min	160 ± 1,4	Olivenmaische	30 min	298 ± 3,0
E=2 kV/cm, n=60	90 min	$169 \pm 1,4$	E=2 kV/cm, n=60	90 min	$285\pm5,0$
ganze Oliven	30 min	$163\pm0,1$	ganze Oliven	30 min	276 ± 5,1
E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	193 ± 1,8	E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	$274\pm5,1$

Tab. 4.8: *α*-Tocopherolgehalt in Ölen aus grünen und blauen Oliven nach unterschiedlich langer Malaxionszeit und unterschiedlicher HSI-Behandlung

4.3.3 Einfluss von HSI auf den Gehalt farbgebender Pigmente

Die Farbe des Öls wird vor allem durch die zwei Pigmentgruppen der Chlorophylle und Carotinoide bestimmt.

Chlorophylle, mit den Hauptkomponenten Chlorophyll a und b sowie Pheophytin a bewirken eine unerwünschte grünliche Färbung des Öls und werden daher während der Raffination entfernt bzw. auf ein Minimum reduziert. Weiterhin fördern es die Photo-Oxidation und blockieren wichtige Katalysatoren in den Zellen, die für die Hydrierung von Bedeutung sind. Chlorophylle besitzen zudem ernährungsbeeinflussende Eigenschaften, da Chlorophylle phototoxisch sind und zu lichtempfindlichen Hauterkrankungen führen können (Przybylski & Mag, 2002). Je nach Verarbeitung und Ölsaat liegt der Chlorophyllgehalt in Ölen zwischen 10-110 mg/kg.

Carotine sind im Öl für die gelb-orange Farbgebung verantwortlich. Ähnlich wie die Chlorophylle werden auch sie durch den Raffinationsprozess im Öl reduziert und erreichen

somit nur noch einen Gehalt von durchschnittlich 10 ppm (Przybylski & Mag, 2002). Carotine werden in die zwei Hauptgruppen Carotine und Xanthophylle unterteilt. Ihre ernährungswirksame Bedeutung liegt in der Provitamin A-Aktivität einiger Carotinoide, wie z.B. von β -Carotin, β -Kryptoxanthin, Lutein und Xeaxanthin. Durch ihre antioxidative Wirkung tragen sie zum Schutz und zur Vorsorge gegenüber einer Reihe von Krankheiten, wie Krebs und cardiovaskulären Erkrankungen, bei (Panfili, Fratianni & Irano, 2004).

Im Folgenden wird der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf die Ölfarbe sowie den Gehalt an Chlorophyllen und Carotinen dargestellt.

4.3.2.4 Maiskeimöl

Maiskeimöl ist ein sehr farbintensives, gelb leuchtendes Öl. Die Farbwerte nach dem Hunter-System sind für hexanextrahiertes Maiskeimöl als L*-, a*- und b*-Werte in **Abbildung 4.28** wiedergegeben. Alle weiteren Daten befinden sich im Anhang dieser Arbeit.





Allgemein liegen die Werte für Öle aus nass vermahlenen Maiskeimlingen, in Abhängigkeit von Quellwassertemperatur, Ölseparierung und Permeabilisierungsgrad, für den rot-grün-Anteil (±a*) zwischen 4,3 und -5,3 und für den gelb-blau-Anteil (±b*) zwischen 34,7 und 62,9. Öle aus trocken vermahlenen Maiskeimlingen wiesen einen geringeren grün-Anteil mit Werten zwischen 6,4 und -2,1 sowie nach Hexanextraktion einen höheren Gelbanteil auf als Öle aus nass vermahlenen Keimlingen. Durch Hexanextraktion wurde in fast allen Versuchen ein höherer grün-Anteil gegenüber der Ölgewinnung durch Pressung oder überkritischer CO₂- Extraktion gemessen. Für den gelb-blau-Anteil im Öl konnten keine eindeutigen Abhängigkeiten zwischen den unterschiedlichen Ölgewinnungsmethoden ermittelt werden. In fast allen Ölproben wurde nach einer HSI-Behandlung der Maiskeimlinge eine signifikante Erhöhungen der grünen bzw. gelben Fraktion ermittelt. Wie in der **Abbildung 30** zu erkennen, kam es durch den Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse zu erhöhten L*- und b*-Werten sowie zu niedrigeren a*-Werten.

Da die Farbwerte eng mit dem Chlorophyll- und Carotinoidgehalt korrelieren, sind in Tabelle 4.9 die Chlorophyll-a und die Carotinkonzentrationen gepresster und hexanextrahierter Öle aus nass vermahlenen Maiskeimlinge aufgeführt. Besonders deutlich ist dabei der Zusammenhang zwischen der HSI-Behandlung der Maiskeimlinge und dem Chlorophyllgehalt des Öls. Dieser erreicht bei Hexanextraktion 44 mg/kg und nach einer HSI-Behandlung der mit Hexan extrahierten Maiskeimlinge sogar bis zu 80 mg/kg. Diese hohe Chlorophyllkonzentration würde in einem unraffinierten Öl zu einer starken gualitativen Beeinträchtigung führen. Bei über Pressung gewonnenen Ölen liegen die Chlorophyllgehalte mit 29 mg/kg etwas niedriger, nach einer Permeabilisierung ist der Gehalt jedoch auch deutlich erhöht.

Der Carotingehalt von Maiskeimöl hingegen kann durch eine HSI-Behandlung nach Hexanextraktion nur minimal von 10 mg/kg auf 13 mg/kg erhöht und bei Pressung gar nicht verändert werden. Zwar besitzen Maiskörner einen relativ hohen Anteil an Carotinen, jedoch sind davon nur 2-4 % im Keimling enthalten und damit bei Betrachtung des Maiskeimöls relevant. 74-86 % befinden sich im Endosperm und 1 % ist in der Schale konzentriert. Die am häufigsten vorkommenden Carotinoide sind dabei Lutein und Zeaxanthin (Moreau, 2002).

Bei trocken vermahlenen Maiskeimlingen konnten weder mit noch ohne HSI-Behandlung der Keimlinge eindeutige Farbveränderungen des Öls festgestellt werden.

Behandlung	Chlorophyll- a-Gehalt	Carotingehalt
	[mg/kg]	[mg/kg]
Hexanextraktion		
Kontrolle	44 ± 0,1	$10\pm0,4$
E=0,9 kV/cm, n=120	$60\pm0,0$	11 ± 0,0
E=3 kV/cm, n=120	80 ± 0,6	$13\pm0,3$
Pressung		
Kontrolle	$29\pm0,0$	$5\pm0,0$
E=0,9 kV/cm, n=120	$29 \pm 4,3$	5 ± 0,6
E=3 kV/cm, n=120	$38\pm5,2$	$5\pm0,0$

Tab. 4.9:Chlorophyll-a- und Carotingehalt von Maiskeimölen gewonnnen aus nass vermahlenen,
gepressten bzw. hexanextrahierten Maiskeimlingen

4.3.2.5 Rapsöl

Unraffinierte Rapsöle besitzen wie auch unbehandelte Maiskeimöle eine sehr intensive gelborgange Farbe mit einer Helligkeit (L*) zwischen 37 und 56, sowie a*-Werten zwischen 5,6 und -2,2 und b*-Werten von 34 und 62. Diese Farbwerte unterscheiden sich von industriell raffinierten Ölen mit einem Wert von L*-Wert von 62 und b*-Wert von 13.

Abbildung 4.29 zeigt die Änderungen der Farbwerte durch den Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse für geschälte, hexanextrahierte Rapssaat.

Dabei sind nach einer HSI-Behandlung keine Veränderungen der Helligkeit (L*) zu erkennen. Nur leichte Änderungen (+ 2,6 %) wurden bei den b*-Werten gemessen. Besonders bei hexanextrahierter Saat stieg der grüne Farbanteil nach einer HSI-Behandlung deutlich an. In über Pressung gewonnenen Ölen waren die Farbunterschiede zwischen erster und zweiter Pressung größer, als bei Ölen aus Hexanextrahktion vor und nach der Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse. Öle aus geschälter Saat wiesen nach erster Pressung vor allem einen höheren grün-Anteil als Öle aus zweiter Pressung auf. Nur geringe Veränderungen wurden im gelb-Anteil gemessen.

Ungeschälte Rapssaat besitzt in etwa die gleiche Helligkeit wie geschälte Saat, jedoch liegen die Werte für a* deutlich höher. Nach der zweiten Pressung wurden ebenso wie nach der HSI-Behandlung hexanextrahierter Öle höhere +a*-Werte ermittelt. Im Gegensatz dazu

wurde der b*-Wert durch die 2. Pressung verringert, wohingegen nach einer HSI-Behandlung keine Veränderungen des b*-Wertes festgestellt werden konnten.





In **Tabelle 4.10** sind die Ergebnisse der Ermittlung des Chlorophyllgehalts in unterschiedlich behandelten Rapsölen zusammengefasst. Deutliche Unterschiede in den Konzentrationen sind dabei vor allem zwischen hexanextrahierter Saat und gepresster bzw. mit überkritischem CO₂- extrahierter Saat zu erkennen. Die höchsten Chlorophyllgehalte werden bei überkritischer CO₂ Extraktionen mit Werten von 78-82 mg/kg bei geschälter und 92-106 mg/kg bei ungeschälter Saat erreicht. Insgesamt werden durch die vorhandenen Schalen bei der Ölgewinnung aus ungeschälter Saat höhere Chlorophyllgehalte gemessen als in Ölen aus geschälter Saat. Die Qualitätsparameter für kaltgepresstes Rapsöl schreiben einen Höchstgehalt an Chlorophyll von maximal 30 mg/kg vor, der bei Verwendung von geschälter Saat bei Hexanextraktion und Pressung eingehalten wird. Diese Öle müssten also nicht wegen ihres Chlorophyllgehalts aufbereitet werden.

Behandlung	Chlorophyll-a-Gehalt	Behandlung	Chlorophyll-a-Gehalt
	[mg/kg]		[mg/kg]
geschälte Rapssaat		ungeschälte Rapssaat	
Hexanextraktion		Hexanextraktion	
Kontrolle	17 ± 5,9	Kontrolle	$\textbf{22} \pm \textbf{4}, \textbf{4}$
E=5 kV/cm, n=60	$14 \pm 3,7$	E=5 kV/cm, n=60	$21 \pm 3,6$
E=7 kV/cm, n=120	$15 \pm 1,5$	E=7 kV/cm, n=120	$16 \pm 1,1$
Pressung		Pressung	
Kontrolle	$20 \pm 4,5$	Kontrolle	$69\pm6,8$
E=5 kV/cm, n=60	$30\pm2,5$	E=5 kV/cm, n=60	83 ± 1,6
E=7 kV/cm, n=120	29 ± 4,0	E=7 kV/cm, n=120	$78\pm3,0$
SCF-Extraktion		SCF-Extraktion	
Kontrolle	78 ± 4,9	Kontrolle	92 ± 5,8
E=7 kV/cm, n=120	82 ± 11,5	E=7 kV/cm, n=120	$106 \pm 11,1$

 Tab. 4.10:
 Chlorophyll a-Gehalt in Rapsölen aus geschälter und ungeschälter Saat nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und unterschiedlicher Ölgewinnung

Ausser bei hexanextrahierten Ölen, bei denen keine Erhöhung des Chlorophyllgehalts nach einer HSI-Behandlung festgestellt werden konnte, wurde die Chlorophyllkonzentration im Öl durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse bei geschälter Saat um bis zu 50 % und bei ungeschälter Saat um bis zu 20 % erhöht. Leider stimmen die ermittelten Konzentrationen bzw. Veränderungen an Chlorophyll nicht mit den gemessenen Farbwerten der Öle überein.

4.3.2.6 Olivenöl

Die Farbwerte der gewonnenen Olivenöle nach einer Malaxionszeit von 90 min und unterschiedlichen Permeabilisierungen sind in den **Abbildungen 4.30a und 4.30b** dargestellt. Demnach hat vor allem der Reifezustand der unbehandelten Oliven einen wichtigen Einfluss auf die Helligkeit (L*) der Öle. In Ölen aus grünen Oliven wurden L*-Werte von ca. 39 gemessen, wobei in Ölen aus blauen Oliven eine Helligkeit von ca. 43 ermittelt wurde. Weitere Unterschiede wurden im b*-Wert festgestellt. Wie erwartet, wurde in Ölen aus reifen Oliven ein höherer rot-Anteil gemessen, der vor allem durch die roten Anthocyane hervorgerufen wird.

Sowohl in Ölen aus reifen als auch in Ölen aus unreifen Oliven wurden vor der HSI-Behandlung ähnliche grün-Anteile gemessen.

Ebenfalls konnte kein signifikanter Unterschied in der Ölfarbe durch eine verlängerte Malaxion nachgewiesen werden.









Deutlicher sind die Farbunterschiede zwischen den Ölen nach der Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse. So erhöhte sich nach der Permeabilisierung der Maische aus unreifen Oliven die Helligkeit der Öle deutlich von 39 auf 50, der grün-Anteil veränderte sich
von 3,6 auf 6,3 und es kam weiterhin zu einer Erhöhung des b*-Wertes. Keine Veränderung in der Farbe wurde hingegen nach der HSI-Behandlung ganzer Oliven gemessen.

Bei blauen Oliven wurden ebenfalls nur nach der Permeabilisierung der Maische Farbunterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Proben festgestellt. Diese waren aber nicht so deutlich wie nach der Behandlung grüner Oliven. In Ölen aus reifen Oliven wurde nach der Behandlung ganzer Oliven sogar ein deutlich reduzierter b*-Wert festgestellt.

Die Werte für den Chlorophyll- a- und Carotingehalt der untersuchten Olivenöle sind in **Tabelle 4.11** zusammengefasst. Der gemessene Chlorophyllgehalt liegt in Ölen aus unreifen Oliven zwischen 71 und 111 mg/kg und in Ölen aus reifen Oliven zwischen 83 und 121 mg/kg. In der Literatur werden Chlorophyllkonzentrationen zwischen 10-30 mg/kg angegeben (Boskou, 2002), womit die hergestellten Öle deutlich höhere Gehalte besitzen.

Behandlung	Malaxionszeit	Chlorophyll-a- Gehalt	Carotingehalt	
		[mg/kg]	[mg/kg]	
grüne, unreife Oliven				
Kontrolle	30 min	93,8 ± 3,6	$\textbf{6,2}\pm\textbf{0,7}$	
	90 min	$82,6\pm7,4$	6,0 ± 1,8	
Oliven ganz	30 min	110,6 ± 2,2	$5,6 \pm 0,3$	
E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	$71,\!6\pm0,\!9$	$3,9\pm0,1$	
Olivenmaische	30 min	84,5 ± 8,2	$6,0\pm0,5$	
E=2 kV/cm, n=60	90 min	$79,5\pm0,2$	$6,4\pm0,6$	
blaue, reife Oliven	30 min	$121,\!4\pm4,\!3$	$6,0\pm0,1$	
unbehandelt	90 min	$129,3\pm9,7$	$6,7\pm0,2$	
Oliven ganz	30 min	$109,4\pm4,1$	$9,5\pm0,4$	
E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	$96,7\pm3,0$	$9,4\pm0,8$	
Olivenmaische	30 min	$104,5 \pm 2,3$	$7,3 \pm 0,1$	
E=2 kV/cm, n=60	90 min	83,9 ± 2,6	$7,0\pm0,8$	

 Tab. 4.11:
 Chlorophyll-a- und Carotingehalt in Olivenölen aus reifen, blauen und unreifen, grünen Oliven nach unterschiedlicher HSI-Behandlung

Durch längere Malaxion der Maische wurde der Chlorophyllgehalt in Olen um 12-34 % gesenkt. Eine weitere Reduzierung des Chlorophyllgehalts war nach einer Permeabilisierung der Oliven messbar.

Der Carotingehalt, mit den hauptsächlichen Pigmenten Lutein und β -Carotin, ist in Olivenöl mit 1-20 mg/kg sehr gering (Boskou, 2002). In den untersuchten Ölen wurden Konzentrationen von 4-6 mg/kg in Ölen aus grünen Oliven und 7-10 mg/kg in Ölen aus blauen Oliven ermittelt. In Ölen aus grünen Oliven kam es zu keiner Veränderung des Gehalts durch die Malaxion oder HSI-Behandlung. In Ölen aus blauen Oliven hingegen konnte der Carotinoidgehalt nach einer Permeabilisierung, vor allem der ganzen Oliven, mit elektrischen Feldstärken von E= 2,5 kV/cm im Öl erhöht werden.

4.4 Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf die Fettkennzahlen

Die Bestimmung der Fettkennzahlen erlaubt Aussagen über vorhandene freie und gebundene Fettsäuren, Doppelbindungen sowie dem oxidativen Verderb der Öle. Durch den unbedachten Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse ist theoretisch eine Oxidation einzelner Komponenten möglich, was sich dann vor allem negativ auf die Haltbarkeit der Öle auswirkt.

Bei den hergestellten Öle wurden die folgenden Parameter untersucht: lodzahl, Verseifungszahl, Säurezahl sowie oxidativer Verderb.

4.4.1 Maiskeimöl

Wie der **Tabelle 4.12** zu entnehmen ist, wurden bei den untersuchten Proben erhöhte Peroxidzahlen mit Werten zwischen 3 und 56 mmolO₂/kg Öl, Säurezahlen von 2,4-4, lodzahlen von 109-124 sowie Verseifungszahlen von 150-210 ermittelt.

Vor allem die Peroxidzahlen unterscheiden sich zum Teil deutlich von den Vorgaben von maximal 10 mmolO₂/kg Öl, da es sich bei allen Ölen um Rohöle handelt, die durch Licht und Wärme leicht oxidierbar sind. In diesen Ölen kam es bereits nach kürzester Lagerung bei 4°C zur Autoxidation, was zur Analyse erhöhter Peroxidzahlen führte. Besonders durch den hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die leicht zu oxidieren sind ist Maiskeimöl sehr anfällig gegenüber Autoxidation.

Die höchsten Peroxidzahlen wurden in Ölen aus der SCF-Extraktion ermittelt, was aber vor allem auf den Transport sowie die Lagerung zurückzuführen ist, da diese Versuche in Hamburg durchgeführt wurden. Sowohl bei Pressung als auch bei Hexanextraktion konnte nach einer HSI-Behandlung der Keimlinge eine verringerte Peroxidzahl im Öl ermittelt werden. Diese Daten stimmen auch sehr gut mit den Daten der Bestimmung der Antioxidantien überein. Ein höherer Gehalt an Antioxidantien schützt das Öl vor Autoxidation und somit vor Verderb. Die weiteren ermittelten Fettkennzahlen liegen alle im Bereich der typischen Fettkennzahlen für Maiskeimöl mit einer Säurezahl von 4, einer Iodzahl von 107-135 sowie einer Verseifungszahl zwischen 187-195 (Firestone, 2005).

Nach einer Behandlung der Maiskeimlinge mit elektrischen Hochspannungsimpulsen wurden in gepressten und hexanextrahierten Ölen verringerte Iodzahlen gemessen, was theoretisch einen geringeren Gehalt an ungesättigten Fettsäuren bedeuten würde. Bisher sind aber keine Untersuchungen bekannt, in denen nachgewiesen werde konnte, dass elektrische Hochspannungsimpulse einen Effekt auf die Doppelbindung besitzt.

HSI- Behandlur	Peroxidzahl Ig	Säurezahl	Azidität	lodzahl	Verseifungs- zahl
[kV/cm]	[mmolO ₂ /kg]	[mg NaOH/g]	[%]		[mg KOH/g]
Hexanextraktion					
0	$19,9\pm0,1$	$2,5\pm0,1$	1,3	$120,9\pm0,8$	$210,\!3\pm0,\!8$
0,9	$19,0\pm0,5$	$2,\!4\pm0,\!3$	1,2	$117,5 \pm 0,3$	$198,5\pm0,7$
3	$\textbf{8,0} \pm \textbf{0,8}$	$\textbf{2,8} \pm \textbf{0,8}$	1,4	$118,\!4\pm2,\!1$	$180,1\pm1,4$
Pressung					
0	$19,9\pm0,5$	3,1 ± 0,5	1,6	$124,\!4\pm0,\!5$	$162,8\pm0,9$
0,9	$9{,}6\pm0{,}3$	$2,5\pm0,2$	1,3	$121,8\pm6,3$	$162,\!3\pm0,\!7$
3	$3,2\pm0,4$	$2,7\pm0,2$	1,3	$109,9\pm0,4$	$149,3\pm1,5$
überkritische CO ₂ -Ext	raktion				
0	$43,8\pm0,1$	$4,1\pm0,5$	2,1	$120,6 \pm 1,0$	$195,5\pm1,1$
0,9	$53{,}5\pm0{,}1$	$2,7\pm0,9$	1,4	$119,6\pm0,3$	194,2 ± 1,0
3	$55,9\pm10,9$	$2,7 \pm 1,0$	1,3	121,0 ± 0,5	$195,3 \pm 1,3$

Tab. 4.12:Fettkennzahlen in Maiskeimölen aus nass vermahlenen Maiskeimlingen bei einer
Quellwassertemperatur von 50 °C nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und
unterschiedlicher Ölgewinnung

In Ölen, die über Pressung gewonnen wurden, waren die Verseifungszahlen deutlich niedriger als bei anderen Maiskeimölen. Da die Verseifungszahl ein Maß für die vorhandenen freien und gebundenen Säuren ist und die Säurezahl sich nicht signifikant von den Säurezahlen über andere Methoden gewonnener Öle unterscheidet, sind diese Werte schwer zu deuten und interpretieren.

Im Anhang befinden sich die Ergebnisse der Fettkennzahlen verschiedener Extraktionen nass vermahlener Maiskeimlinge bei Quellwassertemperaturen von 30 ℃ und 40 ℃ sowie die Daten trocken vermahlener Keimlinge.

Bei trocken vermahlenen Keimlingen konnten keine signifikanten Änderungen durch eine Permeabilisierung der Maiskeimlinge festgestellt werden.

4.4.2 Rapsöl

Die Fettkennzahlen der hergestellten Öle aus geschälter und ungeschälter Rapssaat sowie bei unterschiedlicher HSI-Behandlung und Ölgewinnung sind in **Tabelle 4.13** zusammengefasst. Die Rancimatanalyse ergab dabei Induktionszeiten von 3,6-4,7 h in Ölen aus geschälter und Induktionszeiten von 4,0-6,4 h in Ölen aus ungeschälter Rapssaat. Für eine Mindeststabilität der Öle ist eine Induktionszeit von mindestens 4 h nötig. Die Öle aus ungeschälter Rapssaat besaßen somit die höhere Oxidationsstabilität. Die Induktionszeit ist ein Indikator für die Haltbarkeit und den Qualitätszustand eines Öls. So weisen ältere Fette und Öle in der Regel verkürzte Induktionszeiten auf. In Ölen, deren Saat zuvor mittels HSI permeabilisiert wurde, wurden verringerte Induktionszeiten gemessen, was auf einen erhöhten oxidativen Verderb durch die HSI-Behandlung hinweisst.

Die lodzahlen für Rapsöle liegen zwischen 94 und 120 (Firestone, 2002). Diese Werte wurden auch in den untersuchten Ölen ermittelt. Dabei konnten keine Veränderungen zwischen HSI-behandelter Saat und unbehandelter Saat festgestellt werden. Lediglich bei hexanextahierten Ölen ungeschälter Rapssaat wurden durchgehend niedrigere lodzahlen ermittelt als bei den anderen Ölproben. Dieses Öl wies auch eine deutlich verringerte Verseifungszahl und eine erhöhte Säurezahl gegenüber den anderen Proben auf.

	Rancimat	Säurezahl	Azidität	lodzahl	Verseifungszahl
	[h]	[mg NaOH/g]	[%]		[mg KOH/g]
aaschälta Banssaat					
Hevenevtraktion					
			4 7		
Kontrolle	4,7 ± 0,1	3,4 ± 0,1	1,7	114,7 ± 0,6	186,2 ± 2,6
E=5 kV/cm, n=60	4,1 ± 0,0	$2,8 \pm 0,1$	1,4	112,7 ± 0,6	183,1 ± 2,0
E=7 kV/cm, n=120	$4,\!2\pm0,\!0$	$3,0\pm0,1$	1,5	$112,4 \pm 1,5$	$184,1 \pm 3,6$
Pressung					
Kontrolle	$3,9\pm0,2$	$2,2 \pm 0,2$	1,1	115,7 ± 1,3	$190,3 \pm 2,1$
E=5 kV/cm, n=60	3,6 ± 0,3	2,9 ± 0,1	1,4	116,2 ± 1,7	191,6 ± 2,3
E=7 kV/cm, n=120	4,1 ± 0,2	$3,2 \pm 0,2$	1,6	$115,4 \pm 0,6$	190,4 ± 1,0
CO ₂ Extraktion					
Kontrolle	-	$5,6 \pm 0,3$	2,8	115,3 ± 2,5	181,1 ± 2,7
E=7 kV/cm, n=120	-	$5,0\pm0,3$	2,5	113,9 ± 2,0	$184,0\pm1,4$
ungeschälte Ranssa	at				
Hexanextraktion					
Kontrolle	$5,6 \pm 0,4$	6,1 ± 0,0	3,1	104,9 ± 0,4	$177,3 \pm 1,0$
E=5 kV/cm, n=60	$4,0 \pm 0,0$	$6,6 \pm 0,3$	3,3	108,1 ± 0,4	178,0 ± 4,5
E=7 kV/cm, n=120	4,3 ± 0,1	6,6 ± 0,1	3,3	106,8 ± 0,2	179,8 ± 2,2
Pressung					
Kontrolle	$6,4 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	1,5	116,9 ± 0,3	186,0 ± 2,6
E=5 kV/cm, n=60	$5,3 \pm 0,2$	5,9 ± 0,1	3,0	115,3 ± 0,4	186,2 ± 1,6
E=7 kV/cm, n=120	5,3 ± 0,1	5,9 ± 0,2	3,0	116,5 ± 0,3	189,0 ± 4,3
CO ₂ Extraktion					
Kontrolle	-	$7,8 \pm 0,8$	3,9	114,7 ± 0,8	185,8 ± 2,0
E=7 kV/cm, n=120	-	$6,5\pm0,4$	3,3	114,7 ± 0,2	$185,9 \pm 1,4$

 Tab. 4.13:
 Fettkennzahlen von Ölen aus geschälter und ungeschälter Rapssaat nach unterschiedlicher Permeabilisierung und unterschiedlicher Ölgewinnung

Bei der Analyse der Säurezahl in Ölen aus ungeschälter Saat wurde festgestellt, dass sich diese nach einer Permeabilisierung deutlich erhöht. Es waren somit nach der HSI-Behandlung mehr freie Fettsäuren im Öl vorhanden als in Ölen aus unbehandelter Saat, was Auswirkungen auf die Lagerstabilität der Öle hat. Dieser Effekt konnte jedoch nur bei hexanextrahierter und gepresster Saat nachgewiesen werden. Die ermittelten Verseifungszahlen liegen mit Werten von 177-190 im normalen Bereich. Durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse konnten keine Veränderungen einzelnen Fettkennzahlen bei der Ölgewinnung aus geschälter Rapssaat, ausgenommen der Oxidationsstabilität, festgestellt werden. Öle aus ungeschälter Rapssaat wiesen nach einer HSI-Behandlung verkürzte Induktionszeiten sowie erhöhte Säurezahlen auf.

Die Fettsäurezusammensetzung wurde exemplarisch an Rapsöl aus geschälter und gepresster Saat nach unterschiedlicher HSI-Behandlung untersucht. Aus **Tabelle 4.14** geht hervor, dass sich keine Änderungen der Zusammensetzung nach einer HSI-Behandlung der Saat ergaben. Die hergestellten Öle setzten sich zu 59-60 % aus einfach ungesättigten Fettsäuren, zu 33 % aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren und nur zu einem geringen Teil von 7 % aus gesättigten Fettsäuren zusammen. Die hauptsächlich im Öl vertretenen Fettsäuren waren dabei Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Die erzielten Ergebnisse stimmen sehr gut mit in der Literatur angegebenen Daten überein.

Fettsäure	Name der Fettsäure	Kontrolle	E=5 kV/cm, n=60	E=7 kV/cm, n=120	Theoretische Werte
		[g/100 g]	[g/100 g]	[g/100 g]	[g/100 g]
C 16:0	Palmitinsäure	4,3 ± 0,04	4,30 ± 0,04	4,19	1,5-6,0
C 18:0	Stearinsäure	1,8±0,03	1,77 ± 0,03	1,67	0,5-3,1
C 18:1	Ölsäure	57,8 ± 0,04	$57,76\pm0,04$	57,96	8,0-60,0
C 18:2	Linosäure	17,5 ± 0,13	17,48 ± 0,13	17,44	11-23,0
C 20:0	Arachinsäure	0,6±0,01	0,57 ± 0,01	0,62	0-3,0
C 20:1	Eicosensäure	1,4±0,04	$1,\!45\pm0,\!04$	1,41	3,0-15
C 18:3 n3	Linolensäure	11,7 ± 0,05	$11,\!69\pm0,\!05$	11,55	5,0-13,0
C 22:0	Behensäure	0,2 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,13	0-2,0

 Tab. 4.14:
 Fettsäurezusammensetzung in gepressten Ölen aus geschälter Rapssaat nach unterschiedlicher HSI-Behandlung im Vergleich zu theoretischen Werten

4.4.3 Olivenöl

Die Ergebnisse der einzelnen Fettkennzahlen in Olivenölen aus reifen und unreifen Oliven nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Malaxionszeit sind in **Tabelle 4.15** aufgeführt. Die ermittelten Peroxidzahlen liegen dabei in Ölen aus unreifen Oliven zwischen 1,0-3,9 und in Ölen aus reifen Oliven zwischen 3,0-6,9. Ein qualitativ hochwertiges Öl sollte eine Peroxidzahl von maximal 15 aufweisen. Olivenöle besitzen aufgrund ihres hohen Gehalts an einfach ungesättigten und ihres geringen Gehalts an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sowie durch natürlich vorkommende Antioxidantien eine hohe oxidative Stabilität. Sie müssen daher keiner Raffination unterzogen werden. Aufgrund der ermittelten Werte eines geringeren Gehalts an Antioxidantien nach längerer Malaxion, wurde auch mit einer verringerten oxidativen Stabilität der Öle gerechnet. Jedoch erhöhte sich in Ölen aus grünen Oliven diese bei längerer Malaxion sogar. Kein Einfluss wurde durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse festgestellt. In Olivenölen aus reifen Oliven wurden keine signifikanten Änderungen der Peroxidzahl durch eine längere Malaxion der Maische bzw. durch eine zuvor durchgeführte HSI-Permeabilisierung festgestellt.

	Malaxions- zeit	Peroxidzahl	Säurezahl	Azidität	lodzahl	Verseifungs- zahl
		[mmolO ₂ /kg]	[mg NaOH/g]	[%]		[mg KOH/g]
grüne, unreife	Oliven					
Kontrolle	30 min	2,9 ± 1,41	$1,4\pm0,01$	0,7	81,8 ±0,78	188,0 ± 0,55
	90 min	$2,\!6\pm2,\!02$	$1,\!4\pm0,\!09$	0,7	85,1 ± 2,09	$188,9\pm0,30$
ganze Oliven	30 min	$3,9\pm0,97$	1,5 ± 0,12	0,8	81,9 ± 2,59	181,9 ± 1,85
E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	$\textbf{3,3}\pm\textbf{0,57}$	$1,5\pm0,05$	0,7	85,2 ± 1,51	191,4 ± 1,01
Olivenmaische	30 min	$1,6\pm0,59$	1,7 ± 0,15	0,9	84,5 ± 3,14	188,3 ± 3,15
E=2 kV/cm, n=60	90 min	1,0 ± 1,41	2,0 ± 0,19	1,0	79,3 ± 1,82	191,1 ± 0,80
blaue, reife Ol	iven					
Kontrolle	30 min	$6,\!2\pm0,\!52$	1,0 ± 0,08	0,5	83,1 ± 1,52	191,8±1,28
	90 min	$6,\!4\pm0,\!72$	$1,0\pm0,10$	0,5	84,6 ± 1,01	$190,9\pm0,94$
ganze Oliven	30 min	3,0 ± 0,03	1,5 ± 0,01	0,8	84,9 ± 0,44	189,1 ± 1,55

 Tab. 4.15:
 Fettkennzahlen in Olivenöl aus reifen und unreifen Oliven nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Malaxionszeit

E=2,5 kV/cm, n=120	90 min	4,4 ± 0,62	$1,5\pm0,06$	0,7	82,4 ± 3,61	193,5 ± 0,93
Olivenmaische	30 min	$6,9\pm0,00$	1,3 ± 0,10	0,6	83,8±0,72	191,4 ± 1,89
E=2 kV/cm, n=60	90 min	$\textbf{6,4} \pm \textbf{0,63}$	$1,\!4\pm0,\!36$	0,7	84,9 ± 0,34	$189,4\pm0,91$

Wie der **Tabelle 4.15** zu entnehmen ist, führte eine Permeabilisierung der Oliven zu einem erhöhten Anteil freier Säuren im Öl. Die Säurezahl erhöhte sich nach einer HSI-Behandlung in allen untersuchten Proben. Sie liegt aber dennoch mit Werten zwischen 1,0-2,0 im für Olivenöl normalen Bereich. Höhere Verseifungzahlen werden auch nach einer HSI-Behandlung der reifen Oliven sowie nach längerer Malaxion HSI-behandelter unreifer Oliven in Bezug zur unbehandelten Probe festgestellt. In der Literatur werden Verseifungszahlen zwischen 184-196 aufgeführt.

Keine Veränderungen nach unterschiedlichen Behandlungen wurden bei der Iodzahl mit Werten zwischen 79,3-85,2 festgestellt. In der Literatur liegen die Iodzahlen zwischen 75-94. Diese liegen deutlich unter den Werten von Maiskeim- und Rapsöl, was vor allem durch den geringen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren begründet ist (Firestone, 2002).

4.5 Entwicklung eines Produktionsschemas für die Gewinnung von Maiskeimöl unter Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse

Anhand der Ergebnisse über den Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf die Gewinnung und den ernährungsphysiologischen Wert von Maiskeimöl wurde das nachfolgende Schema entwickelt (**Abbildung 4.31**).

Die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse ist dabei direkt in den industriellen Prozess der Nassvermahlung integriert. Die Vorteile liegen darin, dass keine zusätzlichen Verfahrensschritte notwendig sind und die feuchten Maiskeimlinge direkt mit elektrischen Hochspannungsimpulsen permeabilisiert werden können. Nach der Behandlung erfolgt die Trocknung der Keimlinge, die somit lagerfähig gemacht werden. Da mit Pressung und überkritischer CO₂-Extraktion die besten Ölausbeuten und höchsten Gehalte an funktionellen Zellinhaltsstoffen erzielt wurden, ist die produktschonende Pressung mit anschießender SCF-Extraktion des Presskuchens technologisch sinnvoll.





4.6 Entwicklung eines Produktionsschemas für die Gewinnung von Rapsöl unter Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse

Das nach den Versuchsergebnissen für Ölausbeute, funktionelle Zellinhaltsstoffe sowie Qualitätsparametern entwickelte Verfahrensschema für den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse bei der Rapsölgewinnung ist in **Abbildung 4.32** dargestellt.





Die geschälte oder ungeschälte Saat muss vor der Permeabilisierung in Leitungswasser konditioniert werden, um eine ausreichende Feuchte und Leitfähigkeit für die HSI-Behandlung zu erreichen. Nachfolgend wird die Saat getrocknet, bevor sich die Ölgewinnung über Pressung anschließt. Matthäus & Brühl (2005) beschreiben, dass eine Filtration der Pressöle für eine ausreichende oxidative Stabilität der Öle genügend ist und somit die Raffination der Öle nicht mehr nötig ist.

4.7 Entwicklung eines Produktionsschemas für die Gewinnung von Olivenöl unter Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse

Der Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse bei der Gewinnung von Olivenöl ist in **Abbildung 4.33** dargestellt. Die Oliven werden zunächst zerkleinert und die Maische anschließend mit elektrischen Hochspannungsimpulsen permeabilisiert. Im Malaxeur wird die Maische je nach anschließender Ölgewinnung unterschiedlich lange gerührt. Die Ölseparierung kann dann über Dekantieren, Pressen oder Zentrifugieren erfolgen.

Der Vorteil der HSI-Behandlung ist die direkte Integration der Permeabilisierung in den Ölprozess, so dass keine zusätzlichen Aufbereitungsschritte nötig sind.



4.8 Berechnung der Wirtschaftlichkeit der Verfahren

Anhand einer Kosten-Nutzen-Rechnung kann eine Aussage über die Wirtschaftlichkeit und damit über den Gewinn durch den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse getroffen werden. Für die nachfolgend abgebildeten Kosten-Nutzen-Rechnungen wurden marktnahe Preisstrukturen und unverbindliche Herstellerangaben zugrunde gelegt.

4.8.1 Mais

Die Kosten-Nutzen-Rechnung für die Herstellung von Maiskeimöl unter Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse ist in **Tabelle 4.16** aufgezeigt.

Die zentrale Frage bei dieser Berechnung ist dabei, ob sich eine höhere Ölausbeute um 12-14 %, die durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse erzielt wird, wirtschaftlich lohnt. Die betrachtete Ölgewinnung erfolgt dabei über Pressung und überkritischer CO₂ Extraktion. Die Extraktion mit Soxhlet ergab keine Steigerungen der Ölausbeute durch den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse, weshalb die Lösungsmittelextraktion bei der Berechnung nicht mit in Betracht gezogen wurde.

Aus der Kalkulation wird sichtbar, dass das Verfahren mit 600 t Durchsatz und einem Ausstoß von ca. 260 t Öl pro Jahr im kleintonnagigen Bereich angesiedelt ist. Es wird davon ausgegangen, dass bereits alle Ölgewinnungsanlagen vorhanden sind und nur zusätzliche Investitionskosten für die Bereitstellung der HSI-Behandlungszelle sowie Energiekosten zur Betreibung der Anlage auftreten. Der Erzeugerabgabepreis wurde mit 300 EUR je Tonne festgelegt.

		Behandlung				
		Pres	ssung	überkritische	CO₂ Extraktion	
		ohne HSI	E=3 kV/cm, n=120	ohne HSI	E=3 kV/cm, n=120	
Produktangaben						
Ölgehalt der Saat [%]	50					
Ölausbeute [%]	88	32	44	54	68	
Öl in kg/t Keimlinge	440	160	220	270	340	
Produktionskapazität						
Durchsatz Keim t/ Jahr	600					
Öl t/ Jahr	264	96	132	162	204	
Betriebsstunden	3.000					
Kostenstruktur						
Investitionskosten HSI- Behandlungzelle EUR	100.000					
Energieaufwand je kg Öl			15,4 kJ/kg		15,4 kJ/kg	
Energieaufwand kWh/t			4,28		4,28	
Energiekosten EUR/t			0,43		0,43	
Energiekosten EUR/ Jahr			256,67		256,67	
Erzeugerabgabepreise						
ÖI EUR/t	300					
Erlös						
ÖI EUR/ Jahr		28.800	39.600	48.600	61.200	
Gewinn abzgl. Energiekosten EUR/ Jahr			10.543		12.343	

Tab. 4.16:Kosten-Nutzen-Rechnung für die Gewinnung von Maiskeimöl aus nass vermahlenen
Keimlingen durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse

Die angegebene Ölausbeute von 88 % bezieht sich auf die industriell möglichen Ölausbeuten, bezogen auf 100 % Gesamtölgehalt im Maiskeimling. Die angegebenen Ölausbeuten von 32 und 68 % bei Pressung bzw. CO₂-Extraktion beziehen sich auf die experimentell ermittelten Daten, die als Ausgangspunkt für die Berechnung dienen.

Die Zahlen in der zweiten Spalte der Tabelle geben die theoretisch möglichen Ergebnisse an, die bei guter Prozeßführung erreicht werden. In den Versuchen wurden diese Werte nicht erzielt, was auf ungenügende Prozessführung der Laborversuche hin weisst.

Durch den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse ist es möglich, die Ölausbeute im Vergleich zur unbehandelten Probe zu erhöhen, und damit einen Mehrwert zu erzielen. Dieser beträgt bei einstufiger Pressung im Jahr 10.543 Euro und bei Extraktion mit überkritischen CO₂ 12.343 Euro im Jahr. Da die Investitionskosten mit rund 100.000 Euro sehr hoch liegen, rechnet sich der Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse bei linearer Abschreibung über 10 Jahre erst ab dem 11. Jahr lohnt.

Um jedoch eine vollständige Bewertung vornehmen zu können, wäre es sinnvoll Versuche im großtechnischen Maßstab durchzuführen und die erzielbaren Ölausbeuten zu ermitteln.

4.8.2 Raps

Die Kosten-Nutzen-Rechnung für die Behandlung von geschälter und ungeschälter Rapssaat ist in **Tabelle 4.17** abgebildet. Wie bereits bei Mais wurde auch hier von einer Produktion im kleintonnagigen Bereich bis zu einem Durchsatz von 600 Tonnen pro Jahr ausgegangen. Der Erzeugerabgabepreis wurde mit 550 Euro je Tonne festgelegt. Großtechnisch werden bei der Ölgewinnung aus Raps ca. 85 % des maximal enthaltenen Öls gewonnen. Die abgebildeten Ölausbeuten von 68-78 % wurden dabei aus den experimentell ermittelten Daten abgeleitet.

Durch die notwendige Mindestfeuchte der Rapssaat ist ein Wässern der Saat vor der HSI-Behandlung notwendig. Um den industriellen Prozess nachzustellen, ist ein anschließendes Trocknen der Saat notwendig, was jedoch zusätzliche Kosten verursacht. Diese Kosten wurden mit 105.000 Euro veranschlagt. In der **Tabelle 4.17** ist eine Kosten-Nutzen-Rechnung sowohl für ungeschälte Rapssaat, mit einer Steigerung der Ölausbeute um bis zu 5 % unabhängig von der Ölgewinnungsmethode, als auch für geschälte Rapssaat, mit einer Steigerung der Ölausbeute um bis zu 10 % unabhängig von der Ölgewinnungsmethode, dargestellt. Demnach können durch eine HSI-Behandlung und der damit verbundenen höheren Ölausbeute die Investitionskosten und die Kosten für Trocknung nicht ausgeglichen werden, so dass sich das Verfahren mit der direkten Integrierung der HSI-Anwendung in den bestehenden industriellen Prozess der Ölgewinnung mit Gewinnen von 2.593 Euro bzw. **11.833** Euro pro Jahr als nicht rentabel erweist.

		Behandlung				
		ungeschälte Rapssaat		geschälte	e Rapssaat	
		ohne HSI	E=7 kV/cm, n=120	ohne HSI	E=7 kV/cm, n=120	
Produktangaben						
Ölgehalt der Saat [%]	40					
Ölausbeute [%]	85	74	77	68	78	
Öl in kg/t Keimlinge	340	296	308	272	312	
Produktionskapazität						
Durchsatz Saat t/ Jahr	600					
Öl t/ Jahr	204	177,6	184,8	163,2	187,2	
Betriebsstunden	3.000					
Kostenstruktur						
Investitionskosten HSI- Behandlungszelle EUR	100.000					
Kosten für Trocknung	105.000					
	205.000					
Energieaufwand je kg Öl			82 kJ/kg		82 kJ/kg	
Energieaufwand kWh/t			22,8		22,8	
Energiekosten EUR/t			2,28		2,28	
Energiekosten EUR/ Jahr			1366,7		1366,7	
Erzeugerabgabepreise						
ÖI EUR/t	550					
Erlös						
Öl EUR/ Jahr		97.680	101.640	89.760	102.960	
Gewinn abzgl. Energiekosten EUR/ Jahr			2.593		11.833	

Tab. 4.17:Kosten-Nutzen-Rechnung für die Gewinnung von Rapsöl aus geschälter und ungeschälterSaat durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse

4.8.3 Oliven

Olivenöl unterscheidet sich durch seinen hohen Erzeugerabgabepreis von 3.800 Euro je Tonne deutlich zu den zuvor betrachteten Maiskeim- und Rapsölen. Es ist damit ein Produkt, welches bereits bei geringer Steigerung der Ölausbeute hohe Gewinne verspricht. In **Tabelle 4.18** ist eine Kosten-Nutzen-Rechnung für Olivenöl für eine herkömmliche Ölgewinnung, eine Steigerung der Ölausbeute um 1 % sowie eine Steigerung der Ölausbeute um 2 % durch elektrische Hochspannungsimpulse aufgezeigt.

herkömmliche Gewinnung		Steigerung der Ölausbeute um 1 %l mit HSI, E=2 kV/cm, n=60	Steigerung der Ölausbeute um 2 % mit HSI, E=2 kV/cm, n=60
Produktangaben			
Ölgehalt der Oliven [%]	22		
Ölausbeute [%]	90	91	92
Öl in kg/t Keimlinge	198	200,2	202,4
Produktionskapazität			
Durchsatz Oliven t/ Jahr	6.000		
Öl t/ Jahr	1.188	1.201	1.214
Kostenstruktur			
Investitionskosten HSI- Behandlungszelle EUR	100.000		
Energieaufwand je kg Öl		3,43 kJ/kg	3,43 kJ/kg
Energieaufwand kWh/t		0,953	0,953
Energiekosten EUR/t		0,095	0,095
Energiekosten EUR/ Jahr		571,67	571,67
Erzeugerabgabepreise			
ÖI EUR/t	3.800		
Erlös			
Öl EUR/ Jahr	4.514.400	4.564.560	4.614.720
Gewinn abzgl. Energiekosten EUR/ Jahr		49.588	99.748

Tab. 4.18: Kosten-Nutzen-Rechnung für die Gewinnung von Olivenöl durch die Anwendungelektrischer Hochspannungsimpulse

Es wurde eine Verarbeitungskapazität von 100 Tonnen pro Tag bei einer Kampagnenzeit von 3 Monaten sowie 5 Arbeitstagen angenommen. Für die HSI-Permeabilisierung wurden Energieeinträge von 3,4 kJ/kg angesetzt, was einer elektrischen Feldstärke von 2 kV/cm und 60 Pulsen entspricht.

Da in den Versuchen keine eindeutige Aussage über eine Ölausbeutesteigerung möglich war, wurde für Tabelle 4.16 eine theoretische Steigerung von 1 % und 2 % gewählt. Bereits bei einer Steigerung der Ölausbeute um 1 % ist es möglich, Gewinne von ca. 50.000 Euro pro Jahr bei Verarbeitungskapazitäten von 6.000 Tonnen zu erzielen. So wären bereits nach 2 Jahren die Kosten für eine HSI-Behandlungszelle erwirtschaftet.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von den Kenntnissen zum Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf wasserreiche, pflanzliche Zellen und Mikroorganismen, bestand die Aufgabe der vorliegenden Arbeit in der Ermittlung des Einflusses elektrischer Hochspannungsimpulse (HSI) auf fettreiche Pflanzenzellen. Durch eine irreversible HSI-Behandlung werden Zellmembranen permeabilisiert und Poren induziert, die es ermöglichen, Zellinhaltsstoffe sowohl leichter als auch in höheren Konzentrationen zu gewinnen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss elektrisch pulsierender Felder auf die Ölausbeute sowie den Gehalt an funktionellen Zellinhaltsstoffen bei der Gewinnung von Maiskeim-, Raps- und Olivenöl ermittelt. Entsprechend dem Aufbau der Arbeit werden die Ergebnisse chronologisch beginnend mit Maiskeimlingen und anschließend von Rapssaat und Oliven zusammengefasst.

5.1 Wirkung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Maiskeimlinge

Durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse, mit elektrischen Feldstärken von E=3-7 kV/cm und 120 Pulsen, auf trocken bzw. nass vermahlene Maiskeimlinge werden die Zellmembranen irreversibel geschädigt und gegenüber der Nullprobe mit unbehandelten Keimlingen Zellaufschlussgrade von bis zu 30 % bei trocken vermahlenen und bis zu 23 % bei nass vermahlenen Maiskeimlingen erzielt. Durch die anschließende milde Hexanextraktion für 1 h bei Raumtemperatur kann der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse auf die Ölgewinnung, ohne eine vollständige Ölseparierung, wie sie bei der Soxhlet-Extraktion stattfindet, untersucht werden. Bei trocken vermahlenen Maiskeimlingen ist nach einer irreversiblen HSI-Behandlung im Vergleich zur unbehandelten Probe eine um 12 % höhere Ölausbeute festzustellen. Da trocken vermahlene Keimlinge noch vital und lebensfähig sind, wurden sie auch alternativ reversibel permeabilisiert. Auch hier kann nach der Ölextraktion eine deutlich höhere Ölausbeute (+ 24,5 %) gegenüber der Kontrollprobe festgestellt werden. Der Nachteil der reversiblen Permeabilisierung und der damit verbundenen Stressung des Zellgewebes liegt in der nachfolgenden Abstehzeit, in der dem stimulierten Zellorganismus die Zeit für die Bildung von Sekundärmetaboliten gegeben werden muss. Während dieser Abstehzeit kann es zum mikrobiellen Befall der Keimlinge kommen, was schließlich zu Abbaureaktionen und zur Bildung von Stoffwechselnebenprodukten führt. Weiterhin müssen die Keimlinge vor der HSI-Behandlung bis auf einen Feuchtegehalt von ca. 50 % konditioniert werden, um eine ausreichende Leitfähigkeit für die nachfolgende Behandlung zu gewährleisten. Ein großer Vorteil von der Verarbeitung trocken vermahlener Keimlinge liegt im hohen Phytosterolgehalt der gewonnenen Schalenfraktionen. Durch eine HSI-Behandlung der Schalen mit elektrischen Feldstärken von E=7,3 kV/cm und 120 Pulsen wird der Phytosterolgehalt im Öl nach einer Lösungsmittelextraktion um bis zu 26 % gesteigert. Die Ölausbeute kann jedoch nicht erhöht werden und ist mit Werten von 3-7 % sehr gering. Dennoch ist es möglich, Maiskeimöle aus trocken vermahlenen Maiskeimlingen herzustellen, die mit Maisschalenöl angereichert sind und somit einen höheren Phytosterolgehalt aufweisen als Öle aus reinen Maiskeimlingen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die reversible Permeabilisierung nicht weiter verfolgt, jedoch scheint es lohnenswert auch den Einfluss reversibler Permeabilisierung für die Gewinnung von Sekundärmetaboliten näher zu untersuchen, wenn eine mikrobielle Kontamination der Probe verhindert bzw. andere Möglichkeiten des Abstehens gefunden werden.

Nass vermahlene Maiskeimlinge können unmittelbar nach ihrer Gewinnung mit elektrischen Hochspannungsimpulsen behandelt und permeabilisiert werden. Bei der Anwendung unterschiedlicher Ölgewinnungsmethoden kann die Ölausbeute bei Hexanextraktion um bis zu 27 %, bei Pressung um 25 % und bei SCF-Extraktion um 15 % gegenüber der unbehandelten Probe erhöht werden.

Neben höheren Ölausbeuten wird durch die HSI-Behandlung auch der Gehalt an funktionellen Zellinhaltsstoffen, wie Antioxidantien (+ 45 %) und Polyphenolen (+ 44,5 %) im Öl gesteigert. Eine Analyse der oxidativen Stabilität ergab, dass Öle aus permeabilisierten Keimlingen weniger anfällig gegenüber oxidativen Verderb sind als unbehandelte Öle. Weitere Veränderungen durch die HSI-Behandlung ergeben sich im Chlorophyllgehalt und in der daraus resultierenden Ölfarbe. Öle aus behandelten Keimlingen weisen dabei einen höheren Chlorophyllgehalt und somit auch eine grünliche Färbung auf. Keine Veränderungen wurden bei den Fettkennzahlen festgestellt.

Die abschließende Kosten-Nutzen-Analyse für die industrielle Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse bei der Gewinnung von Maiskeimöl ergab, dass sich der Einsatz von HSI durch die damit verbundenen hohen Investitionskosten und aufgrund des geringen Erzeugerabgabepreises pro Tonne Öl nicht wirtschaftlich darstellen lässt.

Die Pressung der Maiskeimlinge stellt ein sehr schonendes Verfahren zur Ölgewinnung dar, bei welchem die Ölausbeute durch Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse gesteigert werden kann. Für nass vermahlene Maiskeimlinge ergibt sich zusätzlich der Vorteil einer direkten Integrierung der HSI-Behandlung in den Keimgewinnungsprozess, sodass keine zusätzlichen Prozessschritte notwendig sind.

5.2 Wirkung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Rapssaat

Zur Bestimmung des Einflusses elektrischer Hochspannungsimpulse auf Raps wurde geschälte und ungeschälte Saat verwendet. Vor der HSI-Behandlung muss die Saat allerdings bis zu einem Feuchtegehalt von ca. 50 % gewässert werden, um eine ausreichende Leitfähigkeit während der Permeabilisierung zu gewährleisten.

Bei geschälter Rapssaat ist es durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse mit Feldstärken von E=7 kV/cm und 120 Pulsen möglich, bezogen auf die Nullprobe, eine Steigerung des Zellaufschlussgrades von bis zu 55 % zu erzielen. Dieser hohe Permeabilisierungsgrad ist vor allem auf die Homogenität der Probe und der damit verbundenen gleichmäßigen HSI-Behandlung zurückzuführen.

Durch eine Permeabilisierung der geschälten Saat durch HSI konnte die Ölausbeute bei 2-stündiger Hexanextraktion um bis zu 35 %, bei Pressung um bis zu 16 % und bei SCF-Extraktion um bis zu 11 % im Vergleich zur unbehandelten Probe erhöht werden.

Analytische Untersuchungen der Öle aus geschälter Rapssaat haben ergeben, dass sie einen um 10-20 % höheren Phytosterolgehalt aufweisen als Öle aus unbehandelter Saat. Weiterhin kann der antioxidative Gehalt um bis zu 14 %, der α-Tocopherolgehalt um bis zu 20 % und der Polyphenolgehalt von 105 mg/kg auf 200 mg/kg gesteigert werden. Durch die HSI-Behandlung werden mehr farbgebende Pigment, wie z.B. Chlorophylle extrahiert, die das Öl grünlich färben. So erhöht sich der Chlorophyllgehalt um bis zu 50 % im Vergleich zur unbehandelten Probe. Die HSI-Behandlung führt zu keiner Veränderung der Fettsäurezusammensetzung und der Fettkennzahlen.

In ungeschälter Rapssaat kann der Zellaufschlussgrad durch eine HSI-Behandlung mit elektrischen Feldstärken von E=7 kV/cm und 120 Pulsen um bis zu 17 % gesteigert werden. Dieser Wert liegt deutlich unter der maximalen Steigung des Zellaufschlussgrades für geschälte Saat. Ungeschälter Raps ist durch die vorhandenen Schalen inhomogener, was zu Feuchteunterschieden innerhalb der Probe führt. Während der HSI-Behandlung kann es somit zu ungleichmäßigen Feldverteilungen der elektrischen

Energie in der Behandlungszelle kommen, was eine ungleichmäßige Behandlung der Saat zur Folge hat.

Dennoch ist es durch irreversible HSI-Behandlung möglich, die Ölausbeute um bis zu 11 % bei Hexanextraktion und um bis zu 5 % bei Pressung im Vergleich zur unbehandelten Probe zu erhöhen. Eine qualitative Analyse der HSI-behandelten Öle ergab, im Vergleich zu Ölen aus unbehandelter Rapssaat, dass sie eine um bis zu 14 % höhere antioxidative Aktivität sowie um bis zu 4 % höhere Tocopherolgehalte und deutlich erhöhte Polyphenolgehalte aufweisen. Weiterhin kommt es durch eine HSI-Behandlung zu einem um 20 % höheren Gehalt an Chlorophyll sowie zu einem höheren Anteil freier Säuren, die sich negativ auf die Lagerstabilität auswirken. So wurden durch Rancimatanalyse verkürzte Induktionszeiten gemessen, die auf eine verringerte oxidative Stabilität hinweisen. Keine Veränderungen werden bei den weiteren Fettkennzahlen sowie in der Fettsäurezusammensetzung erreicht.

Bei einem Vergleich der qualitativen Eigenschaften der Ole aus geschälter und ungeschälter Rapssaat ist festzustellen, dass Öle aus ungeschälter Saat eine höhere antioxidative Aktivität aufweisen als Öle aus geschälter Saat. Weiterhin besitzen sie einen höheren Gehalt an Tocopherolen und Polyphenolen. Durch die vorhandenen Schalen werden jedoch zusätzlich Chlorophylle mit gewonnen, die einen negativen Einfluss auf die Farbe sowie die Stabilität der Öle ausüben. Generell ist festzustellen, dass die ernährungsphysiologisch wertvollsten Rapsöle mit einem hohen Gehalt an natürlichen Antioxidantien durch Pressung und SCF-Extraktion gewonnen werden. Diese Öle müssen bei Chlorophyllkonzentrationen, die nicht den Grenzwert übersteigen, keiner zusätzlichen Raffination unterzogen werden.

Die Kosten-Nutzen-Analyse für die industrielle Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Rapssaat in bestehende Prozessabläufe ergab, dass sowohl bei geschälter als auch bei ungeschälter Saat nach dem derzeitigen Stand der Technik und den geringen Erzeugerabgabepreisen keine wirtschaftliche Prozessführung möglich ist. Zwar wird durch die HSI-Behandlung eine erhöhte Ölausbeute erreicht, jedoch sind die Investitionskosten für eine HSI-Behandungszelle sowie die notwendige Trocknung der Saat vor der Ölgewinnung zu kostenintensiv, um das Verfahren wirtschaftlich zu gestalten.

Eine erfolgreiche Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Rapssaat wäre möglich, wenn die nachgeschaltete Technologie dem HSI-Verfahren und der damit verbundenen Befeuchtung des Materials angepasst wird, damit die energieaufwendige Trocknung entfallen kann. Denkbar ist ein Zellaufschluss über die HSI-Behandlung der Saat in wässriger Phase mit anschließender Ölabtrennung z.B. im Dekanter, um das Öl, zu gewinnen. Gleichzeitig wäre es nach diesem Verfahren auch möglich, Rapsproteine aus der wässrigen Phase zu extrahieren, die in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz kommen können.

5.3 Wirkung elektrischer Hochspannungsimpulse auf Oliven

Um den Einfluss von elektrischen Hochspannungsimpulsen auf Oliven zu untersuchen, wurden reife, grüne Oliven sowie unreife, blaue Oliven verwendet. Bereits geringe Energieeinträge von W_{spez} = 0,2-4,0 kJ/kg (E=0,5 kV/cm, n=60 und E=2,5 kV/cm, n=60) führen zu einer Steigerung des Zellaufschlussgrads zwischen 42 % und 50 % im Vergleich zu unbehandelten Oliven. Dabei werden im Vergleich zur Behandlung ganzer Oliven die höheren Permeabilisierungsgrade bei der HSI-Behandlung von Olivenmaische erreicht.

Bei der Olivenölgewinnung hat die Länge der Malaxion den größten Einfluss auf die zu erreichende Ölausbeute. So werden Ölausbeuten von über 20 % erst bei einer 60-120 Malaxionszeit von min erzielt. Durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse werden nach Malaxionszeiten von 0-60 min höhere Ölausbeute erreicht als in den unbehandelten Proben. Wenn keine Malaxion der Maische durchgeführt wird, ist der Unterschied der Ölausbeuten zwischen behandelten und unbehandelten Proben mit 66 % bei grünen Oliven und 72 % bei blauen Oliven am größten. Dabei gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen der HSI-Behandlung ganzer Oliven und von Maische.

Weiterhin wurde festgestellt, dass mit längerer Malaxion die antioxidative Aktivität abnimmt. Durch den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse vor der Ölgewinnung ist es möglich, diesen Abfall zu minimieren bzw. einzudämmen, sodass in behandelten Ölen höhere antioxidative Aktivitäten vorhanden sind als in unbehandelten Ölen mit gleich langer Malaxionszeit.

Der Einfluss von elektrischen Hochspannungsimpulsen auf Oliven macht sich vor allem bei kurzen Malaxionszeiten von max. 40 min durch deutlich erhöhte Ölausbeuten und bessere Antioxidativen Aktivitäten bemerkbar. Möglich wäre es hier, durch Einsatz moderner Technologie und die saubere Trennung der Bestandteile in Öl, Prozesswasser und Feststoff, z.B. durch den Einsatz von Dekantern, die Malaxionszeit bei der Ölgewinnung zu verkürzen und somit produktschonend und qualitätserhaltend zu arbeiten. Durch die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse weisen Olivenöle eine veränderte Färbung auf. So kommt es in Ölen aus unreifen Oliven zu einer Erhöhung der Helligkeit, des grün- sowie des rot-Anteils. In reifen Oliven werden ebenfalls höhere Helligkeiten sowie höhere grün- und rot-Anteile gemessen, jedoch ist die Erhöhung nicht so deutlich wie bei grünen Oliven. Weiterhin wird durch eine HSI-Behandlung der Chlorophyllgehalt in den Ölen reduziert und besonders in Ölen aus blauen Oliven kommt es im Vergleich zu Ölen aus unbehandelten Oliven aufgrund der vorhandenen Anthocyane zur einer Erhöhung des Carotingehalts.

Eine Fettanalyse der Öle ergab, dass es durch den Einfluss elektrisch pulsierender Felder zu einer Erhöhung von Säure- und Verseifungszahl kommt, was auf einen erhöhten Anteil freier Säuren im Öl schließen lässt. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die oxidative Stabilität der Öle.

Bei der Gewinnung von Olivenöl hat vor allem der Malaxionsprozess einen wichtigen Einfluss auf die Ausbeute sowie die Qualität der produzierten Öle. So nimmt mit längerer Malaxion die Ölausbeute deutlich zu, es kommt jedoch zu einer Verringerung der antioxidativen Aktivität sowie zu einem verringerten Polyphenolgehalt, bei der Verwendung reifer Oliven, und zu einem reduzierten Tocopherolgehalt. Bei der Prozessführung müssen daher die Parameter sehr genau eingestellt werden, um ein qualitativ hochwertiges Öl bei gleichzeitiger ökonomischer Verfahrensweise zu gewinnen.

Die industriellen Kosten-Nutzen-Rechnung für den Einsatz elektrischer Hochspannungsimpulse bei der Gewinnung von Olivenöl hat ergeben, dass sich bereits bei einer Steigerung der Ölausbeute um 1 % innerhalb einer Kampagne die Hälfte der Investitionskosten für die HSI-Behandlungszelle amortisieren. Dies ist vor allem auf die hohen Erzeugerabgabepreise von ca. 3.800 Euro pro Tonne sowie die hohen Durchsätze von 6.000 Tonnen pro Jahr zurückzuführen. Durch die spezifischen Eigenschaften der Oliven kann bei der HSI-Behandlung auf weitere Aufbereitungs- und Prozessschritte verzichtet werden, was den Vorteil der Möglichkeit der direkten Implementierung der HSI-Behandlungszelle in den Olgewinnungsprozess hat. Die Oliven werden vermahlen und die Maische wird direkt im Anschluss mit elektrischen Hochspannungsimpulsen behandelt, bevor das Öl in weiteren Verfahrensschritten gewonnen wird.

Da die Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse bei Oliven sehr vielversprechend erscheint, sind weiterführende Versuche im großtechnischen Maßstab unter Nutzung moderner Trenntechnik, wie z.B. von Dekantern, unbedingt notwendig. Bei sehr guter Trennung ist es auch denkbar, den Malaxeur durch die HSI-Behandlungszelle zu ersetzen und somit produktschonend, qualitätserhaltend und sehr ökonomisch zu arbeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit ist der Einfluss elektrischer Hochspannungsimpulse am Beispiel von Maiskeimlingen, Rapssaat und Oliven auf Ölausbeute und Gehalt an funktionellen Inhaltsstoffen untersucht und dargestellt worden. Es ist davon auszugehen, dass sich auch bei der HSI-Behandlung weiterer Ölsaaten, wie Flax oder Sonnenblumenkerne, erhöhte Ölausbeuten ergeben und Öle mit höheren Konzentrationen an wertgebenden Inhaltsstoffen gewonnen werden können.

6. Literaturverzeichnis

AMERICAN OIL CHEMISTS` SOCIETY (1989). The Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists` Society, Champaign, USA.

ANGERSBACH, Α. and KNORR. D. (1997). Anwendung elektrischer Hochspannungsimpulse als Vorbehandlungsverfahren zur Beeinflussung der Trocknungscharakteristika und Rehydratationseigenschaften von Kartoffelwürfeln. Nahrung 41: 194-200.

ANGERSBACH, A., HEINZ, V., and KNORR, D. (2000). Effects of pulsed electric fields on cell membranes in real food systems. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 1: 135-149.

ANGERSBACH, A., HEINZ, V., and KNORR, D. (2002). Evaluation of Process-Induced Dimensional Changes in the Membrane Structure of Biological Cells Using Impedance Measurement. *Biotechnology Progress* 18: 597-603.

AGUILERA, M.P., BELTRAN, G., ORTEGA, D., FERNANDEZ, A., JIMENZ, A. and UCEDA, M. (2005). Characterisation of virgin olive oil of Italien olive cultivars: `Frantoio'and `Leccino', grown in Andalusia. *Food Chemistry* 89: 387-391.

ARTAJO, L.S., ROMERO, M.P. and MOTILVA, M.J. (2006). Transfer of phenolic compounds during olive oil extraction in relation to ripening stage of the fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86: 518-527.

AWAD, A.B. and FINK, C.S. (2000). Phytosterols as anticancer dietary components: Evidence and mechanism of action. *Journal of Nutrition* **130**: 2127-2130.

BALZ, M., SCHULTE, E. und THIER, H.P. (1992). Trennung von Tocopherolen und Tocotrienolen durch HPLC. *Fat Science Technology* 6: 209-213.

BARSOTTI, L., MERLE, P. and CHEFTEL, J.C. (1999). Food processing by pulsed electric fields: I physical aspects. *Food Review International* 15: 163-180.

BAZHAL, M.I., NGADI, M.O., RAGHAVAN, G.S.V. and SMITH, J.P. (2006). Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in liquid whole egg using combined pulsed electric field and thermal treatments. *LWT* 39: 419-425.

BENDICHO, S., MARSELLES-FONTANET, A.R., BARBOSA-CANOVAS, G.V. and MARTIN-BELLOSO, O. (2005). High intensity pulsed electric fields and heat treatments applied to a protease from *Bacillus subtilis*. A comparison study of multiple systems. *Journal of Food Engineering* 69: 317-323.

BENZ, H. (1995). Deutsches Lebensmittelbuch. Ed. Benz, H., 14. Lieferung, Carl Heymanns Verlag KG, Köln, Deutschland.

BOCKISCH, M. (1993). *Nahrungsfette und -öle*. Ed. Bockisch, M., Ulmer, Stuttgart, Deutschland.

BOSKOU, D. (2002). Olive Oil. In: *Vegetable Oils in Food Technology*, Ed. Gunstone, F.D., CRC Press, Boca Raton, USA.

BOSKOU, G., SALTA, F.N., CHRYSOSTOMOU, S., MYLONA, A., CHIOU, A. and ANDRIKOPOULOS, N.K. (2006). Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek market. *Food Chemistry* 94: 558-564.

BRENES, M., GARCIA, A., GARCIA, P., RIOS, J.J. and GARRIDO, A. (1999). Phenolic compounds in spanish olive oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 47: 3535-3540.

BRUNNER, G. (2005). Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering* 67: 21-33.

CARR, R.A.(1995). Processing the Seed and Oil. In. Brassica Oilseeds Production and Utilization. Ed.: Kimber, D.S. and McGregor, D.I.Cab International, Wallingford, UK.

CHALERMAT, Y. and DEJMEK, P. (2005). Effect of pulsed electric field pretreatment on solid-liquid expression from potato tissue. *Journal of Food Engineering* 71: 164-169.

CRUZEIRO-HANSON, L. and MOURITSEN, O.G. (1988). Passive ion permeability of lipid membrane modelled via lipid domain interfacial area. *Biochimica et Biophysica Acta* 944: 63-72.

CODEX STANDARDS for fats and oils from vegetable sources unter: <u>www.fao.org</u> (Stand März 1999).

DEL VALLE, J.M., DE LA FUENTE, J.C. and CARDARELLI, D.A. (2005). Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America. *Journal of Food Engineering* 67: 35-57.

DI GIOVANNI, L.(2000). Technology Aspects In: *Handbook of Olive Oil*. Ed.: Harwood, J. and Aparicio, R. Aspen Publishers, Gaithersburg, USA.

DI GIOVANNI, L., SESTILI, S. and DI VICENZO, D. (2002). Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology* 104: 587-601.

DIMITROV, D.S. and JAIN, R.K. (1984). Membrane stability. *Biochimica et Biophysica Acta* 779: 437-468.

DUNFORD, N.T. (2001). Health benefits and processing of lipid-based nutritionals. *Food Technology* 55: 38-44.

EARLE, F.P., CURTIS, G.J., HUBBARD, J.E. (1946). Kornelemente reifen Zahnmaises und ihre chemische Zusammensetzung. *Cereal Chemistry* 23: 504.

ECKHOFF, S.R. and PAULSEN, M.R. (1996). Maize. Chapter 3 In: *Cereal Grain Quality*. Chapman & Hall.

ELEZ-MARTINEZ, P., ESCOLA-HERNANDEZ, J., SOLIVA-FORTUNY, R.C. and MARTIN-BELLOSO, O. (2005). Inactivation of *Lactobacillus brevis* in orange juice by high-intensity pulsed electric fields. *Food Microbiology* 22: 311-319.

ELEZ-MARTINEZ, P., AGUILI-AGUAYO, I. and MARTIN-BELLOSO, O. (2006). Inactivation of orange juice peroxidase by high-intensity pulsed electric fields as influenced by process parameters. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86: 71-81.

ELMAFDA I. and WAGNER, K.H. (1997). Vitamin E und Haltbarkeit in Pflanzenölen. *Fett/Lipid* 99:234-238.

EUROSTAT unter: <u>www.epp.eurostat.cec.eu.int</u> (Stand März 2006).

FILS, J.M. (2000). The production of oils. In: *Edible Oil Processing*. Ed. Hamm, W. and Hamilton, R.J., Sheffield Academic Press, England.

FINOTTI, E., BEYE, C., NARDO, N., QUAGLIA, G.B., MILIN, C. and GIACOMETTI, J. (2001). Physico-chemical characteristics of olives and olive oil from two mono-cultivars during various ripening phases. *Nahrung/Food* 45: 350-352.

FIRESTONE, D. (1999). *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes*. Ed.: Firestone, D. AOCS Press, USA.

FIRESTONE, D. (2005). Olive Oil. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition, Volume 5, Ed.: Shahidi, F., Wiley, USA.

FLAUMENBAUM, B.L. (1968). Anwendung der Elektroplasmolyse bei der Herstellung von Fruchtsäften, *Flüssiges Obst* 35: 19-20.

GARCIA, A., BRENES, M., ROMERO, C., GARCIA, P. and GARRIDO, A. (2002). Study of phenolic compounds in virgin olive oils of the Picual variety. *European Food Research Technology* 215: 407-412.

GINER, J., GROUBERMANN, P., GIMENO, V. and MARTIN, O. (2005). Reduction of pectinesterase activity in a commercial enzyme preparation by pulsed electric fields: comparison of inactivation kinetic models. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85: 1613-1621.

GUARDIOLA, F., CODONY, R., ADDIS, P.B., RAFECAS, M. and BOATELLA, J. (1996). Biological effects of oxysterols: current status. *Food Chemistry and Toxicology*: 193-211.

GUNSTONE, F.D. (2002). Production and trade of vegetable oils. In *Vegetable oils in food technology* Ed. Gunstone, CRC Press Boca Raton, USA.

HAAN de, S.W.H. and WILLOCK, P.R. (2002). Comparison of the energy performance of pulse generation circuits for PEF. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 3: 349-356.

HAMATSCHEK, J. (1995). Application of decanters for the production of juices and edible oils. *Food Technology Europe* Dec/Jan: 21-23.

HAROA, M., BLASZCZAK, W., PEREZ, O.E., SADOWSKA, J. and ROSELL, C.M. (2006). Effect of ground corn steeping on starch properties. *European Food Research Technology* 222: 194-200.

HAWELLEK, K..H. (1975). Die Maismüllerei und ihre Besonderheiten. Mühle-Mischfuttertechnik 112 (6): 70-76.

HO, S-Y. and MITTAL, G.S. (1996). Electroporation of Cell Membranes: A Review. *Critical Reviews in Biotechnology* 16: 349-362.

HO, S.Y. and MITTAL, D.S. (2000). High voltage pulsed electric field for liquid food pasteurization. Food Review International 16: 395-434.

HUANG, A.H.C. (1994). Structure of plant seed oil bodies. *Current Opinion in Structural Biology* 4: 493-498.

ISNARDY, B., WAGNER, K.-W. and ELMADFA, I. (2003). Effects of α -, γ -, and δ -Tocopherols on the Autoxidation of Purified Rapeseed Oil Triacylglycerols in a System Containing Low Oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 7775-7780. JACKSON, D.S. and SHANDERA, D.L. (1995). Corn Wet Milling: Separation Chemistry and Technology. *Advances in Food and Nutrition Research* 38: 217-300.

JEMAI, A.B. and VOROBIEV, E. (2006). Pulsed electric field assisted pressing of sugar beet slices: towards a novel process of cold juice extraction. *Biosystems Engineering* 93: 57-68.

JEYAMKONDAN, S., JAYAS, D.S. and HOLLEY, R.A. (1999). Pulsed electric field processing of foods: a review. Journal of Food Protection 62: 1088-1096.

JOHANNES, C. and LORENZ, R.L. (2004). Preparation and mass spectrometry of 14 pure and ${\rm ^{18}O_2}$ -labeled oxidation products from the phytosterols β -sitosterol and stigmasterol. *Analytical Biochemistry* 325: 107-116.

KAJEH, M., YAMINI, Y., BAHRAMIFAR, N., SEFIDKON, F. and PIRMORADEI, M.R. (2005). Comparison of essential oils composition of Ferula assa-foetida obtaines by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry* 91: 639-644.

KALTSCHMITT, M. und HARTMANN, H. (2001). *Energie aus Biomasse*. Springer Verlag Berlin, Deutschland.

KAMAL-ELDIN, A. and APPELQUIST, L.A. (1996). The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids* 31: 671-701.

KIRITSAKIS, A. and MARKAKIS, P. (1987). Olive Oil: A Review. *Advances in Food Research* 31: 453-482.

KNORR, D. and ANGERSBACH, A. (1998). Impact of high intensity electric field pulses on plant membrane permeabilization. *Trends in Food Science and Technology* 9: 185-191.

KOROLCZUK, J., MC KEAG, J.R., FERNANDEZ, J.C., BARON, F., GROSSET, N. and JEANTET, R. (2006). Effect of pulsed electric field processing parameters on *Salmonella enteritidis* inactivation. *Journal of Food Engineering* 75: 11-20.

KOSKI, A., PSOMIADOU, E., TSIMIDOU, M., HOPIA, A., KEFALAS, P., WÄHÄLÄ, K. and HEINONEN, M. (2002). Oxidative stability and minor constituents of virgin olive oil and cold-pressed rapeseed oil. *European Food Research and Technology*, 214: 294-298.

KOTNIK, T., BOBANOVIC, F. and MIKLAVCIC, D. (1997). Sensitivity of transmembrane voltage induced by applied electric fields- a theoretical analysis. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 43: 285-291.

KOTNIK, T., PUCIHAR, G., REBERSEK, M., MIKLAVCIC, D. and MIR, L.M. (2003). Role of pulse shape in cell membrane electropermeabilization. *Biochimica et Biophysica Acta* 1614: 193-200.

LEBOVKA, N.I., PRAPORSCIC, I. and VOROBIEV, E. (2004 a). Combined treatment of apples by pulsed electric fields and by heating at moderate temperature. *Journal of Food Engineering* 65: 211-217.

LEBOVKA, N.I., PRAPORSCIC, I. and VOROBIEV, E. (2004 b). Effect of moderate thermal and pulsed electric field treatments on textural properties of carrots, potatoes and apples. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 5: 9-16.

LIANG, Z., CHENG, Z. and MITTAL, G.S. (2006). Inactivation of spoilage microorganisms in apple cider using a continuous flow pulsed electric field system. *LWT* 39: 350-356.

LINOW, F. und POHL, J. (1970). Zum Umsatz von α, α' -Diphenyl- β -picrylhydrazyl mit olefinischen Fetten Mitt. Quantitative Bestimmung des Gesamttocopherols in Fettsubstraten. *Die Nahrung* 14: 269-278.

MATTHÄUS, B. und BRÜHL, L. (2005). Qualitätssicherung bei der Herstellung von nativem Rapsspeiseöl. *ufop-Praxisinforamtion*.

MAY, J.B. (1987). Wet Milling: Process and Products. Chapter 12 In: Corn- Chemistry and Technology. American Association of Cereal Chemistry, Minnesota.

METROHM Application Bulletin Nr. 204/1 d. Oxidationsstabilität von Ölen und Fetten-Rancimatmethode.

MIN, S., JIN, Z.T. and ZHANG, Q.H. (2003). Commercial scale pulsed electric field processing of tomato juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51: 3338-3344.

MINGUEZ-MOSQUERA, M.I., GANDUL-ROJAS, B., GARRIDO-FERNANDEZ, J. and GALLARDO-GUERRERO, L. (1991). Pigments present in virgin olive oil. *Journal of American Chemists Oil Society*, 67: 192-196.

MONTERO, O., MACIAS-SANCHEZ, M.D., LAMA, C.M., LUBIAN, L.M., MANTELL, C., RODRIGUEZ, M. and DE LA OSSA, E.M. (2005). Supercritical CO2 extraction of β-carotene from a marine strain of the cyanobacterium *Synechococcus* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 9701-9707.

MOREAU R.A. (2005). Corn Oil. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition, Volume 5, Ed.: Shahidi, F., Wiley, USA.

MOREAU R.A, WHITAKER, B.D. and HICKS, K.B. (2002). Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research* 41: 457-500.

MORELLO, J.R., MOTILVA, M.J., TOVAR, M.J. and ROMERO, M.P. (2004). Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry* 85: 357-364.

NIEWIDOMSKI, H. (1990). Rapeseed Chemistry and Technology. *Developments in Food Science* 23, Elsevier, Warszawa, Poland.

OBIED, H.K., ALLEN, M.S., BEDGOOD, D.R., PRENZLER, P.D., ROBARDS, K. and STOCKMANN, R. (2005). Bioactivity and Analysis of Biophenols Recovered from Olive Mill Waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 823-837.

OSTLUND, R.E. (2004). Phytosterols and cholesterol metabolism. *Current Opinion in Lipidology* 15: 37-41.

ORTHOEFER, F.T. and SINRAM, R.D. (1987). Corn Oil: Composition, Processing and Utilization. Chapter 18 In: Corn- Chemistry and Technology, American Association of Cereal Chemistry, Minnesota.

PANFILI, G., FRATIANNI, A. and IRANO, M. (2004). Improved normal-phrase highperformance liquid chromatography procedure for the determination of carotenoids in cereals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 6373-6377. PAPADOPOULOS, G and BOSKOU, D. (1991). Antioxidant effect of natural phenols on olive oil. *JAOCS* 68: 669-671.

PAVLIN, M., PAVSELJ, N. and MIKLAVCIC, D. (2002). Dependence of induced transmembrane potential on cell density, arrangement, and cell position inside a cell system. *Transactions on Biomedical Engineering* 49: 605-612.

PIIRONEN, V., LINDSAY, D.G., MIETTINEN, T.A., TOIVO, J. and LAMPI, A.M. (2000). Review of Plant sterols: Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. Journal od the *Science of Food and Agriculture* 80: 939-966.

PIIRONEN, V., TOIVO, J., PUUPPONEN-PIMIÄ, R. and LAMPI, A.M. (2003). Plant sterols in vegetables, fruits and berries. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83: 330-337.

PIRKER, U. (2003). Entwicklung einer Methode zur Umsetzung von emissions- und abfallfreien Produktionsverfahren am Beispiel von Przesswasser. Dissertation TU Graz, Erzherzog-Johann-Universität.

PLAT, J., KERCKHOFFS, D.A.J.M. and MENSINK, R.P. (2000). Therapeutic potential of plant sterols and stanols. *Current Opinion in Lipidology* 11: 571-576.

PONE, C.T., MÖLLER, A.C., TIJSKENS, L.M.M., BARTELS, P.V., MEIJER, M.T. (1996). Influence of Microwave and Steam Heating on Lipase Activity and Microstructure of Rapeseed (*Brassica napus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 2818-2824.

PRZYBYLSKI, R. and MAG, T. (2002). Canola/rapeseed oil. In: Vegetable oils in Food Technology. Ed.: Gunstone, F.D. CRC PressOxford, UK.

PSOMIADOU, E., TSIMIDOU, M. and BOSKOU, D. (2000). A-Tocopherol content of Greek virgin olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1770-1775.

RANALLI, A., POLLASTRI, L., CONTENTO, S., IANNUCCI, E. and LUCERA, L. (2003). Effect of olive paste kneading process time on the overall quality of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 105: 57-67.

RATNAYAKE, W.M.N. and DAUN, J.K. (2004). Chemical composition of canola and rapeseed oil. In: *Rapeseed and Canola Oil* Ed.: Gunstone, F.D., CRC Press LLC Boca Raton, USA.

REMMELE, E. und STOTZ, K. (2005). *Hinweise zur Erzeugung von Rapsölkraftstoffen in dezentralen Ölgewinnungsanlagen*. TFZ, Sraubing.

REMMELE, E., THUNEKE, K., STOTZ, K., GASSNER, A., ROCKTÄSCHEL, A. und FLEISCHMANN, R. (2005). Pflanzenöl als Speiseöl, Treib-, Schmier- und Verfahrensstoff. unter: www.tfz.bayern.de.

RUTZ, H.W., POLLMER, W.G. (1975). Die Züchtung von Körnermais in Westeuropa unter dem Aspekt der industriellen Verarbeitung, insbesondere der Trockenvermahlung. *Getreide Mehl und Brot* 29: 88-91.

SALE, A.J.H. and HAMILTON, W.A. (1967). Effect of high electric fields on microorganism III. Lysis of erythrocytes and protoplasts. Biochemia Biophysica Acta 163: 37-43.

SALO, P., WESTER, I. and HOPIA, A. (2003). Phytosterols. In: Lipids for Functional Foods and Neutraceuticals. Chapter 7 Ed. Gunstone, F.D., p. 191.

SCHNEEWEISS, V. (1992). Mais, Maismahlprodukte und Maisextrudate- eine Übersicht. *Getreide Mehl und Brot* 46: 14-17.

SCHWAN, H.P. (1957). Electrical properties of tissue and cell suspension. *Advances in Biological and Medical Physics* 5: 147-209.

SERVILI, M. and MONTEDORO, G.F. (2002). Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology* 104: 602-613.

SINGH, V., MOREAU, R.A., HICKS, K.B. and ECKJOFF, S.R. (2001a). Effect of alternative milling techniques on the yield and composition of corn germ oil and corn fiber oil. *Cereal Chemistry* 78: 46-49.

SINGH, V., MOREAU, R.A. and COOKE, P.H. (2001 b). Effect of Corn Milling Practices on Aleurone Layer Cells and Their Unique Phytosterols. *Cereal Chemistry* 78: 436-441.

SUGAR, I.P. and NEUMANN, E. (1984). Stochastic model for electric field-induced membrane pores - electroporation. *Biophysical Chemistry* 19: 211-225.

STOTZ, K. und REMMELE, E. (2005). Berichte aus dem TFZ 3. Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland. Straubing

TORREGROSA, F., CORTES, C., ESTEVE, M.J. and FRIGOLA, A. (2005). Effect of highintensity pulsed electric fields processing and conventional heat treatment on orangecarrot juice carotenoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 9519-9525.

TSCHEUSCHNER, H.-D. (1996). *Grundzüge der Lebensmitteltechnik*. Behr's Verlag, Hamburg, Deutschland.

TEGGE, G. (2004). Stärke und Stärkederivate. Behr's Verlag, Hamburg, Deutschland

TEISSIE, J., EYNARD, N. GABRIE, B. and ROLS, M.P. (1999). Electropermeabilization of cell membranes. *Advanced Drug Delivery Reviews* 35: 3-19.

TEISSIE, J., GOLZIO, M. and ROLS, M.P. (2005). Mechanisms of cell membrane electropermeabilization: A mini review of our present (lack of ?) knowledge. *Biochimica et Biophysica Acta* 1724: 270-280.

TOLEDO, R.T. (1991). *Fundamentals of Food Process Engineering*. 2nd Edition. Van Nostrand Reinhold, N.Y, USA.

UPPSTRÖM, B. (1995). Seed Chemistry. In: *Brassica Oilseeds Production and Utilization*. Eds. D.S. Kimber and D.I. McGregor, Cab International, Wallingford, UK, pp. 223.

VAGI, E., SIMANDI, B., SUHAJDA, A. and HETHELYI, E. (2005). Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. *Food Research International* 38: 51-57.

VERLEYEN, T., FORCADES, M., VERHE, R., DEWETTNICK, K., HUYGHEBAERT, A. and DE GREYT, W. (2002). Analysis of free and esterified sterols in vegetable oil. *JAOCS* 79: 117-122.

VISIOLI, F. and GALLI, C. (1998). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46: 4292-4296.

VUORELA, S., MEYER, A.S. and HEINONEN, M. (2003). Quantitative analysis of the main phenolics in rapeseed meal and oils processed differently using enzymatic hydrolysis and HPLC. *European Food Research and Technology* 217: 517-523.

WARD, K., SCARTH, R., DAUN, J.K. and THORSTEINSON, T.C. (1994). Characterization of chlorophyll pigments in ripening canola seed (Brassica napus). *JAOCS* 71: 1327-1331.

WHITAKER, B.D. (1988). Changes in the steryl lipid content and composition of tomato fruit during ripening. *Phytochemistry* 27: 3411-3416.

WIDMANN, B., STELZER, T., REMMELE, E, und KALTSCHMITT, (2001). Energie aus Biomasse- Grundlagen, Techniken und Verfahren. Ed.: M. Kaltschmitt, M. und Hartmann, H., Springer Verlag, Deutschland.

WIDMAIER, E.P., RAFF, H. and STRANG, K.T. (2004). *Human physiology*. McGraw-Hill, NY, USA.

WILLIAMS, M.A. (2005). Recovery of Oils and Fats from Oilseeds and Fatty Materials. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition, Volume 5, Ed.: Shahidi, F., Wiley, USA.

WILLNER, T., JESS, U. and WEBER, K. (1997). Effect of process parameters on the balance of tocopherols in the production of vegetable oils. *Fett/Lipid* 99: 138-147.

YANG, R., LI, S.Q. and ZHANG, Q.H. (2004). Effects of pulsed electric fields on the activity and structure of pepsin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 7400-7406.

YE, H., HUANG, L.L., CHEN, S.D. and ZHONG, J.J. (2004). Pulsed electric field stimulates plant secondary metabolism in suspension cultures of *Taxus chinensis*. *Biotechnology and Bioengineering* 88: 788-795.

ZAIDUL, I.S.M., NORULAINI, N.A.N., OMAR, A.K.M. and SMITH, R.L. (2006). Supercritical carbon dioxide (SC-CO2) extraction and fractionation of palm kernel oil from palm kernel as cocoa butter replacers blend. *Journal of Food Engineering* 73: 210-216.

ZIMMERMANN, U., PILWAT, G. and RIEMANN, F. (1974). Dielectric breakdown of cell membranes. *Biophysical Journal* 14: 881-899.

ZHANG, Q., BARBOSA-CANOVAS, G.V. and SWANSON, B.G. (1995). Engineering aspects of pulsed electric field pasteurization. *Journal of Food Engineering* 25: 261-281.

7. Anhang

7.1 Kali	brieru	ngskurven und Chromatogramme			
7.2 Date	entabe	llen			
7.2.1	Ölau	isbeuten Mais			
700	Dhut	ractorolgobalta			
7.2.2	Maia	osteroigenaite			
7.2.2.1	Dop				
7.2.2.2	Olive	o an			
1.2.2.0	Olive	511			
7.2.3	Antic	oxidative Aktivität			
7.2.3.1	Mais				
7.2.3.2	Raps	Raps			
7.2.3.3	Olive	en			
7.2.4	Poly	phenole			
7.2.4.1	Mais	Mais			
7.2.4.2	Raps	Raps			
7.2.4.3	Olive	en			
7.2.5	Тосо	opherole Raps			
-		F			
7.2.6	Farb	werte			
7.2.6	.1.1	Mais			
7.2.6	.1.2	Raps			
7.2.6	.1.3	Oliven			

7. Anhang

7.1 Kalibrierungskurven und Chromatogramme



Abb. 7.1: Kalibrierungskurve von Cholesterol für die Bestimmung des Phytosterolgehaltes in pflanzlichen Ölen nach Liebermann-Burchard.



Abb. 7.2: Kalibrierungskurve von Kaffeesäure für die Bestimmung der Antioxidativen Aktivität nach Koski, 2002.







Abb. 7.4a: Kalbrierungskurve von α-Tocopherol nach HPLC-Analyse.

Abb. 7.4b: Kalbrierungskurve von γ -Tocopherol nach HPLC-Analyse.







Abb. 7.6: Kalibrierungskurve von Chlorophylla zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Chlorophyll im Öl.


Abb. 7.7: GC-GID-Chromatogramm einer Rapsölprobe zur Bestimmung der Phytosterolzusammensetzung.



Abb. 7.8: GC-GID-Chromatogramm einer Maiskeimölprobe zur Bestimmung der Phytosterolzusammensetzung.



Abb. 7.9: GC-GID Chromatogramm einer Olivenölprobe zur Bestimmung der Phytosterolzusammensetzung.



Abb. 7.10: HPLC-Chromatogramm der γ-Tocopherolbestimmung in gepresstem Maiskeimöl, hergestellt aus nass vermahlenen und mit E= 3 kV/cm und n=120 Pulsen behandelten Maiskeimlingen.



Abb. 7.11: HPLC-Chromatogramm der γ-Tocopherolbestimmung in gepresstem Rapsöl, hergestellt aus unbehandelter und geschälter Rapssaat.



Abb. 7.12: *HPLC-Chromatogramm der αTocopherolbestimmung in unbehandeltem Olivenöl.*



Abb. 7.13: HPLC-Chromatogramm für die Bestimmung der Phenolkomponenten in gepresstem Rapsöl aus permeabilisierter (E= 7kV/cm, n=120) und geschälter Saat.

7.2 Datentabellen

7.2.1 Ölausbeuten von Mais

Tab. 7.1:Ölausbeuten nass vermahlener Maiskeimlinge nach unterschiedlicher
Quellwassertemperatur, HSI-Behandlung mit 120 Pulsen sowie Ölgewinnung

Ölgewinnung	Keimmaterial	Quellwas- sertemp.	Behandlung	Ölausbeute
			[kV/cm]	[%]
Hexan				
	Keimlinge	30°C	0	19,6 ± 1,5
			0,9	$26,3\pm4,5$
			3	$\textbf{22,3} \pm \textbf{0,8}$
	Keim und Schale		0	15,0 ± 0,7
			0,9	$20,8\pm4,4$
			3	17,4 ± 0,4
	Keimlinge	40 <i>°</i> C	0	$29,2\pm3,7$
			0,9	31,5 ± 3,8
			3	$32,\!2\pm2,\!8$
	Keim und Schale		0	$22,\!4\pm1,\!5$
			0,9	$24,5\pm0,4$
			3	$\textbf{25,9} \pm \textbf{0,8}$
	Keimlinge	50°C	0	$28,1\pm0,5$
			0,9	$34,7\pm2,5$
			3	$36,3\pm2,6$
	Keim und Schale		0	21,2±1,8
			0,9	$\textbf{24,6} \pm \textbf{2,5}$
			3	27,1 ± 1,0
überkritische CO ₂ . Extraktion				
	Keim und Schale	30°C	0	14,8 ±
			0,9	15,1 ±
			3	26,1 ±
	Keim und Schale	40 <i>°</i> C	0	22,4 \pm
			0,9	34,4 ±
			3	37,8 ±

Pressung

Keim und Schale	50°C	0	27,0 ±
		0,9	32,6 ±
		3	33,6 ±
Summe Ölgehalt O anschließende Hexar	CO2-Extraktion nextraktion	und	
Keim und Schale	30°C	0	19,01 ± 0,1
		0,9	$20,\!22\pm0,\!6$
		3	29,92 ± 1,4
Keim und Schale	40 <i>°</i> C	0	$25{,}24\pm0{,}7$
		0,9	$\textbf{39,99} \pm \textbf{0,7}$
		3	$41,\!82\pm0,\!5$
Keim und Schale	50°C	0	32,86 ± 2,1
		0,9	$\textbf{37,65} \pm \textbf{0,7}$
T T		3	$37,74\pm1,1$
Keim und Schale	30°C	0	15,5 ± 4,5
		0,9	12,6 ± 5,2
		3	14,7 ±
Keim und Schale	40 <i>°</i> C	0	19,7 ± 0,8
		0,9	15,5 ± 3,0
		3	18,4 ±
Keim und Schale	50℃	0	16,4 ± 0,1
		0,9	$15,8 \pm 0,1$
		3	22,1 ±
Summe Ölgehalt anschließende Hexar	Pressung nextraktion	und	
Keim und Schale	30°C	0	30,9 ± 1,1
		0,9	$32,3\pm1,0$
		3	29,8 ± 2,4
Keim und Schale	40 <i>°</i> C	0	26,1 ± 0,7
		0,9	$\textbf{38,5} \pm \textbf{2,5}$
		3	$35,9\pm2,2$
Keim und Schale	50°C	0	$35{,}3\pm0{,}8$
		0,9	$\textbf{36,2} \pm \textbf{0,1}$
		3	44,2 ± 3,0

Keimmaterial	Behandlung	Abstehzeit	Ölausbeute
	[kV/cm]		[%]
Laborvermahlung	Kontrolle		18,0 ± 0,1
		48h bei 38 ℃	17,8 ± 2,3
		24 h Raum und 24 h 38℃	$16,8\pm1,3$
	0,6	24 h Raum und 24 h 38 ℃	24,6 ± 2,3
		48h bei 38 ℃	$20,5\pm1,7$
		24 h 7℃ und 24 h 38℃	20,8 ± 1,0
		24 h Raum ohne Wasser und 24 h 38℃	$24,5\pm0,8$
		24 h Raum mit Wasser und 24 h 38℃	26,9 ± 1,9
		16 h Raum und 24 h 38 $^\circ\!$	18,2±0,9
		16 h 7℃ und 24 h 38℃	18,0 ± 0,9
		8 h Raum und 24 h 38 $^\circ\!\!\!\mathrm{C}$	18,9±0,6
		8 h 7 ℃ und 24 h 38 ℃	$18,\!4\pm0,\!1$
		60 ℃ getrocknet	$20,8\pm0,4$
		24 h 7℃ und 24 h 60℃	$21,\!2\pm0,\!2$
		24 h Raum und 24 h 60 ℃	24,1 ± 1,4
	7,3	16 h 60 ℃	20,1 ± 0,3
industrielle Vermahlung	Kontrolle		24,1 ± 0,1
	0,6	24 h Raum und 16 h 60℃	24,1 ± 2,0
		24 h 7℃ und 16 h 60℃	$21,\!5\pm0,\!4$
		24 h Raum und 24 h 38 $^{\circ}\mathrm{C}$	$21,\!6\pm0,\!6$
		24 h 7 ℃ und 24 h 38 ℃	23,1 ± 1,5
		48 h 38℃	22,9 ± 1,3
	7,3	16 h 60 ℃	24.3 ± 2,2

Tab. 7.2:Ölausbeuten trocken vermahlener Maiskeimlinge nach unterschiedlicher HSI-
Behandlung mit 120 Pulsen sowie Ölgewinnung

7.2.2 Phytosterolgehalte

7.2.2.1 Mais

Tab. 7.3:Phytosterolgehalt in Ölen aus Hexan extrahierten nass und trocken vermahlenen
Maiskeimlingen, ermittelt nach GC-FID und Liebermann-Burchard nach unterschiedlicher
Quellwassertemperatur und HSI-Behandlung mit 120 Pulsen

		GC-FID				Liebermann -Burchard
	Behandlung	Campe- sterol	Stigma- sterol	β-Sitosterol	Phytosterol- gehalt gesamt	Phytosterol- gehalt gesamt
	[kV/cm]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
Nassvermahlung						
Quellwassertemp. 30 °C						
Extraktion reine Keimlinge	0	246 ± 43	75 ± 13	595 ± 102	916	970 ± 62
	0,9	221 ± 35	68 ± 11	531 ± 80	820	910 ± 46
	3	219 ±	67	522	807	888 ± 66
Extraktion Keimlinge und Schale	0	204	64	496	764	1049 ± 66
	0,9	269 ± 27	84 ± 9	652 ± 65	1006	947 ± 25
	3	317 ± 10	99 ± 3	765 ± 21	1181	965 ± 40
Quellwassertemp. 40 °C						
Extraktion reine Keimlinge	0	126 ± 31	35 ± 9	358 ± 84	484	915 ± 14
	0,9	115 ± 1	37 ± 1	325 ± 6	477	901 ± 30
	3	108 ± 5	35 ± 2	304 ± 16	448	890 ± 16
Extraktion Keimlinge und Schale	0	121±17	40 ± 6	354 ± 51	513	1010 ± 40
	0,9	134 ± 24	45 ± 7	401 ± 56	580	934 ± 9
	3	141 ± 37	46 ± 12	414 ± 106	601	918 ± 10
Quellwassertemp. 50 °C						
Extraktion reine Keimlinge	0	162 ± 4	52 ± 1	444 ± 8	658	934 ± 34
	0,9	169 ± 4	55 ± 1	463 ± 8	686	918 ± 20
	3	$165\pm0,5$	$53\pm0,5$	449 ± 2	667	932 ± 30
Extraktion Keimlinge und Schale	0	176 ± 0	$59\pm0,5$	524 ± 2	759	1010 ± 34
	0,9	172 ± 1	$57\pm0,5$	504 ± 3	732	975 ± 25
	3	164 ± 1	$53\pm0,5$	464 ± 4	680	896,3 ± 15

Trockenvermahlung

Kontrolle	0	171 ± 48	48	449	667	960 ± 25
unbehandelt 24h Raum und 24h 38 <i>°</i> C	0	210 ± 70	70	581	891	1088 ± 19
unbehandelt 48h 38℃	0	209 ± 14	69 ± 5	574 ± 19	875	1110 ± 39
Extraktion Keim und Schale 24/24	0	218 ± 0	69	642	972	1130 ± 32
8h 7℃ und 24h 38℃	0,6	214	75	589	878	1032 ± 34
8h Raum und 24h 38℃	0,6	210	73	572	855	1032 ± 63
16h 7℃ und 24h 38℃	0,6	172	58	464	694	829 ± 43
16h Raum und 24h 38℃	0,6	$205\pm6,1$	71 ± 3	561 ± 18	837	1054 ± 20
24h 7℃ und 24h 60℃	0,6	235	73	571	878	1004 ± 12
24h Raum und 24h 38℃	0,6	223 ± 34	71 ± 11	541 ± 85	835	983,1
24h Raum und 24h 60 ℃	0,6	241 ± 50	74 ± 16	591 ± 127	907	1022 ± 27
48h 38 ℃	0,6	209	66	509	783	960 ± 12

industrielle Trockenvermahlung

Kontrolle	0	207 ± 12	54 ± 2	653 ± 35	914	1180 ± 11
24h 7℃ und 24h 38℃	0,6	224 ± 9	57 ± 2	700 ± 32	980	1271 ± 35
24h Raum und 24h 38℃	0,6	$237\pm0,\!5$	$61\pm0,5$	731 ± 19	1028	1307 ± 11
24h 7℃ und 16h 60℃	0,6	208 ± 6	54 ± 1	654 ± 17	916	1174 ± 11
24h Raum und 16h 60°C	0,6	242 ± 18	64 ± 5	762 ± 56	1067	1325 ± 14
48h 38℃	0,6	230 ± 3	60 ± 1,0	733 ± 9	1023	1284 ± 16

Tab. 7.4:Phytosterolgehalt in Ölen aus gepressten nass und trocken vermahlenen
Maiskeimlingen (Keimlinge mit vorhandenem Schalenanteil), ermittelt nach GC-FID
und Liebermann-Burchard nach unterschiedlicher Quellwassertemperatur und HSI-
Behandlung mit 120 Pulsen

	GC-FID Liebermann -Burchard						Liebermann -Burchard
	Behand- lung	Campe- sterol	Stigma- sterol	β-Sitosterol	Sitostanol	Phytosterol -gehalt gesamt	Phytosterol -gehalt gesamt
	[kV/cm]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
Nassvermahlun	g						
Quellwassertem	ıp. 30 <i>°</i> C						
Schale	0	158 ± 12	53 ± 2	500 ± 43	42 ± 2	752 ± 55	979 ± 40
	0,9	159 ± 3	54 ± 2	501 ± 20	39 ± 5	753 ± 30	972 ± 156
	3	155 ± 3	53 ± 2	497 ± 6	32 ± 6	737 ± 9	920 ± 34
Quellwassertem	ıp. 40 <i>°</i> C						
	0						
	0,9	201 ± 15	72 ± 5	561 ± 28	63 ± 21	897 ± 68	958 ± 4
	3	146 ± 4	49 ± 1	450 ± 16	41 ± 1	680 ± 10	1020 ± 47
Quellwassertem	ıp. 50 <i>°</i> C						
	0	186 ± 6	59 ± 11	534 ± 1	22 ± 6	800 ± 10	993 ± 56
	0,9	187 ± 7	$63\pm0,5$	519 ± 23	58 ± 4	827 ± 27	980 ± 26
	3	149 ± 1	47 ± 3	482 ± 11	31 ± 12	709 ± 25	827 ± 34
Trockenvermah	lung						
Kontrolle	0	213 ± 9	69 ± 2	597 ± 15	67 ± 35	945 ± 36	1072 ± 74
24h Raum und 24h 38 <i>°</i> C	0,6	227 ± 39	75 ± 21	646 ± 92	90 ± 17	1038 ± 169	1090 ± 41
48h 38 <i>°</i> C	0,6	209 ± 5	67 ± 3	594 ± 4	32 ± 11	903 ± 21	1134 ± 22
industrielle Troo	ckenverma	hlung					
Kontrolle	0	215 ± 7	59 ± 3	656 ± 40	97 ± 4	1026 ± 48	1399 ± 45
24h Raum und 24h 38℃	0,6	217 ± 7	51 ± 3	704 ± 20	50 ± 11	1022 ± 26	1371 ± 140
48h 38 <i>°</i> C	0,6	222 ± 18	51 ± 14	696 ± 25	82 ± 38	1050 ± 95	1634 ± 105

Tab. 7.5:Phytosterolgehalt in Ölen, gewonnen aus nass und trocken vermahlenen
Maiskeimlingen (Keimlinge mit vorhandenem Schalenanteil) nach überkritischer CO2
Extraktion, ermittelt nach GC-FID und Liebermann-Burchard nach unterschiedlicher
Quellwassertemperatur und HSI-Behandlung mit 120 Pulsen

		GC-FID Lieberman -Burchard					
	Behandlung	Campe- sterol	Stigma- sterol	β-Sitosterol	Sitostanol	Phytosterol -gehalt gesamt	Phytosterol -gehalt gesamt
	[kV/cm]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
Nassverma	hlung						
Quellwasse	ertemp. 30 °C						
	0	230	80	650	70	1040	1023 ± 37
	0,9	220	70	610	70	970	1002 ± 52
	3	215	70	570	50	890	1019 ± 70
Quellwasse	ertemp. 40°C						
	0	230	70	600	40	925	999 ± 135
	0,9	235	80	620	50	960	1013 ± 74
	3	280	55	645	60	1010	1180 ± 31
Quellwasse	ertemp. 50°C						
	0	215	70	580	70	900	931 ± 56
	0,9	240	65	660		970	1095 ± 65
	3	235	80	620	50	960	1040 ± 72
Trockenver	rmahlung						
Kontrolle	0	210	70	595	80	910	1088 ± 80
24h Raum und 24h 38 <i>°</i> C	0,6	190	70	590	110	960	1127 ± 1
48h 38℃	0,6	230	80	710	110	1130	1202 ± 32
industrielle	Trockenverma	hlung					
Kontrolle	0	260	70	775	110	1155	1268 ± 77

7.2.2.2 Raps

Tab. 7.6:Phytosterolgehalt in Ölen, gewonnen aus geschälter und ungeschälter Rapssaat
nach unterschiedlichen Ölgewinnungen und HSI-Behandlungen, ermittelt nach
Liebermann-Burchard

Ölgewinnung	HSI-Behandlung	Phytosterolgehalt geschälte Saat	Phytosterolgehalt ungeschälte Saat
		[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
Hexanextraktion	Kontrolle	856 ± 6	924 ± 36
	5 kV/cm, n=60	917 ± 29	952 ± 35
	7 kV/cm, n=120	938 ± 28	901 ± 25
Soxhlet-Extraktion	Kontrolle	1032 ± 247	917 ± 34
	7 kV/cm, n=120	963 ± 56	982 ± 58
Pressung	Kontrolle		
	1. Pressung	878 ± 65	1150 ± 8
	2. Pressung	957 ± 38	
	5,0 kV/cm, n=60		
	1. Pressung	840 ± 67	1084 ± 29
	2. Pressung	945 ± 24	
	7,0 kV/cm, n=120		
	1. Pressung	857 ± 11	1084 ± 73
	2. Pressung	990 ± 40	
Hexanextraktion Press	skuchen		
	Kontrolle	1231 ± 111	1437 ± 64
	5 kV/cm, n=60	1203 ± 129	1698 ± 122
	7 kV/cm, n=120	1309 ± 94	1674 ± 159
CO ₂ Extraktion	Kontrolle	858 ± 75	946 ± 15
	7 kV/cm, n=120	947 ± 21	969 ± 13

	Behandlung	Campesterol	Sitosterol	Sitostanol		
		[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]		
	-					
geschälte	e Rapssaat					
Hexanextra	ktion					
	Kontrolle	268 ± 13	310 ± 16	42 ± 3		
	5 kV/cm, n=60	271± 6	323 ± 6	44 ± 1		
	7 kV/cm, n=120	271 ± 13	326 ± 10	44 ± 3		
Soxhlet Ext	raktion					
	Kontrolle	251 ± 18	294 ± 24	39 ± 3		
	7 kV/cm, n=120	264 ± 22	316 ± 23	41 ± 3		
Pressung						
-	Kontrolle					
	1. Pressung	223 ± 6	268 ± 4	$39\pm0,5$		
	2. Pressung	265 ± 5	337 ± 2	$43\pm0,\!5$		
	5 kV/cm, n=60					
	1. Pressung	208 ± 7	249 ± 1	$36\pm0,5$		
	2. Pressung	222 ± 31	288 ± 17	40 ± 2		
	7 kV/cm, n=120					
	1. Pressung	230 ± 10	266 ± 9	38 ± 1		
	2. Pressung	254 ± 2	313 ± 7	$42\pm0,\!5$		
Hexanextra	ktion Presskuche	en				
	Kontrolle	376 ± 21	497 ± 28	57 ± 5		
	5 kV/cm, n=60	326 ± 54	434 ± 95	52 ± 10		
	7 kV/cm, n=120) 352 ± 16	482 ± 31	56 ± 2		
					d5- Avenasterol	Gesamt
					[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
CO₂ -Extrak	tion					
	Kontrolle	309 ± 33	316 ± 33	45 ± 19	9 ± 1	678 ± 82
	7 kV/cm, n=120	356 ± 45	384 ± 37	55 ± 17	14 ± 5	808 ± 82

Tab. 7.7:	Phytosterolgehalt in Ölen, gewonnen aus geschälter und ungeschälter Rapssaat
	nach unterschiedlichen Ölgewinnungen und HSI-Behandlungen, ermittelt GC-FID

ungeschälte Rapssaat

7 kV/cm, n=120

					Stigmasterol	
					[mg/100g Öl]	
Hexanextra	ktion					
	Kontrolle	212 ± 19	314 ± 24	27 ± 2	$2\pm0,3$	
	5 kV/cm, 60n	234 ± 13	348 ± 16	29 ± 1	3 ± 1	
	7 kV/cm, n=120	226 ± 10	335 ± 16	27 ± 1	$3\pm0,5$	
Soxhlet- Ex	traktion					
	Kontrolle	231 ± 8	341 ± 11	28 ± 1	2 ±1	
	7 kV/cm, n=120	259 ± 44	353 ± 34	32 ± 7	3 ± 2	
Pressung						
	Kontrolle					
	1. Pressung	277 ± 23	353 ± 33	36 ± 3	2 ± 1	
	2. Pressung	281 ± 13	370 ± 23	36 ± 2	4 ± 2	
	5 kV/cm, n=60					
	1. Pressung	274 ± 28	366 ± 41	35 ± 2	$3\pm0,5$	
	2. Pressung	288 ±24	393 ± 41	37 ± 3	$5\pm0,5$	
	7 kV/cm, n=120					
	1/2. Pressung	294 ± 10	4 ± 1	387 ± 13	38 ± 1	
Hexanextra	ktion Presskucher	1				
	Kontrolle	387 ± 3	568 ± 2	51 ± 0	12 ± 1	
	5 kV/cm, n=60	402 ± 9	688 ± 19	51 ± 1	21 ± 3	
	7 kV/cm, n=120	372 ± 13	603 ± 18	49 ± 1	16 ± 2	
					d5-Avena- sterol	Gesamt
					[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
CO ₂ -Extrak	tion					
	Kontrolle	233 ± 42	315 ± 57	30 ± 5	8 ± 1	586 ± 105

 289 ± 45 398 ± 57 37 ± 8

9 ± 1

 731 ± 110

7.2.2.3 Oliven

Tab. 7.8:PhytosterolgehaltinÖlenausunreifen,grünenOlivenunterschiedlicherBehandlung,ermitteltnachLiebermann-Burchard

Behandlung	Malaxionszeit	Phytosterolgehalt
		[mg/100g Öl]
Kontrolle		
	0 min	317 ± 33
	30 min	350 ± 8
	90 min	311 ± 3
	120 min	333 ± 26
<i>Maische</i> 2 kV/cr	n, n= 60	
	30 min	318 ± 13
	90 min	300 ± 5
	120 min	310 ± 17
ganze Oliven 2,5	5 kV/cm, n=120	
	0 min	306 ± 5
	30 min	287 ± 10
	90 min	283 ± 4

Tab. 7.9:Phytosterolgehalt und -zusammensetzung in Ölen aus unreifen, grünen
Oliven unterschiedlicher Behandlung, ermittelt nach GC-FID

Behandlung	Malaxions- zeit	Campesterol	β-Sitosterol	Sitostanol	d5- Avenasterol	Phytosterol- gehalt gesamt
		[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
Kontrolle						
	30 min	22 ± 1	351 ± 9	$120\pm0,\!5$	68 ± 1	494 ± 11
	90 min	$24\pm0,\!5$	371 ± 9	118 ± 2	67 ± 4	513 ± 11
Maische 2 kV/	cm, n=60					
	30 min	22 ± 1	362 ± 22	119 ± 7	66 ± 4	503 ± 31
	90 min	$24\pm0,\!5$	369 ± 2	120 ± 3	69 ± 3	512 ± 6

Tab. 7.10:Phytosterolgehalt in Ölen aus reifen, blauen Oliven
unterschiedlicher Behandlung, ermittelt nach Liebermann-
Burchard

Behandlung	Malaxionszeit	Phytosterolgehalt
		[mg/100g Öl]
unbehandelt		
	0 min	329 ± 71
	30 min	349 ± 88
	90 min	333 ± 25
	120 min	362 ± 13
Maische 2 kV/cm	, n=60	
	0 min	310 ± 32
	30 min	304 ± 12
	60 min	314 ± 19
	90 min	335 ± 20
	120 min	283 ± 0
ganze Oliven 2,5	kV/cm, n=120	
	0 min	320 ± 6
	30 min	330 ± 21
	60 min	314 ± 22
	90 min	334 ± 14
	120 min	322 ± 53

-

Behandlung	Malaxions- zeit	Campesterol	b-Sitosterol	Sitostanol	D5- Avenasterol	Phytosterol- gehalt gesamt
		[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]	[mg/100g Öl]
Kontrolle						
	30 min	18 ± 2	408 ± 10	44 ± 3	35 ± 3	471 ± 15
	90 min	20 ± 2	430 ± 28	43 ± 3	41 ± 6	493 ± 34
Maische 2 kV	/cm, n=60					
	30 min	20 ± 1	423 ± 4	$44\pm0,\!5$	$41 \pm 0,5$	486 ± 4
	90 min	$19 \pm 0,5$	421 ± 11	41 ± 0,3	38 ± 0,5	481 ± 11

T.L. 744	Phylochylla de la company de la Ölen en aviter blance Oli en
Tab. 7.11:	Phytosterolgenalt und -zusammensetzung in Olen aus reiten, blauen Oliven
	unterschiedlicher Behandlung, ermittelt nach GC-FID

7.2.3 Antioxidative Aktivität

7.2.3.1 Mais

Tab. 7.12:Antioxidative Aktivitäten in Maiskeimöl aus nass
vermahlenen Maiskeimlingen, gequollen bei 50 °C,
nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und
Ölgewinnung

Behandlung	Antioxidative Aktivität
	[% Hemmung DPPH]
Pressung	
Kontrolle	$24,5\pm3,6$
5 kV/cm, n=60	$37,6 \pm 0,6$
7 kV/cm, n=120	$45,3\pm2,1$
Hexanextraktion	
Kontrolle	$65,8 \pm 0,4$
0 kV/cm	$45,7\pm0,8$
0,9 kV/cm, n=120	$52,2\pm0,4$
3 kV/cm, n=120	$41,8 \pm 0,5$
7 kV/cm, n=120	47,7 ± 0,2

Soxhlet-Extraktion

Kontrolle	59,3 ± 1,3
0,9 kV/cm, n=120	$53,7\pm0,1$
3 kV/cm, n=120	53,1 ± 0,8
7 kV/cm, n=120	47,8 ± 1,1

7.2.3.2 Raps

Tab. 7.13: Antioxidative Aktivitäten in Rapsöl nach unterschiedlicher HSI-
Behandlung der Saat und unterschiedlicher Ölgewinnung

	Antioxidative Aktivität geschälte Saat		Antioxidative Aktivität ungeschälte Saat
	[% Hemmung DPPH]		[% Hemmung DPPH]
Hexanextraktion		Hexanextraktion	57,7 ± 0,6
Kontrolle	$45,2\pm2,8$	Kontrolle	$61,5\pm1,4$
5 kV/cm, 60n	$49,5\pm1,8$	5 kV/cm, 60n	$64,3\pm1,8$
7 kV/cm, 120n	$48,8\pm0,3$	7 kV/cm, 120n	
Pressung		Pressung	
Kontrolle	$40,7 \pm 12,4$	Kontrolle	$57,6 \pm 5,5$
5 kV/cm, 60n	$46,4\pm4,0$	5 kV/cm, 60n	$60,7\pm2,9$
		7 kV/cm, 120n	$67,6\pm5,5$
CO ₂ Extraktion		CO ₂ Extraktion	
Kontrolle	37,1 ± 10,3	Kontrolle	$53,5 \pm 5,0$
7 kV/cm, 120n	$40,9 \pm 3,1$	7 kV/cm, 120n	57,9 ± 5,2

7.2.3.3 Oliven

 Tab. 7.14:
 Antioxidative Aktivitäten in Olivenöl nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Ölgewinnung

Behandlung	Malaxionszeit	Antioxidative Aktivität grüne Oliven	Antioxidative Aktivität blaue Oliven
		[% Hemmung DPPH]	[% Hemmung DPPH]
Kontrolle			
	30 min	$21,\!4\pm0,\!1$	25,6 ± 1,3
	90 min	$10,2 \pm 0,4$	$18,\!4\pm0,\!8$
ganze Oliven2,5	5 kV/cm, n=120		
	30 min	$21,5\pm1,5$	$14,\!2\pm1,\!4$
	90 min	$10,3 \pm 1,1$	$16,3\pm1,4$
Olivenmaische 2	2,0 kV/cm, n=60		
	30 min	$16,\!3\pm1,\!3$	$\textbf{27,5} \pm \textbf{5,0}$
	90 min	$6,0\pm2,6$	$23,6 \pm 4,9$

Tab. 7.15:AntioxidativeAktivitäteninOlivenölinAbhängigkeitvonderMalaxionszeitnacheinerPermeabilisierungbei 2,5 kV/cmund120 Pulsen

Behandlung	Malaxionszeit	Antioxidative Aktivität blaue Oliven	
		[% Hemmung DPPH]	
ganze Oliven 2,5 kV/cm, n=120			
	30 min	$34,5\pm4,7$	
	60 min	$20,7\pm5,1$	
	90 min	$13,\!3\pm0,\!2$	
	120 min	7,6 ± 0,8	

7.2.4 Polyphenole

7.2.4.1 Mais

Tab. 7.16:Gesamtpolyphenolgehalt in Maiskeimöl aus nass
vermahlenen Keimlingen nach unterschiedlicher
HSI-Behandlung

Behandlung	Polyphenolgehalt Hexanextraktion	Polyphenolgehalt Soxhlet-Extraktion	Polyphenolgehalt Pressung
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Kontrolle	117 + 1	108 + 2	93 + 2
0,9 kV/cm	61 ± 2	84 ± 2	96 ± 0,8
3 kV/cm	44 ± 6	87 ± 5	135 ± 1
7 kV/cm	34 ± 3	55 ± 6	

7.2.4.2 Raps

Tab. 7.17:Gesamtpolyphenolgehalt in Rapsöl aus geschälter und
ungeschälter Saat nach unterschiedlicher HSI-
Behandlung

Behandlung	Polyphenolgehalt geschälte Saat	Polyphenolgehalt ungeschälte Saat
	[mg /kg]	[mg /kg]
Hexanextraktion		
Kontrolle	51 ± 12	41±9
5 kV/cm, n=60	42 ± 8	72 ± 19
7 kV/cm, n=120	45 ± 11	79 ± 23
Soxhlet-Extraktic	on	
Kontrolle	38 ± 13	102 ± 19
7 kV/cm, n=120	52 ± 1	83 ± 9
Pressung		
Kontrolle	65 ± 15	50 ± 14
7 kV/cm, n=120	94 ± 5	137 ± 4
		185 ± 7

überkritische CO₂ Extraktion

Kontrolle	106 ± 15	217 ± 34
7 kV/cm, n=120	202 ± 33	209 ± 7

7.2.4.3 Oliven

Tab. 7.18:Gesamtpolyphenolgehalt in Olivenöl aus unreifen, grünen und reifen
blauen Oliven nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und
Malaxionszeit

Behandlung	Malaxionszeit	Polyphenolgehalt grüne Oliven	Polyphenolgehalt blaue Oliven	
		[mg/kg]	[mg/kg]	
Kontrolle	30 min	32 ± 3	73 ± 18	
	90 min	48 ± 10	43 ± 8	
ganze Oliven 2,5 kV/cm, n=120				
	30 min	29 ± 5	68 ± 10	
	90 min	54 ± 8	39 ± 7	
Olivenmaische 2	,0 kV/cm, n=60			
	30 min	27 ± 4	60 ± 4	
	90 min	30 ± 4	82 ± 33	

7.2.5 Tocopherole Raps

Behandlung	geschälte Rapssaat [mg/kg]	ungeschälte Rapssaat [mg/kg]
α-Tocopherol		
Hexanextraktion		
Kontrolle	$154\pm0,\!5$	236 ± 1
7 kV/cm, n=120	185 ± 6	$242\pm0,\!6$

γ-Tocopherol					
Hexanextraktion					
Kontrolle	543 ± 68	645 ± 9			
7 kV/cm, n=120	535 ± 9	671 ± 14			
CO ₂ Extraktion					
Kontrollet	433 ± 6	364 ± 25			
7 kV/cm, n=120	313 ± 14	277 ± 89			

7.2.6 Farbwerte

7.2.6.1 Mais

Tab. 7.20:Farbwerte nach dem CIELAB-System von Maiskeimöl aus nass oder trocken
vermahlenen Keimlingen nach unterschiedlicher Quellwassertemperatur, HSI-
Behandlung und Ölgewinnung

Ölgewinnung	Behandlung I	Behandlung II	L*	a*	b*	Gesamtfarb- differenz
Nassvermahlu	ng					
Hexan- extraktion	50 ℃	0	48 ± 0,6	-0,3 ± 0,1	45,7 ± 1,2	
		0,9 kV/cm	$52,\!2\pm0,\!2$	$\textbf{-2,2}\pm0,1$	51,3 ± 1,3	7,23
		3,0 kV/cm	54,9 ± 0,8	$-3,2 \pm 0,1$	56,1 ± 2,6	12,83
CO ₂ Extraktion	50 ℃	0	$50,9\pm0,2$	$4,\!3\pm0,\!1$	42,4 ± 0,2	
		0,9 kV/cm	42,5 ± 0,5	2,7 ± 0,4	$34,7\pm0,7$	12,89
		3,0 kV/cm	$54,6\pm0,4$	-0,4 ±0,1	$42,3\pm0,6$	2,61
Pressung	50 <i>°</i> C	0	53,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	$56,5 \pm 0,2$	
		0,9 kV/cm	$52,3\pm0,5$	$1,7\pm0,1$	53,9 ± 1,1	3,07
		3,0 kV/cm	57,5±0,4	-3,1 ± 0,1	$62,6\pm0,6$	8,19
Hexan- extraktion	40 °C	0	50,5 ± 0,2	-1,3 ± 0,1	48,6 ± 1,3	
		0,9 kV/cm	57,7 ± 0,2	$\textbf{-4,8}\pm0,1$	57,5 ± 0,3	11,98
		3,0 kV/cm	51,9±0,6	-3 ± 0,1	51,7 ± 0,9	3,8

CO ₂ Extraktion	n 40 <i>°</i> C	0	$53,6\pm0,8$	-0,4 ± 0,1	55,7 ± 1,3	
		0,9 kV/cm	56,2±0,2	-3 ± 0,1	58,2 ± 0,1	4,43
		3,0 kV/cm	$52,\!2\pm0,\!1$	$2,1\pm0,1$	56,2 ± 0,2	2,91
Pressung	40 <i>°</i> C	0	51,2±0,4	$0,9\pm0,1$	53,2 ± 1,5	
		0,9 kV/cm	$50,8\pm0,5$	$\textbf{-0,2}\pm0,1$	$52,1\pm1,1$	1,63
		3,0 kV/cm	$57,8\pm0,1$	$\textbf{-3,7}\pm0,1$	$61,8\pm0,7$	11,8
Hexan- extraktion	30 ℃	0	$52,8\pm0,2$	-3,8±0,1	$53,9\pm0,6$	
		0,9 kV/cm	$57,7\pm0,1$	$\textbf{-5,3}\pm0,1$	$60,9\pm0,1$	8,71
		3,0 kV/cm	$55,9\pm0,4$	$\textbf{-4,5}\pm0,1$	58,5 ± 1	5,56
CO ₂ Extraktion	n 30 <i>°</i> C	0	$56,3\pm0,1$	-1,1 ± 1	$60,9\pm0,1$	
		0,9 kV/cm	$56,7\pm0,1$	-2,1 ± 0,1	$62,4\pm0,1$	1,86
		3,0 kV/cm	$56\pm0,4$	-2 ± 1,2	$58,2\pm2,6$	2,85
Pressung	30℃	0	56,8 ± 0,1	$-2,2\pm0,1$	$62\pm0,7$	
		0,9 kV/cm	57,5± 0,5	$\textbf{-3,2}\pm0,1$	$62,9\pm1,2$	1,48
		3,0 kV/cm	$55,8\pm0,6$	-3,1 ± 0,1	59,1 ± 2	12,44
Trockenverm	ahlung					
Hexan- extraktion	0		$56,1\pm0,6$	-1,2 ± 0,3		
	0,6 kV/cm, n=120	48h 38 <i>°</i> C	55,6 ± 1	-1,4 ± 0,2	$60,\!4\pm2,\!2$	2,43
	0,6 kV/cm, n=120	24h-24h	57 ± 0,2	-1,8±0,1	$62,5\pm1,3$	1,95
CO ₂ Extraktion	0		$53,6\pm0,1$	1,1 ± 0,1	$49,7\pm0,1$	
	0,6 kV/cm, n=120	48h 38 <i>°</i> C	$52,\!4\pm0,\!9$	$2{,}7\pm0{,}2$	$54,3\pm2,1$	4,97
	0,6 kV/cm, n=120	24h-24h	$47,8\pm0,3$	$6,4\pm0,1$	$47,9\pm0,5$	8,06
Pressung		0	34,6 ± 0,1	-2,1 ± 0,2	18,6 ± 1,0	
	0,6 kV/cm, n=120	48h 38℃	$52,3\pm0,7$	-1 ± 0,3	$54\pm1,7$	39,59
	0,6 kV/cm, n=120	24h-24h	52 ± 0,2	1,6±0,1	$49\pm0,\!6$	35,26

7.2.6.2 Raps

 Tab. 7.21:
 Farbwerte nach dem CIELAB-System von Rapsöl aus geschälter oder ungeschälter Saat nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Ölgewinnung

Ölgewinnung	Behandlung		L*	a*	b*	Gesamt- farbdifferenz
	[kV/cm]					
Kunella Rapsö	I		$62,3\pm0,1$	$\textbf{-3,5}\pm0,1$	13,7 ± 0,1	
geschälte Rap	ssaat					
Pressung						
	Kontrollet	1. Pressung	$53,9\pm2,1$	$-1,9 \pm 0,3$	56,3 ±0,2	
		2. Pressung	51 ± 2,2	$-0,5\pm0,5$	51,9 ± 1,7	
	5 kV/cm, n=60	1. Pressung	53,8±0,8	$-1,5 \pm 0,3$	$58,1\pm0,7$	1,9
		2. Pressung	$49,7\pm2,9$	$-1,2\pm0,4$	$53,8\pm4,5$	2,37
	7 kV/cm,n=120	1. Pressung	$54,5\pm1,1$	$\textbf{-0,8} \pm \textbf{0,4}$	$60\pm1,7$	3,87
		2. Pressung	49,6 ± 2,5	$-0,1 \pm 0,5$	51,2 2,9	2,79
Hexanextraktio	n					
	Kontrolle		$56,4\pm0,1$	$\textbf{-0,7}\pm0,\textbf{1}$	$63,6\pm0,1$	
	5 kV/cm, n=60		57,9 ± 0,1	$\textbf{-2,3}\pm0,1$	$65,8\pm0,1$	3,03
	7 kV/cm,n=120)	$58\pm0,\!5$	$\textbf{-2,2}\pm0,1$	65,3 ± 1,7	2,74
CO ₂ Extraktion						
	Kontrolle		$52\pm3,2$	$0,9\pm0,4$	57,6 ± 5,4	
	7 kV/cm,n=120)	$46,7\pm2,8$	$0,06\pm0,7$	$47,8\pm5,1$	11,14
unneeskält						
Brocoung						
Flessung	Kontrollo	1 Pressung	52.2 ± 0.1	101100	50 + 6 5	
	Rontrolle	2 Pressung	$52,2\pm0,1$	1,5 ± 1,25	52 ± 0.5	
		2.116330119	44,5 ± 4,5	1,5 ± 0,5	43,7 ± 7	
	5 kV/cm, n=60	1. Pressung	49,1 ± 0,6	2,5 ± 0,1	51,5 ± 1,8	3,3
		2. Pressung	36,8 ± 1,4	5,6 ± 0,1	31,1 ± 2,1	15,3
	7 kV/cm,n=120	1. Pressung	49,3 ± 0,1	$2,3\pm0,1$	$52,7\pm0,5$	3,05
		2. Pressung	$43,\!2\pm0,\!1$	3,7± 0,2	$42,\!3\pm0,\!4$	2,89

Hexanextraktion

	Kontrolle	55,3 ± 0,1	-0,5 ± 0,1	$61,3 \pm 0,7$	
5 k	⟨V/cm, n=60	$55,5\pm0,4$	-0,2 ± 0,1	$61,8\pm0,7$	0,63
7 k	V/cm,n=120	55,7 ± 0,2	-0,2 ± 0,1	62,1´±0,2	0,97
CO ₂ Extraktion					
	Kontrolle	49,7 ± 5,1	$1,7\pm0,4$	$49,3\pm 6$	
7 k	V/cm,n=120	$38,3\pm0,6$	$1,5\pm0,3$	$\textbf{34,2} \pm \textbf{0,9}$	18,93

7.2.6.3 Oliven

 Tab. 7.22:
 Farbwerte nach dem CIELAB-System von Olivenöl aus reifen und unreifen Oliven/Olivenmaische nach unterschiedlicher HSI-Behandlung und Malaxionszeit

Behandlung	Malaxions- zeit	L*	a*	b*	Gesamt- farbdifferenz
grüne Oliven					
Kontrolle	30 min	39,7 ± 0,2	-3,6 ± 0,1	31 ± 0,3	
ganze Oliven 2,5 kV/cm, n=120		$39,7\pm0,4$	$\textbf{-3,2}\pm0,1$	31,1 ± 0,5	0,4
Maische 2 kV/cm, n=60		$50,\!4\pm0,\!2$	$\textbf{-6,5}\pm0,1$	$46,1\pm0,3$	18,79
Kontrolle	90 min	$39,7 \pm 0,7$	$-3,2 \pm 0,2$	$34,5\pm0,8$	
ganze Oliven 2,5 kV/cm, n=120		40,6 ± 0,2	$\textbf{-3,6}\pm\textbf{0,2}$	$35{,}3\pm0{,}9$	1,3
Maische 2 kV/cm,n=60		$50,\!2\pm0,\!2$	$-6,3 \pm 0,1$	$49,3\pm0,2$	18,42
Westfalia					
Kontrolle	30 min	43.5 ± 0.6	-3.6 + 0.1	38.1 + 1.9	
ganze Oliven 2,5 kV/cm, n=120		$36,2\pm0,6$	$-1,4 \pm 0,2$	$\textbf{28,9} \pm \textbf{0,25}$	11,93
Maische 2 kV/cm, n=60		$47\pm0,5$	$-4,2 \pm 0,1$	$45,7\pm0,9$	8,37
Kontrolle	90 min	41.5 + 0.5	-3.1 + 0.3	38 + 1.7	
ganze Oliven 2,5 kV/cm, n=120		38 ± 1,3	-2 ± 1	$29,4\pm7,4$	9,37
Maische 2 kV/cm, n=60		46,18	$\textbf{-3,9}\pm0,1$	$44,5\pm0,1$	8,06