

# Simultane Öl- und Proteingewinnung bei Raps

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Andreas Wäsche

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. techn. D. Knorr

Berichter: Prof. Dr. Dr. e.h. Friedrich Meuser

Berichter: Dr.-Ing. Wolfgang Holley

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. Dezember 2001

Berlin 2002

-D83-

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen ganz herzlich bedanken, die direkt und indirekt zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Dr. e. h. Friedrich Meuser, TU Berlin, der die Arbeit wissenschaftlich betreut und gefördert hat.

Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Holley, Leiter des Fraunhofer Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung, Freising, spreche ich meinen ganz besonderen Dank aus. Der praktische Teil der Arbeit wurde an seinem Institut durchgeführt. Herr Dr. Holley ließ mich während der gesamten Zeit von seinem reichen Kenntnis- und Erfahrungsschatz profitieren.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Knorr und Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Holley danke ich für ihre Mitwirkung im Promotionsausschuss und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Fraunhofer-Instituts sei an dieser Stelle für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der praktischen Arbeiten gedankt.

Ganz besonders herzlich darf ich mich bei meiner Familie, insbesondere meiner Frau und meinen Kindern, für die mir entgegengebrachte Rücksicht und Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Andreas Wäsche

Freising, Februar 2002

1	Einleitung und Problemstellung	15
2	Stand des Wissens	17
2.1	Morphologie und chemische Zusammensetzung von Rapssaat	17
2.2	Funktionelle Eigenschaften von Saatenproteinen	19
2.3	Öl- und Proteingewinnung aus Ölsaaten	21
2.3.1	Ölgewinnung durch Pressen und Hexanextraktion	21
2.3.2	Proteingewinnung durch Extraktion aus entöhlten Saaten bei Soja	24
2.4	Proteingewinnung aus entöhlten Rapskörnern	26
2.4.1	Gewinnung detoxifizierter Rapsprotein-Konzentrate	26
2.4.2	Verfahrenskonzepte zur Gewinnung funktioneller Proteinisolate	28
2.5	Konzepte zur simultanen Öl- und Proteingewinnung aus Ölsaaten	29
2.5.1	Grundprinzip der simultanen Öl- und Proteingewinnung	29
3	Zielsetzung	34
4	Material und Methoden	35
4.1	Versuchsmaterial	35
4.2	Analysenmethoden	35
4.3	Trockensubstanz	35
4.4	Bestimmung des Rohproteingehalts	35
4.5	Bestimmung des Ölgehalts	35
4.6	Bestimmung der Myrosinaseaktivität in den Rapskörnern	35
4.7	SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese	35
4.8	Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie (RP-HPLC)	36
4.9	Bestimmung der Säurezahl	36
4.10	Bestimmung der Peroxidzahl und des Phosphorgehaltes im Öl	36
4.11	Bestimmung des Ölgehalts in wässrigen Rapsmehlhomogenisaten und Ermittlung des volumetrischen Zellaufschlussgrades der Rapsmehlhomogenisate	36
4.12	Bestimmung des freien Ölgehalts in wässrigen Rapsmehlhomogenisaten	37
4.13	Volumetrischer Zellaufschlussgrad	37
4.14	Messung der Gefrierpunktniedrigung und Ermittlung des osmotischen Drucks einer Lösung	38
4.15	Siebanalyse	38

4.16	Nasssiebanalyse	39
4.17	Bestimmung der Durchmesser- und Verteilung der extrahierten Rapsöltröpfchen	39
4.18	Bestimmung des Proteindispersionsindex (PDI)	39
4.19	Differentielle Thermoanalyse (DTA)	39
4.20	Isolierung von Rapszellwandpräparaten	40
4.21	Charakterisierung der eingesetzten Hydrolasen	40
4.22	Ermittlung der Leistungsdichte und Energie beim mechanischen Nassaufschluß	41
4.23	Versuchs- und Verfahrensplanung	42
5	Funktionsmodelle zur simultanen Extraktion	47
5.1	Massenbilanzmodell	48
5.2	Theorie zur Entwicklung der Funktionsmodelle	49
5.2.1	Kinetik der thermischen Proteindenaturierung	49
5.2.2	Modellvorstellungen zum mechanischen Aufschluss mittels Hochdruckhomogenisatoren und hochtourigen Rotor-Stator-Maschinen	51
5.2.3	Enzymatische Zellwandhydrolyse	57
5.2.4	Simultane Fest-Flüssig-Extraktion von Öl und Protein	58
5.2.5	Gegen- und Kreuzstrom-Extraktionsverfahren	62
5.2.6	Abtrennen der Ölphase	63
6	Experimentelle Ergebnisse	68
6.1	Voruntersuchungen	68
6.1.1	Glattwalzenschälung	68
6.1.2	Voruntersuchungen zur wässrigen Extraktion	69
6.2	Zellstrukturaufschluss und Öleinschluss	72
6.2.1	Charakterisierung der Mehle aus der trockenen Mahlung	72
6.2.2	Partikelgrößenverteilung nach Rotor-Stator Nasszerkleinerung	75
6.2.3	Zellaufschlussgrad $Z_{OG}$ beim HDH- und UT-Verfahren	77
6.2.4	Einfluss der verfahrenstechnischen Parameter auf den Aufschlussgrad	80
6.3	Spontane Extraktion und Separation	82
6.3.1	Extraktionsverhalten homogener Suspensionen	82
6.3.2	Ausbeutesteigerung bei der spontanen Extraktion	84
6.3.3	Partikelgrößenverteilung in der Ölphase	89

6.4	Ölgewinnung aus der Emulsionsphase	93
6.4.1	Zentrifugales Abtrennen der Ölphase unter Laborbedingungen	93
6.4.2	Kontinuierliche Ölseparation	94
6.4.3	Waschen der Emulsionsphase	97
6.4.4	Koaleszenz der Ölphase	100
6.4.5	Schlussfolgerungen zur Ölseparation	103
6.5	Sicherung der Produktqualität und -ausbeute	104
6.5.1	Kinetik der Myrosinaseinaktivierung	104
6.5.2	Kinetik der Speicherproteindenaturierung	105
6.5.3	Einsatz von Hydrolasen zur Steigerung der Ölausbeute	108
7	Simulationsrechnung und Prozessoptimierung	112
7.1	Massenbilanz der simultanen Öl- und Proteingewinnung	112
7.1.1	Hochdruckaufschluss	113
7.1.2	Rotor-Stator-Aufschluss	117
7.2	Darstellung der Produkte	120
8	Schlussfolgerungen	122
9	Zusammenfassung	124
10	Literatur	127
11	Anhang	134

## Bildverzeichnis

Bild 2-1: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Rapskernzelle ( <i>Brassica campestris</i> ) [Hofsten 1974]	17
Bild 2-2: Löslichkeit von Proteinstickstoff in Wasser als Funktion von pH -Wert und Temperatur <i>B. napus</i> Tower [Radwan 1976]	20
Bild 2-3: Ölabsorption gefällter Soja- und Kokosnussproteine als Funktion des pH-Werts und (für Kokosnußprotein) der Proteindenaturierung [Hagenmaier 1973]	21
Bild 2-4: Schema des Extraktionsprozesses [DGF 1977]	22
Bild 2-5: Perkolationsextraktion von Soja-, Baumwollsaat- und Leinsaatflocken mit Hexan: Restölgehalt der Flocken als Funktion der Extraktionszeit [Karnofsky 1949].	23
Bild 2-6: Verfahren und Produkte aus der Sojabohnenentölung, Proteinfaktor (N x 6,25)	24
Bild 2-7: Prozessschema und Mengengerüst für die Proteinkonzentrat- und Isolatgewinnung (Input 79% ölfreie Trockensubstanz) [nach Karnofsky 1986 und Salunke 1992]	25
Bild 2-8: RPC-Verfahrensprinzip zur Gewinnung detoxifizierter Konzentrate aus 0-Rapssorten	26
Bild 2-9: Aktivität der Myrosinase als Funktion der Zeitbelastung für drei technische Konzepte [Sørensen 1990]	27
Bild 2-10: Übersicht zu den Verfahren für die Rapsproteinisolierung aus FDS-RES	28
Bild 2-11: Grundfließbild zur simultanen Öl- und Proteinextraktion	30
Bild 2-12: Ölausbeute bei der enzymatischen Rapsentölung als Funktion der Enzymmenge (bezogen auf Saat) [Olsen 1987b]	32
Bild 4-1: Chloroform-Wasser-Methanol Phasendiagramm bei 20 °C in Gewichtsprozent.	37
Bild 4-2: Verfahrensflißbild zur simultanen Öl- und Proteinextraktion (Voruntersuchungen).	43
Bild 4-3: Untersuchungsablauf zum Erreichen der optimalen Öl- und Proteinausbeute durch simultane Öl- und Proteinextraktion am Beispiel Raps.	44
Bild 4-4: Versuchsaufbau für den Rapsmehlaufschluss.	45
Bild 4-5: Versuchsaufbau für die Ölabtrennung und -gewinnung.	46
Bild 5-1: Modellprozess mit zwei Prozesselementen und Rückführung von Stoffströmen	49
Bild 5-2: Denaturierungskinetik für wiedergelöste Rapsproteinisolate [Behlau 1990]	51
Bild 5-3: Arbeitsprinzipien von Zerkleinerungsmaschinen [Holley 1984]	52
Bild 5-4: Modellvorstellung zur Wechselwirkung von Nasszerkleinerung und spontaner Extraktion	52
Bild 5-5: Beanspruchungsmechanismen beim Hochdruckaufschluss [Kiefer 1977]	53
Bild 5-6: Schematische Darstellung des radialen Druckverlaufes in der Flachventildüse	54
Bild 5-7: Instationäre Diffusion im System "Tonplatte" nach [Crank 1975]	59
Bild 5-8: Einzelpartikel-Modell für die Spontan-Extraktion	60

Bild 5-9: Extraktionskinetik von Ölsaaten-Granulaten (0,80-1,25 mm) nach Ergebnissen von [Rac 1967 und Schneider 1991]	61
Bild 5-10: Proteinkonzentration im Lupinenextrakt als Funktion des Partikelradius unter Variation der mechanischen Zerkleinerung (Protein in TM (Nx6,25) = 52 %, s/l = 1:9; 25 °C; pH 8,5; 30 min)	62
Bild 5-11: Partikelabscheidegrad $\Phi$ (d) von Tellerseparatoren [Brunner 1979]	65
Bild 5-12: Grenzkurvenverlauf des Wasseranteils für die Invertierbarkeit einer Erdnussöl-Wasser-Emulsion als Funktion des pH-Werts [Sugarman 1956]	66
Bild 6-1: Massenbilanz für die Glattwalzenschälung (Walzendurchmesser 250 mm, $w_U = 10\text{m/s}$ ).	68
Bild 6-2: Zentrifugenglas mit der typischen Schichtung von Rapschhomogenisat.	70
Bild 6-3: Ölgehalte in TM als Funktion der Partikelgröße nach Hochdruckhomogenisierung und Nasssiebung von Rapsmehl aus geschälten Körnern	71
Bild 6-4: Massenanteile von Öl und TM als Funktion der Partikelgröße nach Hochdruckhomogenisierung und Nasssiebung (Tabelle 6-3, Versuch 4).	71
Bild 6-5: RRSB-Verteilung für Rapsmehl aus geschälten Körnern.	72
Bild 6-6: RRSB-Darstellung der Partikelgrößen-Summenverteilung von Raps suspension nach Hochdruckaufschluss bei 30, 60 bzw. 150 bar, (s/l = 1:4).	73
Bild 6-7: Partikeldurchmesser als Funktion des Homogenisierdruckes.	74
Bild 6-8: Massenverteilung für Rapsmehl nach UT-Nassaufschluß bei variiertem Leistungsdichte.	75
Bild 6-9: Vergleich von Theorie und Experiment zur fein- und grobturbulenten UT-Nasszerkleinerung.	77
Bild 6-10: Volumetrischer Zellaufschlussgrad im HDH-Verfahren am Beispiel Keimblattmehl 2; pH 6, 25 °C.	78
Bild 6-11: Volumetrischer Zellaufschlussgrad im HDH-Verfahren am Beispiel Keimwurzelmehl; pH 6,25 °C.	78
Bild 6-12: Spezifischer Energieaufwand und Zellaufschlussgrad im HDH-Verfahren.	79
Bild 6-13: Spezifischer Energieaufwand beim Zellaufschluss im UT-Verfahren (S:L = 1:4, pH 6, T = 25 bis 30 °C, 50 g Suspension).	80
Bild 6-14: Bilanzräume zur Ermittlung von Aufschluss- und Phasentrenneffekten.	82
Bild 6-15: Bilanzraum I: Theoretische Öl- und ölfreie TM-Ausbeute als Ergebnis des Zellaufschlusses; Einfluss von pH-Wert und Temperatur; S/L = 0,1; UT-Verfahren: $Z_{OG} = 90\%$ .	83
Bild 6-16: Proteinkonzentration $X_{PR}$ im Extrakt (Siebdurchgang Bilanzraum I) und im Zentrat (Bilanzraum II) für 40 und 60 °C; S/L = 0,1.	83
Bild 6-17: Extraktion und Grobguetrückführung in den UT-Aufschluss.	85
Bild 6-18: Selektivität als Funktion der Anzahl der HDH-Passagen bei 150 bar (pH 8, S/L = 0,2).	87
Bild 6-19: Mehrstufige simultane Extraktion im Kreuzstrommodus nach HDH-Aufschluss (150 bar; S/L = 1:3,5; pH 4).	88

Bild 6-20: Extraktionsversuch mit turbulenter Strömungsdrossel, 2 bar Druckverlust (pH 8, s/l = 0,2).	88
Bild 6-21: Anzahlverteilung der Oleosome im Extrakt der Nasssiebung bei verschiedenen pH-Werten und 60 °C.	89
Bild 6-22: Anzahlverteilung der Oleosome im Extrakt der Nasssiebung bei verschiedenen pH-Werten und 20 °C.	90
Bild 6-23: Sauterdurchmesser der Oleosome als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Temperaturen (UT-Verfahren).	91
Bild 6-24: Partikelgrößenverteilung in der Emulsionsphase nach HDH-Aufschluss bei verschiedenen Aufschlussdrücken (20 °C, pH 5).	92
Bild 6-25: Partikelgrößenverteilung in der Emulsionsphase nach UT-Aufschluss bei verschiedenen Aufschlusszeiten (20 °C, pH 5).	92
Bild 6-26: Trennrate der Ölphase bei 2800 *g in der Laborzentrifuge (Raumtemperatur)	93
Bild 6-27: Zentrifugen-Teller TA01 nach Abtrennung der konzentrierten Ölphase als (O/W)-Emulsion pH 6,4, 50 °C	94
Bild 6-28: Trenngrad als Funktion des normierten Durchmessers $d/d_{\text{grenz}}$ ( $d_{\text{grenz}}=1\mu\text{m}$ ) für verschiedene Volumenströme und Trommeldrehzahlen bei Versuchsreihe 1, (pH 7, 60 °C).	95
Bild 6-29: Trenngrad als Funktion des normierten Durchmessers $d/d_{\text{grenz}}$ ( $d_{\text{grenz}}=1\mu\text{m}$ ) für verschiedene Volumenströme und Trommeldrehzahlen bei Versuchsreihe 2, (pH 7, 60 °C).	96
Bild 6-30: Verfahrensfliessbild zur Gewinnung der Emulsionsphase mit reduziertem Proteinanteil.	97
Bild 6-31: Proteinbanden der ölfreien Membranen aus dem HDH-Aufschluss Emulsion I, II und III	99
Bild 6-32: Zentrifugen-Teller TA01 nach Abtrennung der freien Ölphase.	101
Bild 6-33: Phasenverteilung nach dem Brechen der Emulsion.	102
Bild 6-34: Restaktivität der Myrosinase als Funktion der Temperatur-Zeit-Behandlung.	104
Bild 6-35: Arrheniusdiagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie $E_a$ der Myrosinaseinaktivierung.	105
Bild 6-36: Differenzialthermogramm von wässrigen Rapsmehlsuspensionen	105
Bild 6-37: PDI-Wert und relative Restdenaturierungsenthalpie als Funktion der Verweilzeit bei 79 °C in einem Luft-Wasserdampf-Gemisch.	106
Bild 6-38: Arrheniusdarstellung der Denaturierungsraten von Rapsproteinen.	107
Bild 6-39: Linien gleicher Denaturierungseffekte für Speicherproteine und Myrosinase.	107
Bild 6-40: Osmolarität der Lösung als Funktion der Hydrolysezeit bei variiertem Enzymzugabe (40 °C, Substrat: Zellwandisolat 20 $\mu\text{m}$ -Siebrückstand).	109
Bild 6-41: Aktivität handelsüblicher Enzyme gegenüber Rapszellwandisolate als Funktion der Temperatur (Enzymkonzentration 1 %).	110
Bild 6-42: Aufnahme von isolierten Zellwänden von Kotyledonen aus B.napus Lirabon Vergrößerung x 500, Maßstab: 2 mm = 1 $\mu\text{m}$ .	110

Bild 6-43: Aufnahme von enzymatisch hydrolysierten Zellwänden (SPS 311, ohne Kochen) Vergrößerung x 1000.	111
Bild 6-44: Aufnahme von enzymatisch hydrolysierten Zellwänden (SPS 311, mit Kochen) Vergrößerung x 1000.	111
Bild 7-1: Massenflussschema zur simultanen Öl- und Proteingewinnung	112
Bild 7-2: Sankey-Diagramm für den HDH 1-Prozess [kg/t Raps].	114
Bild 7-3: Sankey-Diagramm für den HDH 2-Prozess [kg/t Raps].	115
Bild 7-4: Sankey-Diagramm für den HDH 3-Prozess [kg/t Raps].	116
Bild 7-5: Sankey-Diagramm für den UT 1-Prozess [kg/t Raps].	118
Bild 7-6: Sankey-Diagramm für den UT 2-Prozess [kg/t Raps].	119
Bild 7-7: Darstellung der Produkte der simultanen Öl- und Proteingewinnung	121

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Erntemengen und Zusammensetzung der TM von verzehrfähigen Ölsaaten nach FAO [Gaßmann 1984, Oil World 1999].....	15
Tabelle 2-1: Aufbau und mittlere chemische Zusammensetzung von 00-Rapskörnern [RFF 1986]	18
Tabelle 2-2: Mittlerer Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ] und chemische Zusammensetzung isolierter Oleosome (Gew %) [Huang 1993] .....	18
Tabelle 2-3: Funktionen und Anwendungen von Proteinen in Lebensmitteln [Lasztity 1989].....	19
Tabelle 2-4: Rohstoffe, Verfahrensparameter und Produktausbeute bisher vorgeschlagener Verfahren der simultanen Öl- und Proteingewinnung .....	31
Tabelle 5-1: Übersicht zu den Teilschritten, Pflichtenhefte und Risiken im Rahmen der verfahrenstechnischen Prozessentwicklung.....	47
Tabelle 5-2: Mathematische Beziehungen zwischen dissipierter Energie und Endpartikeldurchmesser zur Modellierung der spontanen Extraktion .....	57
Tabelle 5-3: Diffusionskoeffizienten für die Fest-Flüssig-Extraktion verschiedener Rohstoffe [Schwartzberg 1982].....	59
Tabelle 5-4: Zellaufschlusswirkung der Flockierung für verschiedene Saaten.....	61
Tabelle 5-5: Abschätzung der spezifischen Membranbeladung isolierter Oleosome.....	66
Tabelle 6-1: Messgrößen Öl- und Rohfaseranteil und Schalenanteil für <i>B.napus Varietät: Lirabon</i> .	68
Tabelle 6-2: Chemische Zusammensetzung der Rapsmehl Ausgangsprodukte. ....	69
Tabelle 6-3: TM- und Ölausbeute der Trennverfahren am Beispiel von Rapsmehl aus geschälten Körnern. ....	70
Tabelle 6-4: Charakterisierung des Ausgangsprodukts, mittlerer Durchmesser und Aufschlussgrad. ....	73
Tabelle 6-5: Mittlere Partikel-Enddurchmesser für Rapsmehl im HDH-Verfahren. ....	74
Tabelle 6-6: Mittlere Partikel-Enddurchmesser für Keimblattmehle aus dem UT-Aufschluss (Werkzeug UT 25, G18). ....	76
Tabelle 6-7: Ausbeute an Öl und ölfreier TM im HDH-Verfahren (S/L = 1:4, pH 7). ....	84
Tabelle 6-8: Ausbeute an Öl und ölfreier TM nach UT-Aufschluss (S/L = 1:4, pH 7).....	84
Tabelle 6-9: Extraktionsausbeute nach 3-stufigem UT-Aufschluss bei Variation von pH-Wert und mechanischer Mehlkonditionierung; Aufschlussgrad $Z_{OG} = 96\%$ .....	85
Tabelle 6-10: Extraktausbeute, Zentratausbeute und Verluste nach 3-stufigem HDH-Aufschluss (Zentratdichte: 1006 g/l; Aufschlussgrad $Z_{OG} = 98\%$ , pH 8).....	86
Tabelle 6-11: Öl- und Proteinkonzentration der wässrigen Zentrata gem. Bild 6-26 (g/100 g). ....	94
Tabelle 6-12: Kennwerte für die Abtrennung der Ölphase im Tellerseparator. ....	96
Tabelle 6-13: Trockensubstanzkonzentration und Anteile von Öl und Protein in den Emulsionsphasen nach Waschschritten (für UT- und HDH-Aufschluss). ....	98

Tabelle 6-14: Behandlungsschritte, die zur Koaleszenz der Emulsionsphase führten. ....	100
Tabelle 6-15: Kontinuierliche Ölseparation bei vollständiger Koaleszenz. ....	103
Tabelle 6-16: Zusammensetzung isolierter Rapszellwände. ....	108
Tabelle 6-17: Spezifische Aktivität [U/ml] der untersuchten Enzympräparate auf isolierten Rapszellwänden (40 °C, Enzymkonzentration 1 %). ....	109
Tabelle 7-1: Verfahren mit Hochdruckhomogenisator: Verfahrensschaltung und Prozessparameter. .....	113
Tabelle 7-2: Stoffdaten für das Extrakt (pro Tonne Raps). ....	117
Tabelle 7-3: Verfahren mit Rotor-Stator-System (UT): Verfahrensschaltung und Prozessparameter. .....	118
Tabelle 7-4: Stoffdaten für das Extrakt (pro Kilogramm Rapskörner) ....	120
Tabelle 8-1: Wechselwirkungen zwischen Aufschlussart und Produktausbeute. ....	123

## Verzeichnis der definierten Symbole, Einheiten und Abkürzungen

### Symbolverzeichnis

a	halbe Dicke der Tonplatte	mm
a	volumenspezifische Grenzfläche	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
c	Konzentration	g l <sup>-1</sup>
d	Durchmesser	mm
D	Siebdurchgang	g g <sup>-1</sup>
d'	Äquivalentsdurchmesser RRSB, D=63 %)	mm
deltaT	Gefrierpunktserniedrigung	K
i	Verhältnis von Flüssig-/Trägerphase	-
KF	reines Kernfleisch	g g <sup>-1</sup>
l	Länge	mm
LAL	Lysinoalanin	-
m	Masse	g
M	technisches Mehl	g g <sup>-1</sup>
Myro-U	Mryosinaseaktivität	μ Mol (g min) <sup>-1</sup>
n	Gleichmäßigkeitsziffer	-
N	Stickstoffmassenanteil in Probe	g g <sup>-1</sup>
NT	Anzahl der Tellereinsätze	-
Ölanteil	Massenanteil Öl	g g <sup>-1</sup>
p	Druck	bar
P	mechanische Leistung	W
PDI	Proteindispersionsindex	%
p <sub>osmo</sub>	osmotische Druck	Mol kg <sup>-1</sup>
R	allgemeine Gaskonstante	J (Mol K) <sup>-1</sup>
R	Partikelradius	mm
r	Regressionskoeffizient	-
Re	Reynoldszahl	-
S	reine Schalen	g g <sup>-1</sup>
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
TMK	Trockenmassekonzentration	g 100 g <sup>-1</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom (im Hochdruckhomogenisator)	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
X	Konzentration im reinen Extraktionsmittel	g g <sup>-1</sup>
x	Konzentration	g/g
Y	Beladung (Extraktiv/Träger)	g g <sup>-1</sup>
Z	Zellaufschlussgrad	%

### Griechische Formelzeichen

α(n)	Konzentrationsverhältnis Extrakt-/Feststoffphase	-
α	Kontraktionsziffer für turbulente Strömungen	-
β	Anzahl der Zelllagen im Modell Rapskorn	-
Δ	Differenz	-
ε	spezifische Leistung	W/kg
ν	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
π	die Zahl Pi =3,1416	-
ρ	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
θ	Winkel im Tellerpaket des Separators	°
τ	Schubspannung	N m <sup>-2</sup>
ω	Winkelgeschwindigkeit	1/s

## Einheiten

°C	Grad Celsius = T [K] - 273,16 [K]
T:	thermodynamische Temperatur
l	Liter [ $10^{-3} \text{ m}^3$ ]
bar	Bar [ $10^5 \text{ Pa}$ ]
g	Erdbeschleunigung [9,81 $\text{m}\times\text{s}^{-2}$ ]

Alle übrigen verwendeten Einheiten entsprechen dem Système International d'Unit s.

## Indices

a	"�u�erer" Radius
D	Wirbeldurchmesser der turbulenten Strömung
HDH	Hochdruckhomogenisator
diss	dissipierter Energieanteil
gl	gleichwertiger Durchmesser
Ex	Extraktphase
ges	gesamtes Rapsöl im feinen Rapsmehl in Gleichung G3, Seite A7
grenz	Grenzdurchmesser der kontinuierlichen O/W-Trennung
i	"innerer" Radius
konti	kontinuierliche Phase der O/W-Emulsion
max	Maximalwert
mech	mechanische Rührerleistung
n	Ende
Öl	Rapsöl in Gleichung G3, Seite A7
OG	mittlerer Anteil geöffneter Zellen
OV	mittlerer Anteil nicht geöffneter Zellen
P	Partikel
Pr	Proteinanteil
Raps	Rohstoff, feines Rapsmehl
r	Ringspalt in HDH Düse
susp	Schälrapsmehl-Wasser- Suspension
t	Radius der Trennzone im Tellerpaket des Separators
UT	Ultra Turrax
W	Einwaage Wasser
t=0	Zeitpunkt der Zugabe von Rohstoff und Enzym
0	Konzentrationsindex zum Zeitpunkt der Rapsmehlzugabe
1	Konzentrationsindex zum Zeitpunkt 10 Minuten
32	Sauterdurchmesser (Volumen/Fläche)
50	mittlerer Durchmesser (Masse)

## Begriffe

00-Sorten	Rapssorten auf Basis von 0-Sorten mit weniger 25 Mikromol Glucosinolaten
0-Sorten	Rapssorten mit weniger als 5 % Erucasäure im Fetts�urenmuster
AAOC	American Association of Chemistry
AOCS	American Association of Oil Chemistry Society
CCA	Coulter Counter Analytik
DTTK	Desolventieren, Toasten, Trocknen und Kühlen
Dunkles Sediment	grobe und unlösliche Reststoffe (Restschalen)
E	Enzym
ES	Enzym-Substrat Komplex während der Enzymreaktion
Emulsionsphase	O/W-Emulsion
Extrakt	lösliche und extrahierbare Bestandteile als flüssige Phase
FDS-DTTK	Flash-Desolventiersystem-DTTK
FDS-RES	ent�ltes Rapsmehl (Extraktionsschrot), desolventiert mit flash-Desolventierapparaten
G	Trägerphase (trockener Feststoff)

HDH	Hochdruckhomogenisator
Helles Sediment	feine und unlösliche Feststoffe (Kernmaterial)
IEP	Isoelektrischer Punkt von Proteinpräparaten
Keimblattmehl	Keimblätter der Rapskörner
Keimwurzelmehl	Keimwurzeln der Rapskörner
L	Flüssige Phase
Ne	Newton-Zahl
Ölphase	freie Ölphase
Rapsmehl	in Walzenmühle gemahlene Rapskörner
Rapssaat	Saatgut der Varietät Lirabon, Rohstoff
Re	Reynolds-Zahl
RES	Rapsextraktionsschrot
RPC	Rapsproteinkonzentrat
RPI	Rapsproteinisolat
RZV	Randzonenvolumen im Modell Rapskorn
Rapsmehl	gemahlene Rapskörner mit reduziertem Schalenanteil, $d < 600 \mu\text{m}$
S	Substrat für die Enzymreaktion
TM	Trockenmasse
TM	Trockenmasse g/100g
UT	Rotor-Stator Zellaufschlussgerät (Ultra Turrax)
Vspalt	Volumen der Ringdüse im HDH
wässrige Phase	Phase mit löslichen Bestandteile (Protein, Zucker, Asche)

## 1 Einleitung und Problemstellung

Im Wirtschaftszeitraum 1999/2000 wurden aus 300 Mio t Ölsaaten 105 Mio t verzehrfähige Öle und 190 Mio t Schrote erzeugt. Tabelle 1-1 zeigt für die wichtigsten verzehrfähigen Ölsaaten in der Reihenfolge der Erntemenge die relative Erntemengenentwicklung und ihre Öl- sowie Proteinanteile in der Trockenmasse (TM).

Tabelle 1-1: Erntemengen und Zusammensetzung der TM von verzehrfähigen Ölsaaten nach FAO [Gaßmann 1984, Oil World 1999]

Ölsaart	Erntemenge 99/00 10 <sup>6</sup> [t]	Änderung bezogen auf 1980/81 [%]	mittlerer Ölgehalt [%]	mittlerer Proteingehalt (N x 6,25) [%]
Sesam	2,7	+35	48	20
Leinsaat	2,8	+20	39	24
Kokosnuß	5,4	+45	66	8
Ölpalme	5,9	+42	55	7,5
Erdnuß, geschält	22	+11	46	32
Sonnenblumensaat	26	+14	35	17
Baumwollsaat	34	+13	22	30
Raps (00-Raps)	40	+225	38	20
Soja	160	+83	18	40

Die Sojabohne ist auf Basis der Erntemenge von 160 Mio t die wichtigste Proteinsaart der Welt. Ein kleinerer, jedoch stetig wachsender Anteil von ca. 1 % des Sojaproteins wird als Lebensmittel oder als funktionelle Komponente in Lebensmitteln genutzt.

Durch die züchterische Entwicklung von erucasäure- und glucosinolatarmen 00-Rapssorten nahm die Rapsmenge in den vergangenen 20 Jahren um das 2,25-fache auf 40 Mio t/a zu.

In Deutschland wurden ca. 3,9 Mio t Raps, 3,9 Mio t Soja und weitere 0,5 Mio t Sonnenblumensaat in Ölmühlen verarbeitet [Oil World 1999]. Von dem Öl wurden 100.000 t Rapsöl zu Methylester modifiziert und als Dieselsubstitut abgesetzt (Kliem 1997). Die chemische Industrie setzte ca. 130.000 t pflanzliche Öle mit definierten Fettsäuremustern, z.B. Sonnenblumenöl mit mehr als 82% Ölsäure, für die Gewinnung von z.B. Tensiden und Weichmachern ein (Hauck 1995, Fochem 1996).

Für die Gewinnung von pflanzlichen Ölen werden die ölhaltigen Saaten in Press- und Extraktionsverfahren entölt. Im Fall der Rapsentölung fällt ein Schrot (Rapsextraktionsschrot (RES)) mit einem Proteingehalt von ca. 40% an [Lennerts 1984]. Die Verfahren zur Saatextraktion, insbesondere die Hexandesolventierung, denaturieren die Proteine im Schrot und führen so zur Reduktion der verfügbaren essentiellen Aminosäuren (z.B. Lysin) und zur Abspaltung von antinutritiven bzw. toxischen Substanzen aus den Glucosinolaten.

Die heutigen RES-Qualitäten sind am Markt nur begrenzt absetzbar, da sie Antinutritiva z.B. ca. 20 µmol Glucosinolate pro Gramm enthalten. Eine Verbesserung der Erlössituation beim RES ist wünschenswert. Möglich wird sie, wenn es gelingt, die Proteine nach der Entölung aus den Schroten technisch zu gewinnen und als funktionelle Proteinpräparate in Lebensmitteln einzusetzen. Die Anwendung des Standes der Technik der Proteinisolierungsverfahrens aus entölten Sojabohnen führt bei Raps nur bedingt zum Ziel, da die Verfahren nur geringe Ausbeuten erreichen und die Produkte in der Qualität nicht den geforderten Eigenschaften (Farbe, Funktionalität u.a.) entsprechen.

Die simultane Öl- und Proteingewinnung mit Wasser ist ein historisches Verfahrenskonzept, mit dem das Öl durch Kochen und Dekantieren gewonnen wurde noch bevor Pressverfahren bekannt waren [Schuster 1992]. Die Extraktion von Raps mit Wasser ist in der Lage, die ungewünschten Substanzen (Rohfasern) und antinutritiven Glucosinolate zu separieren. Bei der simultanen Öl- und Proteingewinnung wird außerdem auf den Einsatz von Hexan verzichtet.

Die simultanen Extraktionsverfahren für Rapsöl, Rapsprotein und Glucosinolate sind auf ihre

Wirtschaftlichkeit hin untersucht worden. Es wird berichtet, dass man bislang nicht die notwendige Ölausbeute erreicht hat, um einen wettbewerbsfähigen Deckungsbeitrag zu erwirtschaften. Die Ölausbeute beschriebener Verfahrenskonzepte hängt offenbar stark von der speziellen Saat ab; allgemein wird für Raps mit 52 bis 60 % eine vergleichsweise geringe Ölausbeute angegeben. Auch der Einsatz zellwand-lysierender Enzyme hat die Wirtschaftlichkeit nicht verbessert, obwohl sich damit die Ölausbeute auf ca. 80 % steigern lässt. Dies liegt an den Kosten für die Enzyme, welche mit ca. 70 DM pro Tonne behandelter Saat angegeben werden.

Die verfahrenstechnische Umsetzung der simultanen Öl- und Proteingewinnung mit Wasser als Lösemittel stellt jedoch ein technisch interessantes und umweltfreundliches Konzept dar, mit dem prinzipiell neue Produktqualitäten erzeugt und mit dem die Hexanextraktion und damit die thermische Desolventierung vermieden werden kann. Für die Weiterentwicklung der simultanen Öl- und Proteinextraktion für Raps spricht das große Potential der Wertsteigerung aufgrund der Reduktion von ungewünschten Substanzen und des Erhalts nativer Strukturen in den Endprodukten des Verfahrens. Der Einsatz von Wasser als Extraktionsmittel und die geringe chemische und thermische Belastung sind insbesondere die Grundlage zur Gewinnung neuer, hochwertiger Proteinpräparate aus Raps.

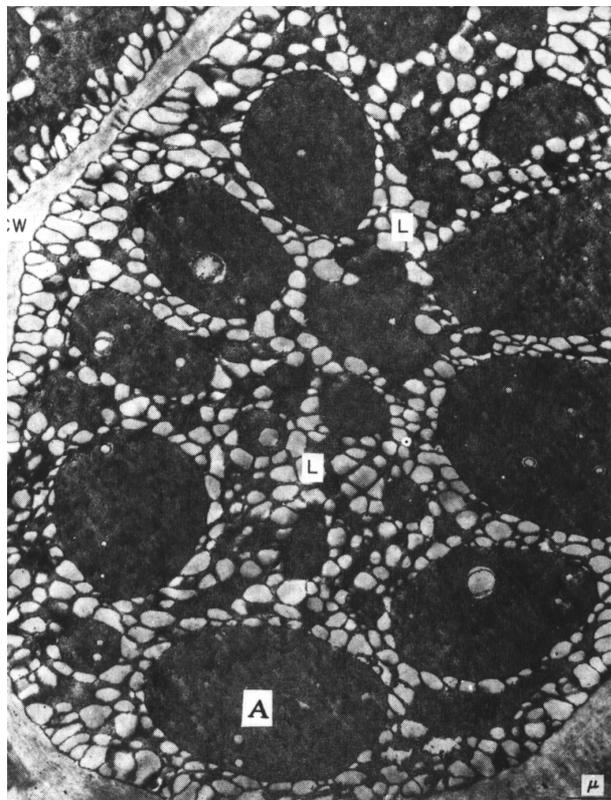
Als wirtschaftliche Randbedingung eines entsprechenden Verfahrens muss allerdings gefordert werden, dass die Ölausbeute mindestens so groß wie bei den bekannten mechanischen Pressverfahren sein wird.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Morphologie und chemische Zusammensetzung von Rapssaat

Raps zählt auf Grund seines hohen Ölgehalts zu den Weichsaaten. Im Vergleich zu Cerealien ist Rapssaat nahezu frei von Endospermgewebe, die Nährstoffe werden strukturiert in den Zellen gespeichert. Diese Morphologie der Nährstoffspeicherung setzt im Vergleich zu Getreidearten besondere Zellaufschlußverfahren voraus, um die Speicherstoffe (Öl, Protein, u. a) zu gewinnen. Für die extraktive Trennung von Öl und Proteinen mit Wasser sind die amphiphilen Eigenschaften der Proteine und der polaren Lipide sowie deren Löslichkeit, Emulgier- und Ölbindeigenschaften von Bedeutung.

Das Rapskorn besteht aus einer dünnen Schale und dem nährstoffreichen Kern. Bild 2-1 zeigt in 6000-facher Vergrößerung die Zellstruktur im Kern der Saat. Zwischen den zahlreichen, ca. 1 µm großen Oleosomen (L) liegen die wesentlich größeren proteinreichen Aleuronkörner (A), in denen wiederum zahlreiche Phytinkörner erkennbar sind.



Elektronenmikroskopie der Ölsaats Raps (A=Aleurone)

Bild 2-1: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Rapskernzelle (*Brassica campestris*) [Hofsten 1974]

Die Größe der Zellen in den Saatkörnern beträgt ca. 30 x 20 x 20 µm. Das Innere der Zellen wird von den Zellwänden (CW) umgeben, denen die Makrofibrillen aus Cellulose eine feste Struktur geben. Pektine und Hemicellulosen verbinden die Makrofibrillen zu einer festen und in Wasser quellbaren Struktur [Yiu 1983]. Die Zellwände der Keimwurzelzellen sind 0,5 µm dick, bei den Keimblattzellen werden Dicken von 3 µm erreicht.

In Tabelle 2-1 wird die chemische Zusammensetzung der reifen luftgetrockneten Rapskörner und der Massenanteil an Schalen und Keimling dargestellt.

Tabelle 2-1: Aufbau und mittlere chemische Zusammensetzung von 00-Rapskörnern [RFF 1986]

Schalen	12 bis 16 %
Keimling	84 bis 88 %
Öl, davon polare Lipide (Phospholipide)	38 bis 45 % ca. 1 %
Rohprotein (N x 6,25), davon Albumine davon Globuline davon Oleosin [Murphy 1993]	20 bis 22 % ca. 40 % ca. 40 % ca. 10 %
lösliche Kohlenhydrate	5 bis 6 %
unlösliche Kohlenhydrate (Ballaststoffe)	12 bis 15 %
Phytinsäure	3 bis 4 %
Glucosinolate	0,03 % (max. 20 µMol/g Schrot)
phenolische Verbindung (Sinapin u.a.)	0,5 bis 2 %
Wasser	9 bis 12 %

Die Hauptinhaltsstoffe der Rapssaat sind 38 bis 45 % Öl und 20 bis 22 % Protein. Der Gehalt an polaren Lipiden (Phospholipide) im Öl beträgt ca. 1 % und ist im reifen Korn, bezogen auf den Gesamtfettgehalt, ohne Bedeutung. Hauptenergiespeicher der reifen Körner ist eindeutig das Öl. Je nach Pflanzenart wird das Öl in Oleosomen mit mittleren Durchmessern von 0,63 bis 2,0 µm gespeichert [Menge 1988], wobei spezielle Proteine und Phospholipide in vivo die Membran der Oleosome bilden [Yatsu 1972]. Die Zusammensetzung und Größe der Oleosome ist vom Reifegrad der Saat und von der Art der Pflanze abhängig. Tabelle 2-2 zeigt für Raps, Baumwolle, Lein und Sesam sowie für Erdnuss und Maiskeime die chemische Zusammensetzung und den in vitro-Durchmesser isolierter Oleosome.

Tabelle 2-2: Mittlerer Durchmesser [µm] und chemische Zusammensetzung isolierter Oleosome (Gew %) [Huang 1993]

	<b>Raps</b>	<b>Baumwolle</b>	<b>Lein</b>	<b>Mais</b>	<b>Erdnuss</b>	<b>Sesam</b>
Durchmesser [µm]	0,65	0,97	1,34	1,45	1,95	2,00
Neutralfettanteil [%]	94,2	97,0	97,6	97,6	98,2	97,4
Proteinanteil [%]	3,5	1,7	1,3	1,4	0,9	0,6
Phospholipidanteil [%]	2,0	1,2	0,9	0,9	0,8	0,6

Oleosome bestehen zu 94 bis 98 % aus Neutralfetten. Tabelle 2-2 zeigt, dass der Oleosomdurchmesser von der Pflanzenspezies abhängt, wobei augenscheinlich große Oleosome in großen Saatkörnern bzw. Nüssen vorliegen. Sesam stellt dabei eine Ausnahme dar. Deutlich wird auch, dass der Proteingehalt mit steigendem Oleosomdurchmesser kleiner wird. Raps-oleosome sind mit 3,5 % Protein besonders reich an Membranprotein, so dass für Raps im Zuge der Verfahrensentwicklung zur simultanen Öl- und Proteinextraktion die Gewinnung von Membranprotein berücksichtigt werden sollte.

Das Membranprotein der Oleosome hat für alle Ölsaaten ein einheitliches Molekulargewicht von ca. 20 kDa [Murphy 1993]. Der theoretische isoelektrische Punkt (IEP) liegt bei pH 6,2 [Huang 1993]. Die polaren Anteile des Proteins ermöglichen hydrophile Wechselwirkungen mit dem Cytoplasma und den Zellwänden [Wanner 1981], aber auch die Bildung von Oleosomenagglomeraten wird beschrieben [Hofsten 1974]. Als Mechanismus sind elektrostatische Wechselwirkungen von basischen Amino-gruppen des Oleosins mit dem sauren Phosphatidylinosit, Phosphatidylserin und den freien Fettsäuren zu sehen [Pardun 1988]. Das Oleosin ist in wässrigen Medien, soweit bekannt, erst durch Zugabe von ionischen Detergentien löslich.

Bei den üblichen Verfahren der Ölsaatenproteinisolierung werden die Speicherproteine der Saaten gewonnen. Bei Rapssaat binden die Speicherproteine etwa 90 % des Stickstoffanteils der Saat [Eklund

1971]. Zur Ermittlung des Rohproteinanteils der Saat wird der Stickstoffgehalt mit einem Faktor, der aus der Aminosäurezusammensetzung ermittelt wird, multipliziert. Üblicherweise findet bei allen Ölsaaten und insbesondere bei Sojaprotein der Faktor 6,25 Anwendung, obwohl der reale Stickstoff-Faktor für Raps 5,7 beträgt [Schwenke 1973, 1990].

Die hochmolekularen 12 S-Proteine (Globuline) werden in den Aleuronkörnern (A) gespeichert [Simpson 1989]. Die Globuline stellen etwa 40 % der Speicherproteine dar. Die 12 S-Proteine stellen eine hexamere (AB)<sub>6</sub> Struktur dar, die je nach pH-Wert und Ionenstärke in Tri- und Dimere dissoziiert und assoziiert. Das Molekulargewicht der hexameren Grundstruktur beträgt 360 kDa [Schwenke 1983]. Bei Raps bestehen ca. 40 % der Speicherproteine aus 2 S-Albuminen. Das Molekulargewicht der 2 S-Albumine liegt zwischen 12 und 14 kDa, wobei sie im Vergleich zu Soja reich an essentiellen Aminosäuren sind [Schwenke 1973]. Zu den 2 S-Albuminen zählen die endogenen Enzymaktivitäten der Saat, von denen im ruhenden Samen nur die Myrosinase eine hohe Aktivität zeigt [Sandmann 1988].

Die Myrosinase liegt in der nativen Saat räumlich getrennt von den Glucosinolaten (Substrat) vor. Von Natur aus dienen die Glucosinolate der Pflanze als Schutz gegen Verbiss [Lüthy 1984]. Die Glucosinolate und die Myrosinase kommen z.B. beim Zerkleinern der Saat im Zuge der Verarbeitung in Kontakt und die Schutzreaktion der Saat (Hydrolyse der Glucosinolate zu Senfölen und Aglukonen) setzt ein. Die gebildeten Senföle sind in Wasserdampf flüchtig und verursachen bei der Rapsverarbeitung einen typischen scharfen Geruch. Insgesamt sind über 80 Glucosinolate bekannt, wobei zwischen den Alkenyl- und den Indolglucosinolaten unterschieden wird [RFF 1986]. Das chemisch labile Glucobrassicin aus der Gruppe der Indolglucosinolate wird unter den Bedingungen der Saatkonditionierung und Hexandesolventierung zerstört und bildet mit Proteinen und Rohfasern dunkle Farbkomplexe aus [Sørensen 2000].

Substanzen mit antioxidativer Wirkung sind die phenolischen Verbindungen (z.B. Sinapin, Cholinester), die bei Oxidation und bei Wasserdampfkontakt mit den Proteinen ebenfalls zu dunklen, braun-grünen Farbkomplexen reagieren. Die Phytinsäure hat in der Saat einen Anteil von 3 bis 4 % und bildet mit den Proteinen über ionische oder auch hydrophile Bindungen irreversible wasserunlösliche Komplexe. Dadurch wird die Funktionalität der Proteinpräparate (z.B. Wiederlöslichkeit nach Fällung) eindeutig ungünstig beeinflusst [Schwenke 1988].

## 2.2 Funktionelle Eigenschaften von Saatenproteinen

Die Anwendung pflanzlicher Proteine in der Lebensmittelindustrie beruht in vielfältiger Weise auf deren ernährungsphysiologischen, sensorischen und technisch-funktionellen Eigenschaften. Zur Erzielung spezieller technisch-funktioneller Eigenschaften werden Proteine für die Lebensmittelindustrie auch physikalisch oder enzymatisch modifiziert. Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über Proteinanwendungen in Lebensmitteln.

Tabelle 2-3: Funktionen und Anwendungen von Proteinen in Lebensmitteln [Lasztity 1989]

Eigenschaften	Anwendungen	Produkte
Löslichkeit	ernährungsphysiologisch erwünscht	Getränke
Wasserabsorption	Wasserbindung	Fleisch, Fleischprodukte, Backwaren
Viskosität	Fließeigenschaften einstellen	Suppen, Soßen, Dressings
Gelbildung	Bildung eines formfesten wasserreichen Lebensmittels	Fleisch, Quark, Käse, Backwaren
Kohäsion, Adhäsion	Protein als Bindemittel für andere Rezepturbestandteile	Fleischprodukte, Backwaren
Hydrophobe Bindung und S-S Bindung	„Weichmacher“, elastische Eigenschaften, Mundgefühl	Fleischwaren, Backwaren
Grenzflächenaktivität, amphotere Eigenschaften, Filmbildung	Bildung und Stabilisieren von Lebensmittel-Emulsionen, Bindung freier Fettphasen, Schaumbildung/-Stabilisierung	Cremes, Dressings, Mayonnaise, Babynahrung, Kaffeeweisser, Toppings, Fleischprodukte, Desserts

Die funktionellen Eigenschaften der Proteine beruhen ganz wesentlich auf den Wechselwirkungen

polarer basischer und saurer Seitengruppen am Molekül mit Wasser und darin gelösten Substanzen. Die Löslichkeit eines Proteins in Wasser stellt für eine ganze Reihe funktioneller Eigenschaften eine Grundvoraussetzung dar. Bild 2-2 zeigt am Beispiel der Rapsorte *B.napus Tower* den Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur auf die Löslichkeit von Rapsproteinen. Die minimale Proteinstickstoff-Löslichkeit liegt je nach Temperatur für die Sorte Tower zwischen 14 und 30 %, wobei mit steigender Temperatur das relative Minimum von pH 4,2 nach pH 7,2 verschoben wird.

An der Löslichkeitskurve von Rapsprotein fällt auf, dass das Löslichkeitsminimum der Gesamtproteine nicht am IEP einer einzelnen Fraktion liegt. Tatsächlich wird nur bei 55 °C das Löslichkeitsminimum am IEP der Globuline gefunden. Hinzu kommt, dass Wechselwirkungen zwischen Proteinen und anionischen Elektrolyten (Phytinsäuren) die Löslichkeit von Globulinen und Albuminen reduzieren.

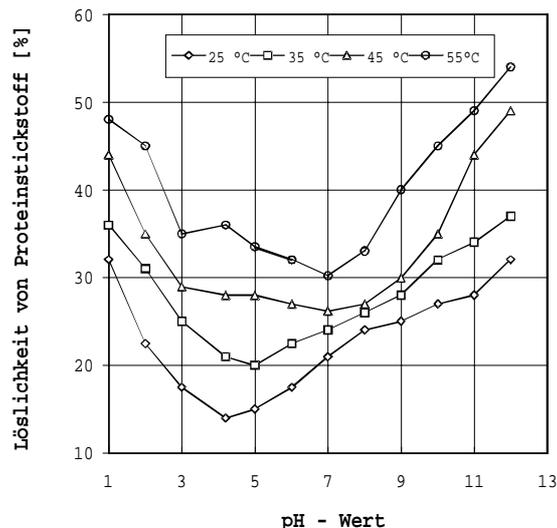


Bild 2-2: Löslichkeit von Proteinstickstoff in Wasser als Funktion von pH -Wert und Temperatur *B. napus Tower* [Radwan 1976]

Native Globuline haben als neutrale Proteine einen IEP bei pH 6 bis 7 und sind in Wasser oberhalb pH 7 zunehmend löslich. Globuline sind zwischen pH 4 und 6 fällbar. Die Präzipitate können mit polyanionischen Phytinsäuren, oxidierten phenolischen Substanzen und mit Albuminen z.T. irreversible Komplexe bilden, die die Wiederlöslichkeit bei pH 7 auf 30 bis 40 % herabsetzt [Schwenke 1988]. Die 2 S-Albumine sind gut wasserlöslich und nicht mit Säure fällbar, ihr IEP liegt oberhalb pH 10 [Schwenke 1973].

Die Löslichkeit der Globuline wird durch die Faltung der Proteinkette beeinflusst. Erfolgt eine physikalische Modifikation durch pH-Shift und/oder durch thermische Behandlung oberhalb der Denaturierungstemperatur, ändert sich die Struktur und Ladungsverteilung an der Moleküloberfläche. Wenn dabei unpolare Aminosäurereste an die Grenzfläche zum Lösemittel gelangen, sinkt die Löslichkeit signifikant. Bestimmte physikalische Modifikationen der Struktur, z.B. rein pH-Wert-induzierte, sind häufig reversibel, dagegen führen thermische Denaturierungen in der Regel zu irreversiblen Struktur- und Eigenschaftsänderungen.

Im folgenden wird das Ölbindevermögen von globulären Proteinen und der Einfluss der Strukturänderung durch thermische Denaturierung exemplarisch erläutert. Bild 2-3 zeigt die Ölabsorption als Funktion des pH-Werts für gefälltes Soja- und Kokosnussprotein, wobei die Ölbindung von denaturierten Proteinen im Vergleich zu nativen Proteinen dargestellt wird.

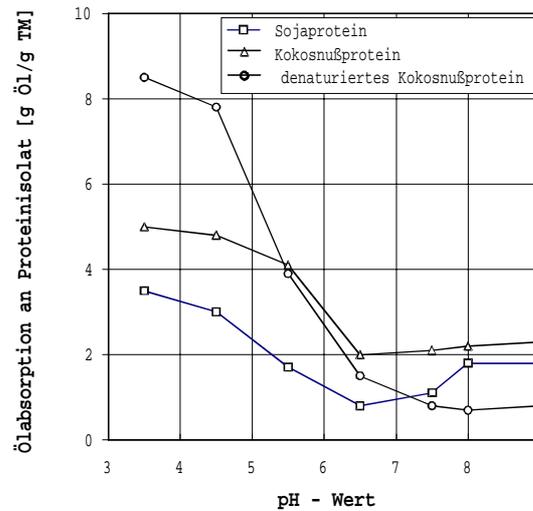


Bild 2-3: Ölabsorption gefällter Soja- und Kokosnussproteine als Funktion des pH-Werts und (für Kokosnußprotein) der Proteindenaturierung [Hagenmaier 1973]

Mit sinkendem pH-Wert steigt die Ölbindung an, insbesondere bewirkt eine thermische Denaturierung eine Verstärkung der Ölabsorption um den Faktor 2, wenn der pH-Wert unterhalb des IEP liegt.

Schlussfolgerung: Die Proteindenaturierung beeinflusst je nach pH-Wert einer wässrigen Extraktion die Ölausbeute im Prozess. In nativen Saaten liegt der pH-Wert üblicherweise zwischen 6 und 7, so dass die nativen und die denaturierten Proteine über ein minimales Ölbindevermögen verfügen.

### 2.3 Öl- und Proteingewinnung aus Ölsaaten

Im Kapitel 2.3 wird der Stand der Technik und des Wissens zur Öl- und Proteingewinnung am Beispiel der Sojabohne und der Rapssaat beschrieben. Je nach Ölanteil und gewünschter Schrotqualität kommen nach dem heutigen Stand der Technik im wesentlichen drei Entölungsverfahren zum Einsatz [Bernardi 1985]:

- Vor- und Fertigpressverfahren,
- Vorpressen und Hexanextraktion und
- Direktextraktion mit Hexan.

Ölarne Hartsaaten, wie Sojabohnen, werden durch eine Direktextraktion mit Hexan entölt. Das Hexan perkoliert dabei im Gegenstrom durch eine Schüttung aus flockierten Bohnen. Raps und andere öltreiche Weichsaaten werden aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt in kombinierten Press- und Extraktionsverfahren verarbeitet, wobei durch Vorpressen ein Restölgehalt der Expeller von etwa 20 % erreicht wird. Expeller werden wie Hartsaaten mit Hexan extrahiert. Die Hexanextraktion erzeugt gasförmige Emissionen von 150 bis 1000 mg Hexan/Nm<sup>3</sup> und Hexangehalte im Extraktionsschrot (RES) von max. 500 mg/kg. Hinzu kommt eine latente Explosionsgefahr durch den Umgang mit Hexan.

Ölmöhlen mit Kapazitäten bis zu 300 t Saat/Tag setzen Vor- und Fertigpressverfahren ein und gewinnen neben dem Öl einen Expeller. Der Restölanteil im gepressten Rapsexpeller liegt zwischen 5 und 12 % und variiert je nach Saateigenschaften und eingesetzter Anlagentechnik. Der höhere Ölgehalt der Expeller führt im Vergleich zu RES nicht zu höheren Preisen am Futtermittelmarkt.

#### 2.3.1 Ölgewinnung durch Pressen und Hexanextraktion

Der Extraktionsprozess besteht im Wesentlichen aus den im Bild 2-4 dargestellten Verfahrensstufen: Rohstoffkonditionierung, Extraktion, Miscelladestillation und Schrot-desolventierung. Zur Rohstoffkonditionierung werden Walzenstühle und Flockierwalzwerke eingesetzt. Diese Verfahren öffnen ca. 80 % der Zellen im Keimling der Körner [Singer 1980].

Die konditionierte, flockierte und (im Falle der Weichsaaten) vorgepressten Rapskörner werden mit Hexan im Gegenstrom extrahiert. Das Hexan perkoliert in Band- oder Karussellextraktoren im Gegenstrom durch die Flockenschüttung und erreicht am Austritt einen Ölgehalt von ca. 30 %. Die Ölaufnahme des Lösemittels muss auslegungstechnisch begrenzt werden, weil oberhalb von ca. 30 % durch das viskosere Fließverhalten der Miscella die Ölausbeute verringert werden würde. Mit dem Hexan werden Phospholipide und andere Inhaltsstoffe von der Miscella aufgenommen, die im Zuge der Ölraffination aus dem Öl separiert werden. Die Hexanextraktion erreicht je nach Rohstoff bis zu 99 % Ölausbeute.

Wie in Bild 2-5 dargestellt, stellen sich je nach Ölsaart bei gleicher Flockendicke und Extraktionszeit unterschiedliche Restölgehalte ein. Die Extraktion von Lein (oder Raps) erfordert beispielsweise im Vergleich zu Soja für den gleichen Restölanteil von 2 % etwa die zehnfache Zeit. Die Steigungen der Extraktionskurven in Bild 2-5 (halblogarithmische Darstellung) zeigen, dass die Stoffübergangskinetik nicht allein durch Diffusion erklärt werden kann (die Steigungen der Kurven werden mit zunehmender Zeit kleiner). Vielmehr beeinflusst die Saatmorphologie die Extraktionskinetik signifikant [Karnofsky 1949].

Der Resthexangehalt für verkehrsfähige Extraktionsschrote ist gesetzlich limitiert. Für RES beträgt die zulässige Resthexankonzentration 500 mg/kg. Sie liegt um 200 mg/kg höher als der Grenzwert für Sojaschrot. Das im Schrot gebundene Hexan verursacht etwa 50 % der Hexanbilanzverluste, die bei Ölmühlen heute noch 0,7 bis 3 kg Hexan/t Rohstoffverarbeitung betragen [VDI 1992].

Die Temperatur-Zeit-Belastung der hydrothermischen Desolventierung von Schroten bewirkt eine Denaturierung der Proteine und, wegen der vorstehend bereits beschriebenen Wechselwirkungen der Inhaltsstoffe, eine Dunkelfärbung der Schroten [Behlau 1990].

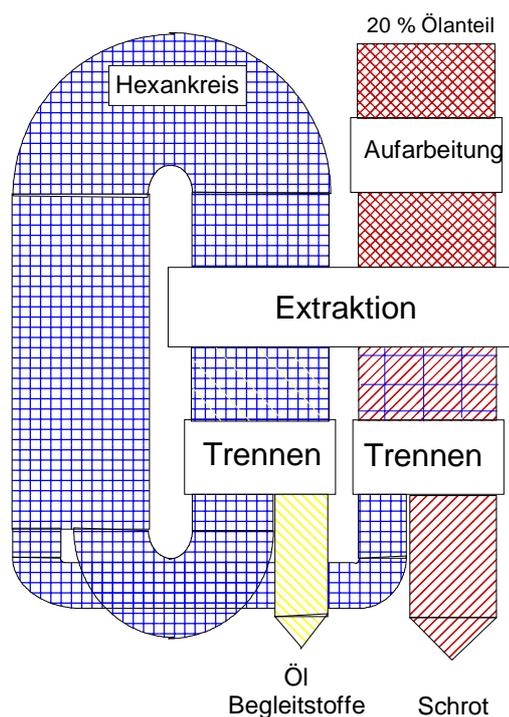


Bild 2-4: Schema des Extraktionsprozesses [DGF 1977]

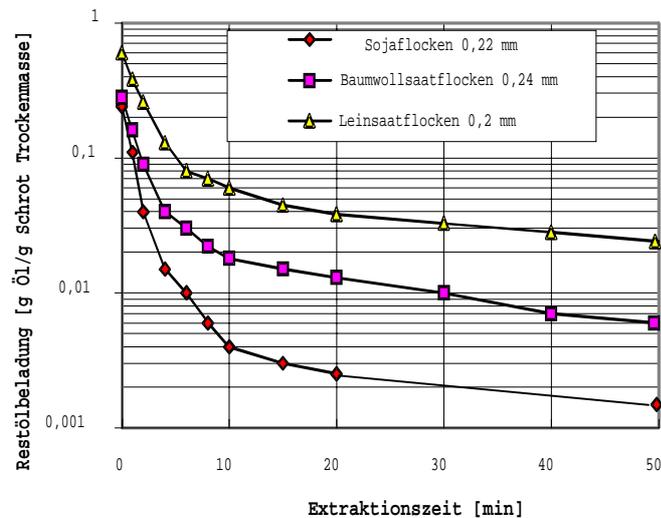


Bild 2-5: Perkolationsextraktion von Soja-, Baumwollsaat- und Leinsaatflocken mit Hexan: Restölgehalt der Flocken als Funktion der Extraktionszeit [Karnofsky 1949].

Bild 2-5 zeigt am Beispiel von Soja, Leinsaat und Baumwollsaat den zeitlichen Verlauf des Restölanteils bei einer Perkolationsextraktion von 0,2 bis 0,24 mm dicken Flocken mit Hexan.

Nach dem Stand des Wissens kann die Hexanemissionen einer Ölmühle durch Schälen der Rapssaat vor der Entölung gesenkt werden. Nachweisbare Mechanismen sind, neben der Reduktion der Schrotmasse durch die Schalenabtrennung um 15 bis 20 %, vor allem die Reduktion der Hexanbindung in den ölhaltigen dickwandigen Rapsschalen [Schneider 1991].

Zudem können die Restgehalte an Hexan beim Desolvenieren von Schälrapsschrot schneller reduziert werden. Als Summeneffekt ist eine Reduktion von ca. 50 % der Hexanemissionen zu verzeichnen [Wolff 1983].

Das Schälen bewirkt eine Verbesserung der Schrotqualität, weil unverdauliche Rohfaseranteile der Saat nicht ins Krafftutter gelangen [Rutkowski 1970]. Bei Raps, der in heutigen Verfahren mit Schalen entölt wird, würde die Schälung den Rohfaseranteil im RES um etwa 75 % auf 4 bis 5 % senken [Solulski 1981].

Die Summe aus Umwelt- und Qualitätsvorteilen der Rapschälung und -extraktion werden vom Nachteil einer 15 bis 20 %-igen Reduktion der RES-Massenausbeute wirtschaftlich überragt, so dass diese Maßnahme z.Zt. kommerziell nicht genutzt wird [Luck 1994].

Die proportionalen Kosten der Rapsverarbeitung entstehen im Wesentlichen durch den Personal- und den Energiebedarf. Die proportionalen Entölungskosten, die von der Verfahrensweise abhängen, liegen zwischen 60 und 100 DM pro t Rohware. Der Preis für RES beträgt ca. 220 DM/t und liegt unterhalb des Preises der Rohware von 350 bis 450 DM/t. Obwohl der Proteingehalt in RES nur etwa 10 % unter dem von Sojaschrot liegt, kostet RES nur etwa halb so viel wie Sojaschrot.

Der Energiebedarf der Rapsentölung in Vorpress- und Extraktionsverfahren beläuft sich, wenn vor der Extraktion durch Pressung ein Ölanteil von ca. 20 % eingestellt wird [Luck 1994], auf:

- Dampf 209 kWh/t
- Strom 97 kWh/t.

Unter der Annahme, dass die Stromkosten mit 0,15 DM/kWh und die Dampfkosten mit 0,075 DM/kWh veranschlagt werden, belaufen sich die Energiekosten auf ca. 30 DM/t Saatverarbeitung. Der Prozessenergiebedarf beträgt ca. 5 % des unteren Heizwertes der Saat (6617 kWh/t) und ist vergleichsweise gering [Schliephake 1995].

### 2.3.2 Proteingewinnung durch Extraktion aus entöhlten Saaten bei Soja

Weltweit stammen etwa 70 % der Ölsaatenproteine aus Soja (vgl. Tabelle 1-1). Da eine gute Rohstoffqualität die Ausbeute und Produktqualität signifikant beeinflusst, werden Sojabohnen der besten Qualität (Yellow No.1) zur Proteinisolierung verwendet [AOCS 1994].

Die Sojabohnen werden in der Regel vor der Entölung einer thermischen Konditionierung unterzogen. Wenn zusätzlich zum Öl Proteinisolate gewonnen werden sollen, muss auf die thermische Konditionierung verzichtet werden, da die thermische Denaturierung irreversibel zum Löslichkeitsverlust der Proteine führt.

Bild 2-6 zeigt die gängigen Technologien zur Verarbeitung von Sojabohnen zu Mehlen, Schrotten sowie zu Proteinisolaten und -konzentraten.

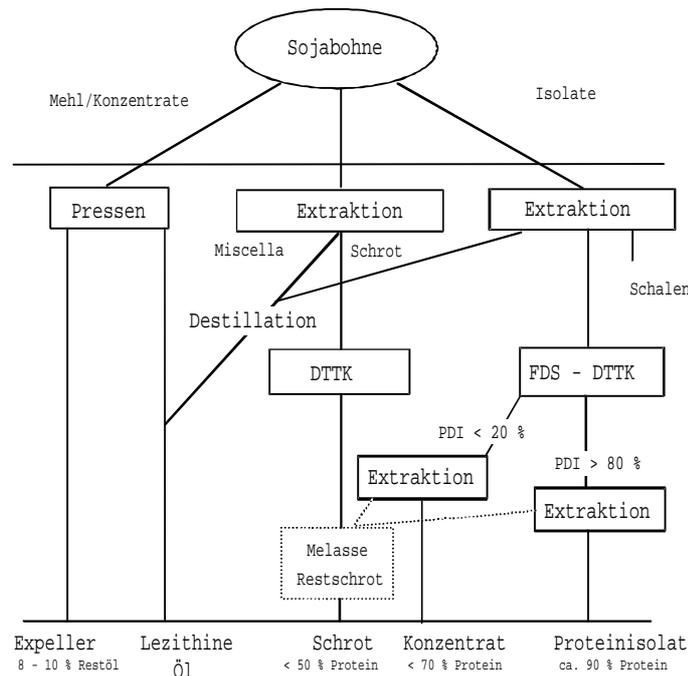


Bild 2-6: Verfahren und Produkte aus der Sojabohnenentölung, Proteinfaktor (N x 6,25)

Die Anwendung von Pressverfahren wird für Sojabohnen beschrieben, wenn die Infrastruktur den ganzjährigen Betrieb einer Ölmühle nicht zulässt. Für die Extraktion der Sojaproteine werden entöhlte Schrote verwendet. Mittels Flash-Desolventieranlagen (FDS-Apparate) werden die Schrote für kurze Zeit mit 240 °C Hexandampf erhitzt. Das flüssige Hexan im Schrot verdampft spontan. Der Grenzwert von 300 mg Resthexan/kg Schrot wird in einem nachgeschalteten DTTK-Apparat erreicht. Sojaschrote werden als "white flakes" bezeichnet, wenn der Proteinlöslichkeitsindex (PDI) über 80 % liegt und die Farbe hell ist [AOCS 1994].

Die Lösemittelrückgewinnung aus dem Schrot erfolgt thermisch mittels Wasserdampfstrippverfahren in einem DTTK-Apparat; sie unterscheidet sich nicht von der klassischen Öl- und RES-Gewinnung. Die Qualität der Proteinprodukte aus Ölsaaten wird anhand des Proteinanteils bestimmt. Es werden drei Produktgruppen unterschieden:

- Isolate mit mehr als 90 % Proteinanteil in TM (N x 6,25),
- Konzentrate mit mehr als 60 % Proteinanteil in TM (N x 6,25)
- Mehle unterhalb 60 % Proteinanteil in TM (N x 6,25).

Für die Herstellung von **Konzentraten** wird die Proteinlöslichkeit im FDS-DTTK gezielt auf  $PDI < 40\%$  reduziert (vgl. Bild 2-6). Die geringe Proteinlöslichkeit ist notwendig, weil so bei der Extraktion der stickstofffreien TM mit Wasser oder verdünntem Ethanol bevorzugt nur Kohlenhydrate extrahiert werden. Für die Gewinnung von **Isolaten** werden die Proteine im Alkalischen gelöst und aus den separierten Extrakten durch Ansäuern gewonnen. Auf Grund des Quellverhaltens der entölte Schrote in Wasser muss (im Vergleich zur Ölextraktion) mit großem Lösemittelanteil (z.B.  $s/l = 1:10$ ) extrahiert werden. Die Extraktion erfolgt in der Regel in Rührbehältern als Immersionsverfahren; die Fest-flüssig-Trennung wird mit kontinuierlichen Zentrifugen (Dekanter, Separator) erzielt. Die Fällung der Proteine erfolgt am isoelektrischen Punkt. Durch Waschen des gefällten Proteins kann seine Funktionalität gesteigert werden [Salunke 1992].

Bild 2-7 zeigt am Beispiel der Sojaverarbeitung die großtechnisch üblichen Massenausbeuten bei der Extraktion, bei der Fällung (für Proteinisolate) und bei der Gewinnung von Konzentraten aus entölte Sojabohnen. Für die Proteinisolierung und Gewinnung von Konzentraten werden die Schalen der Sojabohnen (ca. 7 Massen-%) separiert.

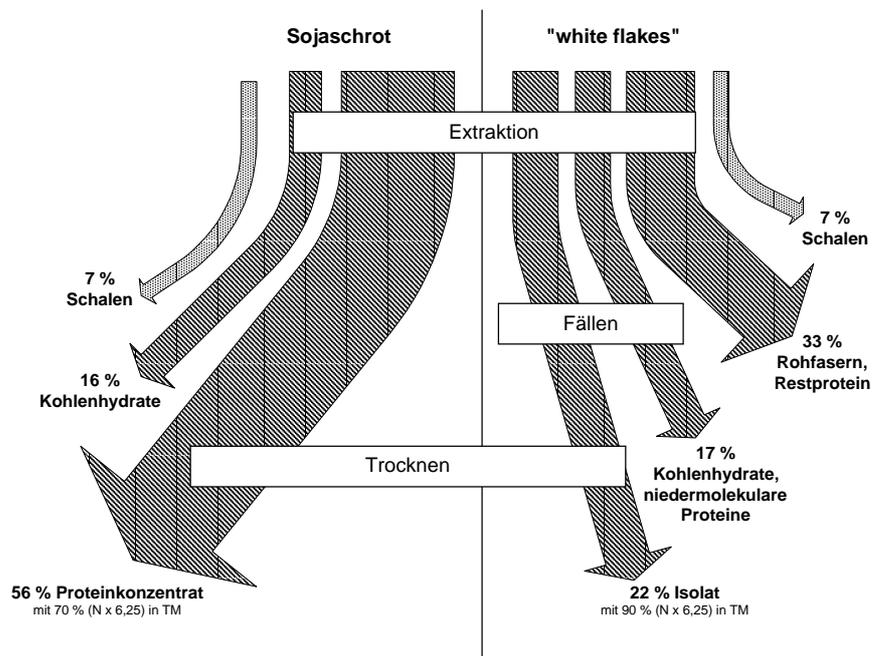


Bild 2-7: Prozessschema und Mengengerüst für die Proteinkonzentrat- und Isolatgewinnung (Input 79% ölfreie Trockensubstanz) [nach Karnofsky 1986 und Salunke 1992]

Funktionelle Proteinkonzentrate werden durch Extraktion mit Wasser gewonnen. Die Proteinausbeute bei Sojakonzentrat beträgt, bezogen auf den Rohstoff, etwa 90 %, wobei etwa 56 % der Rohware mit 70 % Proteingehalt gewonnen werden können.

Heutige Extraktions- und Fällungsverfahren gewinnen ca. 50 % der eingesetzten Proteine als Isolate. Die Isolate stellen 22 % der Rohstoffmasse bzw. 28 % der "white flakes"-Masse dar. Die Nebenprodukte werden in der vorgeschalteten Ölmühle dem Schrot zugemischt oder zu speziellen Ballaststoffpräparaten weiterverarbeitet. Somit erfolgt eine Gesamtverwertung der Rohware.

## 2.4 Proteingewinnung aus entölte Rapskörnern

Proteine aus Rapskörnern können prinzipiell analog zu Sojaproteinen als Mehl, Konzentrate oder Isolate in Lebensmitteln eingesetzt werden, wenn die ernährungsphysiologischen, sensorischen und technisch-funktionellen Anforderungen an deren Eigenschaften erfüllt und qualitätsgesichert darstellbar sind. Probleme bestehen für herkömmliches RES als Ausgangsprodukt in Bezug auf die geringe Proteinlöslichkeit, den Eigengeschmack, die dunkle Farbe (Reaktionsprodukte mit phenolischen Substanzen) und die unerwünschten Glucosinolate [Mieth 1983, Shahidi 1990].

### 2.4.1 Gewinnung detoxifizierter Rapsprotein-Konzentrate

Das RPC-Verfahren, dargestellt in Bild 2-8, stellt ein Beispiel aus der industriellen Anwendung von neuen Konzepten für die Gewinnung detoxifizierter Proteinkonzentrate aus Rapskörnern (0-Sorten) dar [Anjou 1979].

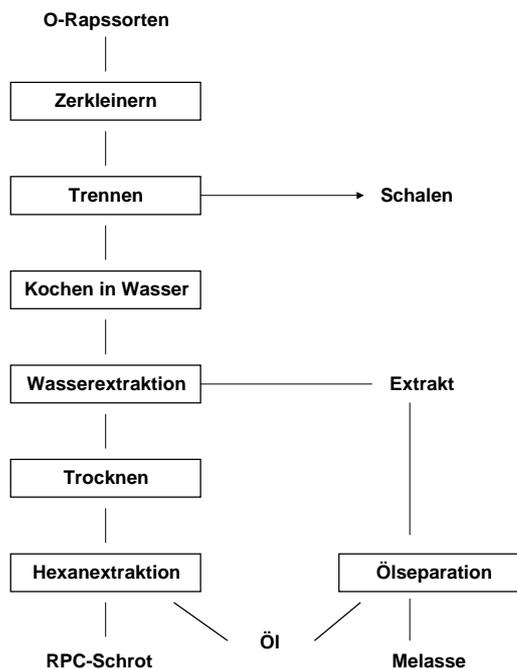


Bild 2-8: RPC-Verfahrensprinzip zur Gewinnung detoxifizierter Konzentrate aus 0-Rapssorten

Im RPC-Verfahren wird eine Vorextraktion der geschälten und gekochten Rapskörner mit Wasser und danach eine zusätzliche Extraktion des Raffinats mit Hexan durchgeführt. Die unerwünschten bzw. antinutritiven Substanzen werden durch die Vorextraktion mit Wasser auf ein für Lebensmittel tolerierbares Maß reduziert [Sørensen 1990, Kozłowska 1990, Thompson 1990]. Die Ölausbeute des RPC-Verfahrens beträgt etwa 85 % und liegt damit unterhalb der Ölausbeute der Standardverfahren. Zusätzliche proportionale Kosten entstehen durch das Trocknen der detoxifizierten Saat vor der Hexanextraktion. Die Rapsproteinkonzentrate enthalten maximal 60 % Rohprotein in TM [SEP 1991] und enthalten damit 10 % absolut weniger funktionelle Proteine als vergleichbar hergestellte Sojaproteinkonzentrate.

Da Wasser kein spezifisches Extraktionsmittel ist, werden in der Vorextraktion neben den löslichen Kohlenhydraten ein Teil des Öls und lösliche Proteine (im wesentlichen 2 S Albumine) extrahiert. Die Proteinverluste der Detoxifizierung sind bei Raps besonders hoch, da die 2 S Albumine auch bei sauren pH-Werten löslich sind [Jones 1979]. Die Proteinverluste können durch eine Vorextraktion mit 60 bis 70 %igem Ethanol reduziert werden [Jones 1979]. Allerdings verringert der Einsatz von Alkohol die Proteinlöslichkeit und weitere funktionelle Eigenschaften wie Emulgier- und Schaumbildevermögen von pflanzlichen Proteinen [Rubin 1985, Cheftel 1992].

Ein weiteres Problem des RPC-Verfahrens ist das Kochen der Rohware: Einerseits wird dadurch zwar

eine wirkungsvolle Enzyminaktivierung erreicht, andererseits entstehen jedoch denaturierungsbedingt erhebliche Funktionalitätsverluste beim Protein.

Daten zur Enzyminaktivierung sind ebenfalls aus der Literatur bekannt [Sørensen 1990]; Bild 2-9 zeigt die Myrosinaseaktivität von 00-Rapssorten als Funktion der Haltezeit für die konvektive Erhitzung mit Luft und für das Erhitzen in Wasser.

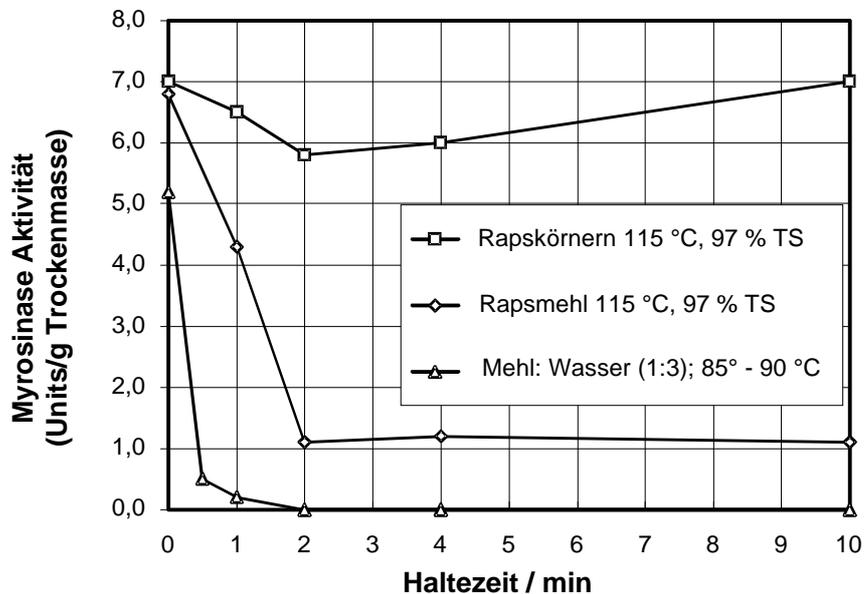


Bild 2-9: Aktivität der Myrosinase als Funktion der Zeitbelastung für drei technische Konzepte [Sørensen 1990]

Durch trockenes Erhitzen zerkleinerter bzw. intakter Rapskörner wird die Myrosinase nur unzureichend inaktiviert. Nach 10 min Haltezeit sind ca. 15 % Restaktivität vorhanden. Eine Behandlung mit heißem Wasser (85 bis 90 °C) führt dagegen nach kurzer Zeit (ca. 2 min) zur vollständigen Inaktivierung und ist zu bevorzugen, da dabei keine Glucosinolate zerstört werden.

Weitere Alternativen zur Inaktivierung der Myrosinase sind die Behandlung mit Wasserdampf und die durchdringende Erhitzung mit Mikrowellenenergie. Die Dampfaktivierung bei 121 °C / 3 bar führt zwar schnell zur vollständigen Inaktivierung der Myrosinase. Allerdings wurde eine intensive Dunkelfärbung des Öls festgestellt [Eapen 1968].

Die durchdringende Erhitzung mit Mikrowellenenergie (200 bis 400 kJ/kg) führte bei Rapssaat mit 7 bis 13 % Feuchte nach ca. 2 min zur vollständigen Inaktivierung der Myrosinase. Die Glucosinolate wurden dabei zu 90 % hydrolysiert, so dass die Schwefelkonzentration je nach Sorte (00-Raps) im Öl von ca. 6 auf 12 ppm anstieg [Maheshwari 1980].

Die traditionelle Dämpfung der Saat erhöht den Anteil der freien Fettsäuren von ca. 0,53 g/100 g Öl minimal auf durchschnittlich 0,58 g/100g Öl [Ponne 1996]. Bei der Inaktivierung von Lipase in Rapssamen mittels Mikrowellenenergie wurde ein stärkerer Anstieg der freien Fettsäuren auf 0,64 g/100 g festgestellt. Auf Basis von REM-Aufnahmen der Ölsaaten wird gefolgert, dass bei der Anwendung von Mikrowellenenergie während der Aufheizphase bereits nach 10 bis 20 s die Oleosomen platzen und damit ein größerer Anteil Öl für noch aktive Lipasen zur Spaltung verfügbar wird [Ponne 1996].

Neben der Myrosinase ist für die Proteingewinnung auch die Inaktivierung von Lipasen bedeutend. In Untersuchungen zur thermischen Inaktivierung von isolierter Lipase aus 00-Rapssorten wird die Aktivierungsenergie  $E_a = 150 \text{ kJ/mol}$  mitgeteilt [Ponne 1996]. Daraus folgt, dass die Inaktivierungskinetik mit steigender Temperatur nicht im gleichen Maß wie bei anderen Enzymen beschleunigt wird, somit also relativ hohe Temperaturen bzw. lange Zeiten für eine vollständige Inaktivierung erforderlich sind. Zusätzlich wird beschrieben, dass neben Lipase und Lipoxygenase auch eine hitzestabilere Iso-Lipase

vorliegen [Khalyfa 1990]. Nach 130 °C und 2 min werden noch 25 % Restaktivität festgestellt [Ponne 1996].

#### 2.4.2 Verfahrenskonzepte zur Gewinnung funktioneller Proteinisolate

Die Isolierung von funktionellen Proteinisolaten aus Raps ist grundsätzlich möglich, weil die vorgeschaltete Entölung und Desolventierung (FDS-DTTK) ohne thermische Belastung erfolgen kann. Auf Grund der Zusammensetzung der Rapssaat und der Proteine sind allerdings spezielle Prozessparameter notwendig, um Reinheit, Geschmack und Farbe von Rapsproteinen auf den Einsatz als Lebensmittel anzupassen [Behlau 1990].

Analog zur Sojaproteintechnologie können Rapsproteine alkalisch extrahiert und mit Säure gefällt werden. Danach müssen die Proteine extraktiv gereinigt werden, um einen Proteingehalt von 90 % zu erreichen und um die Farbe und Sensorik zu verbessern [Elstner 1982].

In Bild 2-10 werden die Fällung und die Ultrafiltration als konkurrierende Konzepte für die Separation der extrahierten Proteine dargestellt.

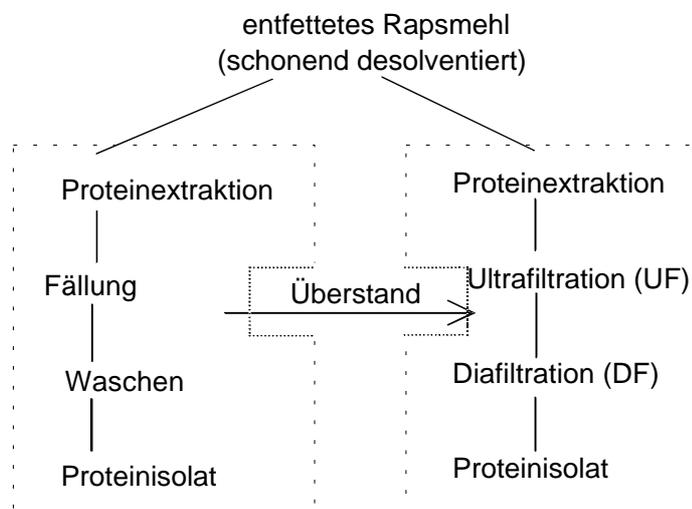


Bild 2-10: Übersicht zu den Verfahren für die Rapsproteinisolierung aus FDS-RES

Bei entölter Rapssaat beträgt die Rohproteinausbeute etwa 25 % der eingesetzten Proteinmasse, wenn zur Proteingewinnung die Prozessschritte der alkalische Extraktion und sauren Fällung, analog zu Soja angewandt werden. Im Vergleich zur Gewinnung von Sojaproteinen wird bei gleicher Verfahrensführung eine um 50 % geringere Proteinausbeute erzielt. Der hohe Anteil nichtfällbarer Albuminen von ca. 40 % (vgl. Kapitel 2.1) ist als Grund zu nennen. Zudem ist das gefällte und getrocknete Protein nur zu ca. 30 % wiederlöslich [Behlau 1990].

Es wurden zahlreiche Verfahrenskonzepte zur Gewinnung von Rapsprotein aus (FDS-)RES entwickelt, um Ausbeute, Funktionalität und Sensorik der Proteine zu verbessern. Die Ultrafiltration ermöglicht die Konzentrierung der Proteine im Retentat in Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Dabei werden die extrahierten Proteine ohne pH-Änderung gewonnen. So können gerade bei Raps die bei der Fällung auftretenden irreversiblen Protein-Protein-Wechselwirkungen vermieden und Proteinpräparate mit guter Wiederlöslichkeit gewonnen werden [Behlau 1990].

Ultrafiltrationsverfahren verlieren mit zunehmender Standzeit der Membranen an Filtrationsleistung (Flux). Auf der Membran findet eine Konzentrierung von separierten, ungelösten Proteinen in Form einer Deckschicht statt (Fouling). Das Fouling der Membranoberfläche reduziert den Flux bei der Kombination Rapsproteinextrakt/Polysulfonmembranen z.B. von anfänglich 50 l/[m<sup>2</sup> h] auf unter 10 l/[m<sup>2</sup> h] [Behlau 1990].

Die stationäre Filtrationsleistung kann allerdings, wie am Beispiel von Kartoffelproteinen gezeigt wurde, durch eine optimierte Überstömungsgeschwindigkeit-Druck-Relation (> 5 m/s / 2 bar) auch über längere

Zeiten bei ca. 50 l/[m<sup>2</sup> h] stabilisiert werden. Notwendig dafür ist aber eine kompakte, nicht aufgefaltete Proteinstruktur und, damit verbunden, eine minimale Proteinadsorptionsneigung am Membranmaterial. Unterstützend wirkt eine maximale gleichnamige Oberflächenladung von Proteinen und Membran (Zeta-Potential) [Heyde 1998]. Dies kann durch die Wahl des Membranmaterials und pH-Wert der Proteindispersion erreicht werden.

Vergleichende Untersuchungen zur Ultrafiltration und Fällung von Ackerbohnenproteinen zeigen, dass die Proteine, die durch Ultrafiltration separiert werden, über eine eindeutig bessere Wiederlöslichkeit verfügen. Die Berechnung der Produktionskosten beider (Labor-) Verfahren zeigte keinen signifikanten Unterschied, so dass der Autor eindeutig die Ultrafiltration favorisierte [Olsen 1976]. Für die Gewinnung von Rapsproteinisolaten aus im Labor entölte Mehlen ist ebenfalls, auf Grund der eindeutig besseren Wiederlöslichkeit, die Ultrafiltration zu bevorzugen [Behlau 1990].

In Bild 2-10 wird eine Kombination von Fällung und Ultrafiltration der Fällungsüberstände dargestellt. Dieses Verfahrenskonzept reduziert den Bedarf an Membranfläche, da ein Teil der partial löslichen 12 S-Proteine bereits vor der UF separiert wird. Zusätzlich führt dies zu einer erhöhten Filtrationsleistung und damit zu einer weiteren Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrensegmentes. Auf diese Weise werden zwei Proteinprodukte gewonnen, wovon ein Produkt eine vollständige Löslichkeit bei pH 7 aufweist und das andere, bedingt durch die Fällungsbedingung, reich an hochmolekularem 12 S-Protein ist. Die Proteinisolate bestehen beide zu ca. 95 % aus Protein (N x 6.25), enthalten maximal 2 % Phytinsäure und haben eine helle Farbe [Diosady 1990].

Die Gesamtproteinausbeute der Fällung und Ultrafiltration beträgt ca. 45 % und ist damit größer als die der jeweils einzeln angewandten Verfahren [Tzeng 1990].

Es befinden sich für Proteinpräparate auf Basis Raps z.Z. keine Verfahren in der industriellen Anwendung. Das RPC-Verfahren musste aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wieder eingestellt werden. Eine industrielle Umsetzung der Rapsproteinisolierung steht somit aus.

## **2.5 Konzepte zur simultanen Öl- und Proteingewinnung aus Ölsaaten**

Die bekannten Verfahrenskonzepte der simultanen Öl- und Proteingewinnung setzen Wasser als Extraktionsmittel ein.

Diese Verfahren unterscheiden sich durch die gleichzeitige Extraktion von Öl, Proteinen, Kohlenhydraten und unerwünschten sekundären Substanzen (z.B. Glucosinolate) von den traditionellen Verfahren der Ölsaatenverarbeitung. Die simultane Öl- und Proteinextraktion vermeidet den Umgang mit Hexan und anderen organischen Lösemitteln und bietet die Chance, neue Produktqualitäten mit besseren funktionellen Eigenschaften zu produzieren.

Die Vorteile der simultanen Extraktion werden von [Köseoglu 1988] zusammenfassend beschrieben:

- gute Ölqualität durch native Antioxidantien,
- geringe Anteile polarer Lipide im Öl,
- reduzierte Gehalte antinutritiver Substanzen in den Schrotten,
- simultane Gewinnung von Proteinprodukten und
- keine organischen Lösemittel im Prozess und in den Produkten.

### **2.5.1 Grundprinzip der simultanen Öl- und Proteingewinnung**

Die Ölgewinnung mit Wasser beruht im Wesentlichen auf der Verdrängung des Öls aus den offenen Zellverbänden (Skippin-Prozeß) [Goldowski 1936].

Bild 2-11 zeigt die Verfahrensweise zur simultanen Gewinnung von Öl und proteinreichem Mehl durch saure Extraktion der Zuckerstoffe analog zur Proteinkonzentrat- und Isolatgewinnung aus entölte Schrotten. Physikalische Effekte bewirken die Verdrängung des Öls: vor allem werden die Quellung des hydrophilen Pflanzenmaterials und die Benetzung des Samenmehles mit Wasser beschrieben. Als treibende Kraft zur Ölverdrängung wird die Tendenz zur Minimierung der Grenzflächenenergie zwischen Öl bzw. Wasser und der ölfreien Samenmasse beschrieben.

Der Rohstoff wird vor der Extraktion stets einer thermischen Konditionierung unterzogen, um die endogenen Enzyme (Lipasen, Myrosinase u.a.) zu inaktivieren und die Extraktion des Öls in freier Form zu fördern. Desweiteren ist die Zerkleinerung der Ölsaart zu Mehl wichtig, welches bereits durch die thermische Behandlung geöffnete Zellstrukturen hat [Aguliera 1989].

Um einen weiteren Aufschluss der Saatzellen zu erreichen, ist zusätzlich die Anwendung von Nasszerkleinerungsverfahren notwendig. Dabei muss allerdings die Bildung stabiler Emulsionen verhindert werden; solche treten z.B. beim Einsatz von Kolloidmühlen auf [Horn 1982]. Vorteilhaft ist ein enzymatisches Aufschlussverfahren, weil dadurch keine Emulsionsbildung auftritt [Olsen 1987a].

Die Nasszerkleinerung unterstützt die Extraktion der Inhaltsstoffe durch das Öffnen ölhaltiger Zellen. In der Literatur fehlen jedoch gänzlich differenzierte Aussagen über den mechanischen Zellaufschlussgrad als Folge der Nasszerkleinerung. Ebenso gibt es keine Informationen zum Zusammenhang von Aufschlussgrad und Ölausbeute. Die Nasszerkleinerung unterstützt die Extraktion der Inhaltsstoffe durch das Öffnen ölhaltiger Zellen. In der Literatur fehlen jedoch gänzlich differenzierte Aussagen über den mechanischen Zellaufschlussgrad als Folge der Nasszerkleinerung. Ebenso gibt es keine Informationen zum Zusammenhang von Aufschlussgrad und Ölausbeute.

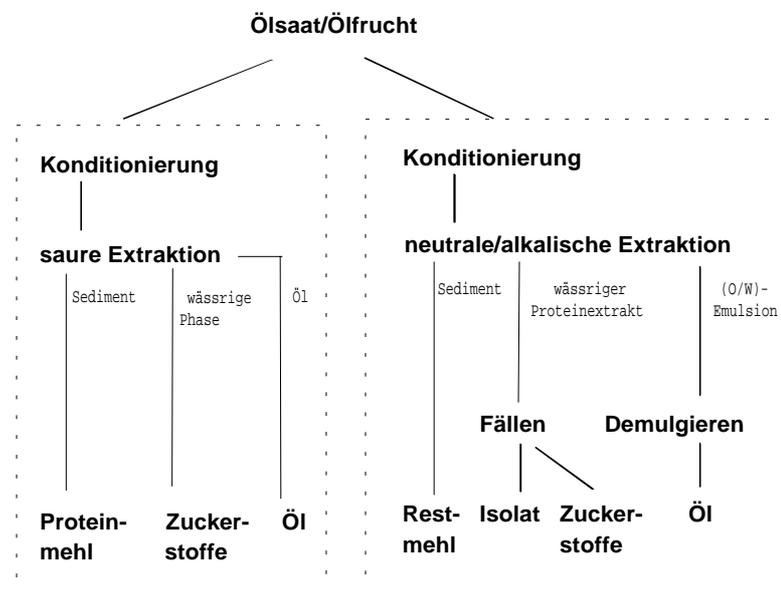


Bild 2-11: Grundfließbild zur simultanen Öl- und Proteinextraktion

Die Extraktion erfolgt in der Regel in Rührkesseln, wobei die Suspension durch wiederholte Nasszerkleinerung in einer Reaktorschleife aufgeschlossen wird [Embong 1977, 1980]. Das mit Wasser extrahierte Öl wird zu einem geringeren Teil als freies Öl und größtenteils als Emulsion aus dem Extraktionsmittel separiert. Die Emulsion ist üblicherweise feindispers. Phospholipide und die 2 S-Albumine tragen bei der simultanen Extraktion von Öl und Proteinen zur Stabilität der Emulsion und damit zu Ölverlusten bei [Mieth 1985]. Verfahren zur Gewinnung des Öls aus der Emulsion sind nach [Sugarman 1956]:

- Trocknen der Emulsion,
- Ölzugabe, d.h. Invertieren durch Vergrößern des Ölanteils,
- mechanisches Brechen bzw. Invertieren der Emulsion.

Das Brechen der Emulsion durch Zugabe von Öl oder durch Zufuhr mechanischer Energie ist dann möglich, wenn die Emulsion geringe Anteile an freien Emulgatoren hat. Ansonsten treten hohe Ölverluste auf [Kiritsakis 1987, Bocevka 1993].

Die Qualität der Öle der wässrigen Verfahren ist sehr gut, da fast keine Ölbegleitstoffe über das Wasser

ins Öl eingebracht werden. Der Phosphorgehalt ist sehr niedrig, so dass das Öl die Qualitätsstufe eines Vollraffinats erfüllt. Die Konzentration an freien Fettsäuren liegt im Bereich der üblichen Werte für rohes Pflanzenöl.

Der Gehalt an Peroxiden (Peroxidzahl > 5 mg/kg) kann in Sonnenblumenöl nach der Demulgierung in einer Kugelmühle 5-fach höher liegen als bei kaltgepresstem Öl. Ursache für den oxidativen Ölverderb sind erhöhte Metallkonzentrationen, die aus der Feinzerkleinerung beim Aufschluss stammen könnten (Ölausbeute: vgl.

Tabelle 2-4, Sonnenblume) [Lange 1989].

Rapsöl, welches mit Wasser aus der Saat extrahiert wurde, wird in folgender Weise charakterisiert [Embong 1980]:

- Schwefel: max. 4 ppm
- Phosphor: max. 5 ppm
- freie Fettsäuren: 0,2%.

Durch Neutralisation kann ein verzehrfähiges Öl produziert werden. Die Saatproteine fallen je nach Prozess als Konzentrate oder Isolate an und verfügen im Vergleich zu Produkten aus Hexan-entöltem Schrot über einen erhöhten Restölanteil.

Ausführungsbeispiele der simultanen Extraktion

Tabelle 2-4 zeigt Beispiele beschriebener Prozesse.

Tabelle 2-4: Rohstoffe, Verfahrensparameter und Produktausbeute bisher vorgeschlagener Verfahren der simultanen Öl- und Proteingewinnung

Rohstoff	Ausbeute freies Öl	Produktart: Proteinanteil (N x 6,25): Ölanteil:	Verfahrenskonzept und Parameter s/l = Mehl-Wasser-Verh.	Quelle
Soja	60 %	Konzentrat Proteinanteil: 78 % Ölanteil: 10 %	einstufig pH 9; 60 °C; (s/l): 1/12	Lawhon (1981)
Erdnuss	90 %	Isolat Proteinanteil: 90 % Ölanteil: 10 % Öl	einstufig pH 8; 60 °C (s/l): 1/6	Cater (1974)
Lupine	50 %	Mehl Proteinanteil: ca. 40 % Ölanteil: k.a.	einstufig pH 8; 65 °C (s/l): 1/15	Aguilera (1988)
Sonnenblumen <sup>1)</sup>	Freies Öl (a) 89 bis 90% (b) 40 bis 60%	Konzentrat Proteinanteil: k.a. Ölanteil: k.a.	pH 4 bis 5; 80 °C (s/l): 1/1 bis 1/4 (a) (s/l): 1/4 (b)	Mieth (1975, 1985)
Kokosnuss	90 % freies Öl	Mehl Proteinanteil: 54 %. Ölanteil: k.a.	einstufig pH 7; 80 °C	Hagenmaier (1972, 1974)
0-Raps <sup>2)</sup>	60 bis 80 %	Mehl Proteinanteil: k.a. Ölanteil: k.a.	einstufig pH 6,6; 70 °C (s/l): 1/2,5 bis 1/3	Embong (1980)
0-Raps <sup>2)</sup>	52 % freies Öl	Konzentrat Proteinanteil: 69 % Ölanteil: k.a.	Ölextraktion: pH 5,8; 80 °C, (s/l): 1/3,5 Proteinextraktion: pH 11	Yehya (1981)
00-Raps	75 % freies Öl	Mehl Proteinanteil: 55 % Ölanteil: max. 30 %	Kochen und Enzym-einsatz (SP-311) pH 4,5; (s/l): 1/3,5	Olsen (1987b)

1) Aufschlussmedium: (a) = Pflanzenöl, (b) = NaCl-Lösung; 2) Laborverfahren

Allgemein sind Weichsaaten (öereich und proteinarm) mit großen Oleosomen für die wässrige Extraktion besser geeignet als Saaten mit geringem Ölgehalt und kleinen Oleosomen; im erstgenannten Fall

können größere Ölausbeuten erreicht werden. Bei den Weichsaaten ist die Ölausbeute bei Erdnuss und Sonnenblume größer als bei Raps. Eine Ölausbeute von 90 % wird bislang nur bei Erdnuss beschrieben und ist, wenn überhaupt, nur durch die besonders großen Oleosomen erklärbar (vgl. Tabelle 2-2). Aus Erdnuss kann simultan ein Proteinisolat gewonnen werden, das nur 10 % Öl enthält [Cater 1974].

Die Ölausbeute ist bei Raps im Vergleich zu anderen Weichsaaten sehr gering [Köseoglu 1988]. Die relativ kleinen Oleosomen und die ausgeprägten Emulgierereigenschaften der Rapsproteine werden hierfür als Gründe angesehen [Embong 1980]. Für die wässrige Extraktion von Raps (0-Sorte) wurde ein einstufiges Verfahrenskonzept untersucht: Die Saat wird fein gemahlen, in Wasser gekocht und bei pH 7,3 bei 50 °C unter Einsatz eines Rotor-Stator-Homogenisators extrahiert. Die Ölausbeute, nach dem Schwimm-Sink Prinzip im Zentrifugalfeld ermittelt, betrug max. 60 bis 80 % [Embong 1977, 1980]. Ein wiederholtes Homogenisieren und starkes Rühren, insbesondere mit erhöhtem Wasseranteil in der Suspension, bewirkte ein vermehrtes Emulgieren des extrahierten Öls und führte somit trotz vergrößerter Ölausbeute zur Reduktion der Menge an freiem Öl. Aufbauend auf das einstufige Verfahrenskonzept, wurde auch eine zweistufige Extraktion von gekochter Saat vorgeschlagen. Zur Extraktion von Öl und zur Entfernung von unerwünschten Substanzen (Glucosinolate) wurde zunächst bei pH 4,5 extrahiert. Dabei konnte maximal eine Ölausbeute von 52 % erzielt werden. Die nachgeschaltete zweite Stufe extrahierte die Proteine aus dem Raffinat der ersten Stufe. Dabei war ein pH-Wert von 11 notwendig, um eine ausreichende Proteinausbeute (ca. 25 %) zu erreichen. Nach Fällung erhielt man ein Präparat mit maximal 69 % Protein (N x 6,25) in der TM [Yehya 1981].

Bild 2-12 zeigt den Einfluss eines zellwandlyisierenden Mischenzympräparats (Handelsbezeichnung: SP-311; Aktivitäten: Cellulase, Hemicellulase, Pektinase und Nebenaktivitäten) auf die Ölausbeute am Beispiel gekochter Rapssaat. Die Ölausbeute speziell bei Raps kann durch den Einsatz von Polysaccharidasen gesteigert werden.

Der enzymatische Aufschluss wurde in Rührkesseln bei pH 4,5 mit geringem Wasseranteil (S/L = 1/4) und zusätzlicher Nasszerkleinerung (Rotor-Stator-Maschine) durchgeführt. Die Wahl des pH-Werts orientierte sich dabei an einer Minimierung der Proteinverluste. Für eine Steigerung der Aktivität der Polysaccharidasen ist es günstig, wenn das Rapsmehl vor dem Aufschluss gekocht wird. Für gekochtes Rapsmehl bewirkt die Zugabe von 1 bis 2 % SP-311 eine Steigerung der Ölausbeute von 30 % auf etwa 85 %. Trotz dieser Ölausbeutesteigerung ist das Verfahren nicht wirtschaftlich, da die Enzyme zusätzliche Produktionskosten von ca. 70 DM/t Rohstoff verursachen [Olsen 1993, persönliche Mitteilung].

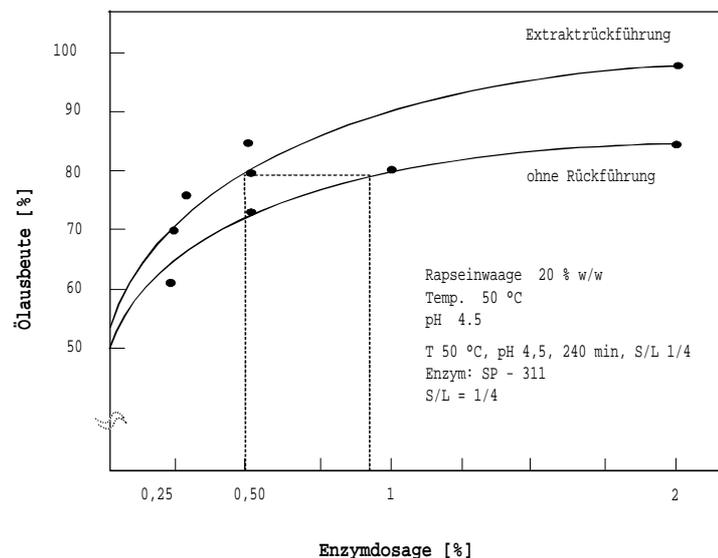


Bild 2-12: Ölausbeute bei der enzymatischen Rapsentölung als Funktion der Enzymmenge (bezogen auf Saat) [Olsen 1987b]

Das Rückführen von Extrakt ist technisch möglich und reduziert die Kosten für die Enzymhydrolyse um

bis zu 50 %. Auf Grund der enzymatischen Hydrolyse der Polysaccharide wird allerdings eine um 70 % vergrößerte Löslichkeit der Kohlenhydrate festgestellt, die zu zusätzlichen TM-Verlusten über den wässrigen Extrakt führt.

Neben eindeutigen Vorteilen der simultanen Öl- und Proteingewinnung bei der Protein- und Ölqualität, beim Umwelt- und beim Verbraucherschutz bestehen nach dem Stand des Wissens im Vergleich zur traditionellen Entölung wirtschaftliche Nachteile. Eine verfahrenstechnische Umsetzung der simultanen Öl- und Proteingewinnung scheitert derzeit, weil

- Ölverluste durch die Ölbindung an dem Feststoff auftreten,
- somit erhöhte Restölanteile im Feststoff verbleiben und
- Protein- und Ölverluste durch stabile Emulsionen im Extrakt auftreten.

Der vorgestellte Stand des Wissens zur simultanen Öl- und Proteingewinnung erlaubt keine differenzierten Aussagen zur Begründung der geringen Effizienz der Ölextraktion. Die vorgestellten Verfahrenskonzepte können nicht in Produktionsprozesse übertragen werden, weil u.a. die mehrfache Homogenisierung sehr arbeitsintensiv ist oder eingesetzte Enzyme zu teuer sind.

Zur Optimierung der simultanen Öl- und Proteingewinnung ist es notwendig, die fehlenden verfahrenstechnischen Grundlagen zu den einzelnen Teilschritten zu analysieren. Insbesondere sind die vielschichtigen Wechselwirkungen der Teilschritte thermische Konditionierung, mechanischer und enzymatischer Aufschluss auf die Produktausbeute und -qualität zu untersuchen und in einem geschlossenen Modell darzustellen. Darauf kann dann eine Optimierung des Konzeptes aufbauen.

### 3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, verfahrenstechnischen Ursache-Wirkungsbeziehungen bei der simultanen Öl- und Proteingewinnung durch wässrige Extraktion am Beispiel Raps, der anbaustärksten europäischen Ölsaart, zu analysieren und zu modellieren.

Damit wurden neue Wege zur Gewinnung von Öl und funktionellen Proteinen aus Raps aufgezeigt.

Für den Einsatz der wässrigen Extraktion zur simultanen Öl- und Proteingewinnung aus Raps sprechen folgende Gründe:

- Rapsextraktionsschrot aus bestehenden Hexanverfahren weist im Vergleich zu anderen Schroten die höchste Hexanbindung auf (500 ppm),
- Rapsextraktionsschrot ist zwar ähnlich proteinreich wie Sojaschrot, liegt aber im Erlös ca. 50 % unter dem Einkaufspreis der Saat und ist derzeit nur als Futtermittel vermarktbar,
- limitierende Nebensubstanzen der Schrote, Glucosinolate und deren Abbauprodukte sowie der hohe Faseranteil, können durch die wässrige Extraktion in den Endprodukten reduziert bzw. vermieden werden,
- die anwendungstechnische Funktionalität des Rapsproteins kann durch das Vermeiden der thermischen Hexandesolventierung entscheidend verbessert werden.

Das Ziel der Arbeit war es folglich, das Potential der thermisch schonenden Ölsaatenverarbeitung in Verbindung mit der Saatmorphologie zu nutzen, um Rapsproteine mit bisher nicht bekannten anwendungstechnischen Funktionalitäten zu entwickeln. Dabei sollten die Ursachen der begrenzten Ölausbeute gefunden und, wenn möglich, beseitigt werden. Die Ursachen der Ausbeutebegrenzung sind nach morphologischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der Saatinhaltsstoffe sowie nach apparativ - verfahrenstechnischen Limitierungen zu differenzieren. Ansatzpunkte zur Ausbeutesteigerung beim Rapsöl und zur Qualitätssteigerung bei den Rapsproteinen sind

- die gezielte hydrothermische Inaktivierung der endogenen Myrosinase bei möglichst geringer Speicherproteindenaturierung,
- ein wirkungsvolles mechanisches Aufschlussverfahren (insbesondere der Zellaufschluss durch Hochdruck-Entspannung in wässriger Suspension), gegebenenfalls in Kombination mit einem darauf abgestimmten Enzymaufschluss,
- die Optimierung des mechanischen Aufschlusses und der wässrigen (Verdrängungs-)Extraktion ohne Bildung stabiler Öl-in-Wasser-Emulsionen,
- die Differenzierung der Extraktionskinetik für Öl und lösliche Substanzen nach spontaner und diffusionskontrollierter Extraktion.

Damit ein optimiertes Gesamtkonzept erreicht und die Wechselwirkung der Teilschritte identifiziert werden konnten, mussten Funktionsmodelle für den Zellaufschluss, für die Extraktion von Öl mit Wasser und für die Ölabtrennung aus dem Extraktionsmittel formuliert werden. Auf diesem Modell aufbauend, war in einer simultanen Energie- und Stoffflussrechnung das Optimum zwischen Prozesskosten und Ölausbeute für den Gesamtprozess zu ermitteln. Darüber hinaus soll die technische Machbarkeit des so gefundenen Verfahrensentwurfs gezeigt werden. Ausbeuten und Prozesskosten waren schließlich zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des vorgeschlagenen Verfahrens zu verwenden. Die wirtschaftliche Situation der simultanen Öl- und Proteingewinnung sollte abschließend mit den herkömmlichen Verfahren verglichen werden, wobei die zusätzliche Wertschöpfung der Proteinpräparate zu berücksichtigen war.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Versuchsmaterial

Als Versuchsmaterial wurde zertifiziertes 00-Saatgut für Winterraps der Sorte LIRABON-00 von der Deutschen Saatveredlung Lippstadt-Bremen, 1990, eingesetzt.

### 4.2 Analysenmethoden

Der Rohstoff und die produzierten Zwischenprodukte und Produkte wurden hinsichtlich ihrer inhaltstofflichen Zusammensetzung charakterisiert. Nachfolgend sind die Methoden aufgeführt.

### 4.3 Trockensubstanz

Die Trockensubstanz wurde nach der DGF-Einheitsmethode B-II (87) bestimmt. Die Trocknung wurde bei 105 °C bestimmt.

### 4.4 Bestimmung des Rohproteingehalts

Der Rohproteingehalt der Proben wurde über die Stickstoffbestimmung nach dem Dumas-Verfahren [Foss 1992] bestimmt. Zur Umrechnung des Stickstoffgehalts in den Rohproteingehalt der Probe wurde der Faktor 6,25 verwendet [Behlau 1990].

### 4.5 Bestimmung des Ölgehalts

Der Ölgehalt der Feststoffe wurde nach ISO 659 bestimmt.

### 4.6 Bestimmung der Myrosinaseaktivität in den Rapskörnern

Die Myrosinaseaktivität in den Rapskörnern wird aus der Konzentrationsänderung an D-Glucose in feinem Rapsmehl (< 200 µm) ermittelt. Die Myrosinaseaktivität MYRO-U folgt aus folgender Rechnung:

$$MYRO-U [\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}] = \frac{m_W \cdot 10^6 \cdot (c_1 - c_0)}{\rho_{Ex} \cdot \tilde{M}_{Gluc} \cdot t \cdot m_{Raps}} \quad G 1$$

MYRO-U = Myrosinaseaktivität im Rapsmehl [ $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ]

$m_W$  = Einwaage Wasser [g]

$m_{Raps}$  = Einwaage feines Rapsmehl [g]

$\rho_{Ex}$  = Dichte Extrakt bei Raumtemperatur [ $\text{kg m}^{-3}$ ]  
(Wert: 1020 [ $\text{kg m}^{-3}$ ])

$c_1$  = Konzentration an D-Glucose nach 10 Minuten [ $\text{g l}^{-1}$ ]

$c_0$  = Konzentration an D-Glucose im feinen Rapsmehl [ $\text{g l}^{-1}$ ]

$t$  = Hydrolysedauer [min] (Wert: 10 [min]).

Dazu wurden 5 g feines Rapsmehl in Wasser (1:10) bei pH 6 suspendiert. Die Änderung der Konzentration an D-Glucose wurde nach Zugabe von Sinigrin (Sigma 7508) und einer Hydrolysedauer von 10 Minuten ermittelt. Der Hydrolysereaktion wurde durch Zugabe von Carrez-Lösung I und Carrez-Lösung II gestoppt und die Glukosekonzentration enzymatisch bestimmt [Boehringer 1989]. Der Gehalt an nativer D-Glucose in feinem Rapsmehl ( $c_0$ ) wurde nach der spontanen Inaktivierung der Myrosinase in siedendem Ethanol (reinst) enzymatisch mit obiger Methode bestimmt.

### 4.7 SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese

Die SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-PAGE) wurde zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Rapsproteine eingesetzt. Das anionischen Detergenz Natriumdodecylsulfat (SDS) bindet an die durch Hitzebehandlung denaturierten und in ihre Untereinheiten zerfallenen Proteine. Die Zahl der anlagerten SDS-Moleküle ist proportional zum Molekulargewicht der Polypeptide, so dass im elektrischen Feld eine Auftrennung der Proteine nach ihrem Molekulargewicht möglich ist. Die Molekulargewichtsbestimmung der Polypeptide erfolgte durch Vergleich der Laufstrecke mit der bekannter Proteine (Marker).

- 20 µl Probe wurden mit 30 µl Wasser verdünnt,
- Zu der verdünnten Probe wurden 100 µl Laemmli Proben Puffer pipettiert,
- Die Proben wurden 2 min. in einem 100°C-Wasserbad inkubiert; danach wurden unlösliche Bestandteile abzentrifugiert (2 min, 10.000 Umdrehungen pro Minute),
- Der Molekulargewichtsmarker (Fa. Pharmacia 14 – 94 kDa) wurde 1 min. auf 40°C erwärmt,
- 30 ml Tris/Glycin/SDS-Laufpufferkonzentrat wurden 1:10 mit demin. Wasser verdünnen,
- Polyacrylamid-Fertiggel (12%-Readygel, BIO-RAD) wurden aus der Lagerungsfolie entfernen, den Natriumazid-Puffer abgegossen und mit einer Rasierklinge den markierten Plastikstreifen auf dem Gel entfernen,
- Gel wurde in Mini-Protean II Cell (BIO-RAD) eingesetzt und oberer Tank mit ca. 120 ml Laufpuffer gefüllt, der restliche Laufpuffer wurde in den unteren Puffertank geben,
- Geltaschen wurden zur Entfernung von Natriumazid-Resten mit Laufpuffer spülen,
- Proben und Marker (je 10 µl) wurden in die Geltaschen mit pipettieren,
- Gellauf dauerte ca. 2 Stunden bei 120 V und 30 mA,
- Nach dem Lauf wurde das Gel gelöst und die beiden Glasplatten entfernen,
- Färben in Coomassie-Blue-Färbelösung,
- Entfärben in Entfärbelösung,
- Gel wurde dann in demineralisiertes Wasser überführt und kann dort mehrere Wochen gelagert
- Gel wurde bei Tageslicht fotografiert oder gescannt.

#### **4.8 Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigchromatographie (RP-HPLC)**

Die Auftrennung der im Rapsmehl enthaltenen Zuckerstoffe nach Molekülgröße erfolgte mittels Hochleistungsflüssigchromatographie an einer Umkehrphase (RP-8).

Gerät: SCHIMADZU LC-10A  
 Trennsäule: C8 87 H (BioRad): 250 mm; ID 4,6 mm; 5 µm; 300 Å  
 Detektion: Brechungsindex IR  
 Fluß: 1 ml/min  
 Eluent 0,005 molare Schwefelsäure.

Zur Probenvorbereitung wurde 1,0g gefriergetrocknete Proben analytisch genau in 100 ml Extraktionslösung gegeben und bei Siedetemperatur der Lösung für 20 Minuten gekocht. Als Extraktionslösung wurde 40 % -iger Ethanol (reinst) verwendet. Nach dem Kochen wurde die abgekühlte Lösung klarfiltriert (Schwarzband). Der Ethanolgehalt wurde durch Abdampfen von 50 % der Lösungsmasse reduziert. Abschließend wurde die Probe mit demineralisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

#### **4.9 Bestimmung der Säurezahl**

Die Säurezahl für das gewonnene Öl wurde nach der DGF-Einheitsmethode C-V-2 (81) bestimmt.

#### **4.10 Bestimmung der Peroxidzahl und des Phosphorgehaltes im Öl**

Die Peroxidzahl (n. Wheeler) für das gewonnen Öl wurde nach der DGF-Einheitsmethode C-VI- 6a Teil 1 (98) bestimmt.

Der Phosphorgehalt wurde im gewonnen Öl mit der Cholin-Molbydat Methode nach der DGF-Einheitsmethode C-III-16 (97) bestimmt.

#### **4.11 Bestimmung des Ölgehalts in wässrigen Rapsmehlhomogenisaten und Ermittlung des volumetrischen Zellaufschlussgrades der Rapsmehlhomogenisate**

Der freie Ölgehalt in den wässrigen Rapsmehlhomogenisaten wurde mit der extraktiven Schnellbestimmung nach Bligh und Dyer [Bligh 1959] ermittelt. Die Methode bestimmt die Ölmenge, die einer Extraktion mit Chloroform/Methanol/Wasser im 1-Phasensystem frei zugänglich ist. Die extrahierte Ölphase wurde separiert und als Berechnungsgrundlage für die Bestimmung des volumetrischen Zellaufschlussgrades der Rapsmehlhomogenisate verwendet.

#### 4.12 Bestimmung des freien Ölgehalts in wässrigen Rapsmehlhomogenisaten

Die Bestimmung des freien Ölgehaltes wurde für wässrige Rapsmehlsuspensionen oder –homogenisate durchgeführt.

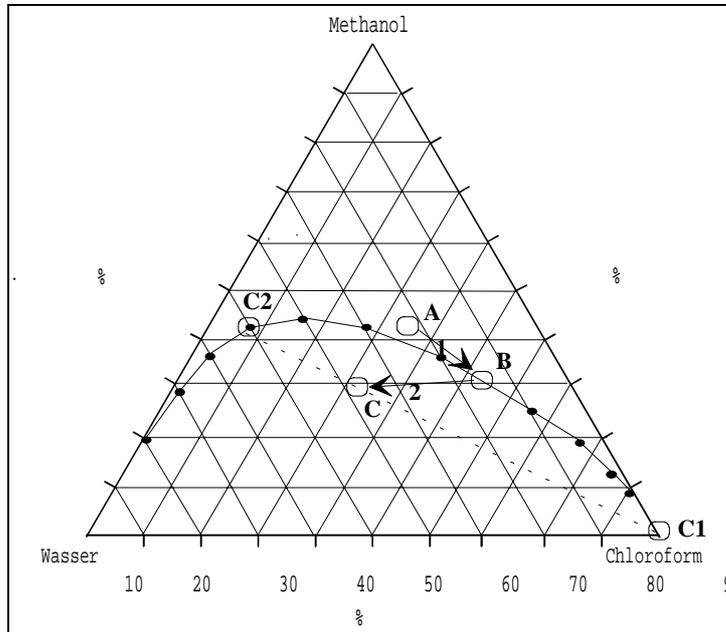


Bild 4-1: Chloroform-Wasser-Methanol Phasendiagramm bei 20 °C in Gewichtsprozent.

Der Wasseranteil der Proben wurde durch Zugabe von demineralisiertem Wasser auf 80 % eingestellt. Die Proben (5 g) wurden in einer Mischung aus Chloroform-Methanol-Wasser mit dem Spatel eingerührt. Die Mischung wurde so gewählt, dass die Probe im Einphasengebiet des Dreistoffsystems (2:1:0,8) lag (vgl. Bild 4-1 Punkt A). Die Extraktionszeit im einphasigen Gebiet wurde auf 30 sec nach experimenteller Überprüfung festgelegt. Nach Homogenisierung wird die Probe im Schritt 1 mit Chloroform (A→B) und dann mit Wasser (B→C) verdünnt (vgl. Bild 4-1). Nach dem Filtern der Suspension mit Filterpapier (Schleicherund Schüll, Schwarzband), wurde Ansatz mit der Zusammensetzung (2:2:1,8, (vgl. Punkt C)) in eine ölhaltige Chloroformphase und eine wässrige Phase mechanisch vollständig getrennt. Aus einem Aliquot der ölhaltigen Phase wurde der Ölanteil gravimetrisch als Rückstand der Trocknung bei 105 °C, 5 Stunden bestimmt.

Der Ölgehalt der wässrigen Rapsmehlsuspension folgt aus der Rechnung:

$$\text{Ölanteil [g g}^{-1}\text{]} = \frac{m_{\text{Chloroform}} \cdot X}{m_{\text{Rapsmehl homogenisat}}} \quad \text{G 2}$$

- Ölanteil = Massenanteil Öl im Rapsmehlhomogenisat [g g<sup>-1</sup>]
- m<sub>Chloroform</sub> = Einwaage Chloroform [g]
- m<sub>Rapsmehlhomogenisat</sub> = Einwaage feines Rapsmehl und Wasser [g]
- X = Konzentration Öl in Choloform in [g<sub>Öl</sub> g<sub>Chloroform</sub><sup>-1</sup>] X = c (1-c)<sup>-1</sup>; c = Gramm Öl pro Gramm (Öl+Chloroform) im Aliquot nach 5 h bei 105 °C.

#### 4.13 Volumetrischer Zellaufschlussgrad

Der volumetrische Zellaufschlussgrad von Rapsmehlhomogenisat folgt aus dem Quotient nach Gleichung G 3. Der Zähler besteht aus der Messgrößen der Konzentration an freiem Öl nach Methode 4.12. Der Nenner besteht aus Konzentration an Gesamtöl im Rapshomogenisat nach Methode 4.5. Der Aufschlussgrad vol. Zellaufschlussgrad A [%] für Suspensionen berechnet sich nach:

$\text{vol. Zellaufschlussgrad A [\%]} = \frac{x_{\text{Öl}}^*}{x_{\text{Öl}}^{\text{ges}}}$	G 3
--	-----

vol. Zellaufschlussgrad A = Anteil freies Öl nach Methode A2.9.1 bezogen auf die Einwaage Öl [%]  
 $x_{\text{Öl}}^*$  = Ölanteil nach Gleichung G 2 [g g<sup>-1</sup>]  
 $x_{\text{Öl}}^{\text{ges}}$  = Ölanteil im Rapsmehlhomogenisat Methode [g g<sup>-1</sup>]

Im Zuge der Methodenentwicklung wurden Voruntersuchungen zur Bilanzierung der Öleinwaagen und -auswaagen durchgeführt.

- Es wurden Standardsuspensionen mit 2,25 g Gesamtöleinwaage bestehend als feinem Rapsmehl und Wasser mit 20 % Trockenmasse hergestellt,
- Die Suspension wurde mit dem Ultra-Turrax (IKA) 10-20 min bei 8000 Umdrehungen pro Minute (UpM) behandelt,
- Separation durch Zentrifugation in Extrakt und Feststoffphase,
- Ölbestimmung in der Extraktphase mit Chloroform-Methanol-Wasser-Methode vgl. A2.9.1  
 Ölbestimmung in der Feststoffphase aus der gefriergetrockneten Masse mit Soxhlet
- Ermittlung der Ölauswaagen von Extrakt- und Feststoffphase und Addition.

Die Methodenentwicklung zeigte für 5 untersuchte Ansätze im arithmetischen Mittel eine Gesamtölauswaage von 2,24 +/- 0,051 g. Dabei wurden jeweils ca. 50 % der Öleinwaage in der Extraktphase und Feststoffphase bestimmt. Die Standardabweichung betrug 2,2 %.

#### 4.14 Messung der Gefrierpunktserniedrigung und Ermittlung des osmotischen Drucks einer Lösung

Die Gefrierpunktserniedrigung ( $\Delta T$  [°C]) wurde für Extrakte aus der enzymatischen Hydrolyse von feinem Rapsmehl der geschälten Körner bestimmt. Zur Messung wurden klarfiltrierte Lösungen verwendet [Nijpels 1980]. Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung erfolgte mit dem Kyrometer Typ Digital der Fa. Kauer.

Die Ermittlung des Osmotischen Drucks  $p_{\text{osmo}}$  einer Lösung folgt der Gleichung 4.

$p_{\text{osmo}} [\text{Mol/kg}] = \frac{\Delta T R T}{K m_{\text{Lösung}}}$	G 4
--	-----

$p_{\text{osmo}}$	= osmotischer Druck einer Lösung [Mol/kg]
$\Delta T$	= Gefrierpunktserniedrigung [K]
K	= kryoskopische Konstante [K m <sup>3</sup> Mol <sup>-1</sup> ] (Wert für K (Wasser) = 0,00186 [K m <sup>3</sup> Mol <sup>-1</sup> ])
R	= allgemeine Gaskonstante [J (Mol K) <sup>-1</sup> ] (Wert 8,31441 [J (Mol K) <sup>-1</sup> ])
T	= Temperatur [K]
$m_{\text{Lösung}}$	= Einwaage Lösung pro Kilogramm Rapsmehl zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung [kg]

#### 4.15 Siebanalyse

Die Siebanalyse wurde in Anlehnung an die Methode DGF-Einheitsmethode B- I 6 (89) ermittelt. Das Rapsmehl wurde zur Bestimmung des mittleren Durchmessers mit einer Siebmaschine (Fa. Retsch) und Prüfsieben DIN 4188 analysiert. Es wurde die Massensumme der Siebdurchgänge 2 mm, 1,2 mm, 1 mm, 0,8 mm, 0,63 mm, 0,5 mm und 0,25mm aus 100 g Mehl gravimetrisch ermittelt, in der RRSB-Form ausgewertet und die Gleichmäßigkeitsziffer und der Durchmesser bei 63,6 % Massendurchgang bestimmt. Die unteren Siebe waren mit mechanischen Siebhilfen mit 20 mm Durchmesser ausgestattet

#### 4.16 Nasssiebanalyse

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des homogenisierten Pflanzengewebes wurde mit der Nasssiebanalyse mit einer Siebmaschine (Fa. Retsch) und Prüfsieben DIN 4188 0,8 mm, 0,4 mm, 0,25 mm, 0,1 mm, 0,08 mm und 0,04mm durchgeführt. Jeweils 50 g der homogenisierten Rapsprobe wurden mit ca. 80 % Wassergehalt auf einer Siebmaschine klassiert. Während des Siebens wurden 4 Liter Wasser über die Rundstrahldüse gleichmäßig auf den oberen Siebboden verteilt. Die Siebe waren vor der Siebung tariert worden und die Siebrückstände wurden als Trockenmasseausbeute zurückgewogen.

#### 4.17 Bestimmung der Durchmesser-Verteilung der extrahierten Rapsöltröpfchen

Die Bestimmung der Durchmesser-Verteilung der extrahierten Rapsöltröpfchen wurde mit einem Coulter Counter (Fa. Coulter Electronics GmbH) durchgeführt. Der Rapsextrakt wurde vor der Bestimmung der Durchmesser-Verteilung von groben Partikeln durch Zentrifugation eine Minute bei 1000\**g* befreit. Zur Bestimmung der Anzahl und der Größe von in wässrigen Extrakten suspendierten Teilchen wurde die Methode Siphon, d.h. die aufbereitete Probe wurde durch die Messkapillare mittels Vakuum gesaugt.

Als Messkapillaren wurden mit der 30 µm und 50 µm Durchmesser Messkapillaren gearbeitet. Der kleinste, separat erfassbar Partikel hatte mit der Methode mehr als 0,65 µm Durchmesser. Als Elektrolyt wurde Isoton II von Fa. Coulter Electronics GmbH eingesetzt. Die Daten wurden vom Messgerät Coulter Counter über RS 323 Schnittstelle auf einen PC mit MS-DOS Betriebssystem übertragen und mit Microsoft Excel 4.0 ausgewertet.

#### 4.18 Bestimmung des Proteindispersionsindex (PDI)

Der Proteindispersionsindex (PDI) wurde für in Anlehnung an die nach AOCS Methode Ba 10-65 (1994) bestimmt. Die Probe wurde dazu unter definierten Bedingungen extrahiert und der dabei in Lösung gegangene Stickstoffanteil mit Hilfe des Dumas-Verfahrens vgl. Kap. 4.4 analytisch erfasst.

In ein 150 ml-Becherglas wurde 2 g der Probe analytisch genau eingewogen und nach Zugabe von 40 ml demineralisiertem Wasser unter Rühren mit einem Magnetrührer (500 UpM<sup>-1</sup>) insgesamt eine Stunde extrahiert. Der pH 8,5 wurde mit 1 M Natronlauge permanent mittels pH-Meter überwacht und mittels Titrimetrie konstant gehalten. Nach Ablauf der Extraktionszeit wurde die Suspension in einen 100 ml-Meßkolben überführt und mit demineralisiertem Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt. Anschließend wurde die Suspension in einen Zentrifugenbecher überführt und 20 min bei 3200 x *g* zentrifugiert. Der Überstand wurde über ein Papierfilter (Schleicher und Schüll, Schwarzband) filtriert. Der im Filtrat enthaltene Stickstoff wurde nach dem Duma-Verfahrens vgl. A2.2 bestimmt. Dazu wurden zweimal 2 ml Filtrat eingesetzt. Zur Berechnung des PDI folgt aus folgender Gleichungen:

$$\text{PDI [\%]} = \frac{N_{\text{Extrakt}} \cdot m_{\text{Extrakt}}}{N_{\text{ges}} \cdot m_{\text{Probe}}} \quad \text{G 5}$$

PDI	= Proteindispersionsindex [%]
N <sub>Extrakt</sub>	= Stickstoffanteil im Extrakt [g g <sup>-1</sup> ]
N <sub>ges</sub>	= Stickstoffanteil in der Probe [g g <sup>-1</sup> ]
m <sub>Probe</sub>	= Einwaage eingesetzter Probenmenge [g]
m <sub>Flüssigkeit</sub>	= Einwaage dem. Wasser inklusive Verbrauch an Lauge [g] (Standardwert: 100 ml zu 1000 kg/m <sup>3</sup> )

#### 4.19 Differentielle Thermoanalyse (DTA)

Differentielle Thermoanalyse (DTA) wurde für feines Rapsmehl aus geschälten Körner durchgeführt. Für diese Messung wurde ein Mettler TC 10 A Prozessor mit einer DTA 20 Messzelle verwendet. Die Rapsmehlproben wurden zur Analyse auf 50 % Trockenmasse mit demineralisiertem Wasser eingestellt und in spezielle Aluminiumtiegel (Fa. Mettler) gefüllt.

Die Aluminiumtiegel fassten maximal 15 mg und wurden vor der Messung hermetisch versiegelt. Die endotherme Wärmetönung der Proteindenaturierung wurde einer Heizrate von 5 °C/min. zwischen 40 °C und 120 °C untersucht. Bestimmt wurde die spezifische Denaturierungsenthalpie in J/g Probe. Die spezifische Denaturierungsenthalpie in J/g Proteineinwaage wurde rechnerisch durch Division mit dem Proteinanteil der Probe berechnet.

#### 4.20 Isolierung von Rapszellwandpräparaten

Zur Isolierung von Rapszellwandpräparaten wurde zertifiziertes 00-Saatgut für Winterraps der Sorte LIRABON-00 verwendet. Folgenden Schritte wurden durchgeführt:

- Deformieren der Körner im Glattwalzenspalt mit Abstand 0,6 mm (Fa. Bauermeister LRC 250),
- Windsichtung des Mahlgutes in gelbes Kernmehl und schwarzes Schalenmehl (Fa. Alpine),
- Mahlen des gelben Kernmehles in Labormühle (Fa. IKA) und sieben mit Laborsieb 0, 8mm (Fa. Retsch),
- Herstellen von jeweils 20.000 ml Suspension aus feinem Rapskernmehl und demineralisiertem Wasser (1:10),
- Hochdruckhomogenisation der Suspension bei 20 °C und 200 bar (Fa. APV Gaulin),
- Enzymatische Hydrolyse der Speicherproteine nach ph-stat Methode im 50 l Rührreaktor mit Propellerrührer bei pH 8, 40 °C für 2 Stunden mit 0,5 % Enzym Alcalase 2.6 (Fa. Novo Enzyme),
- Separation der Feststoffphase mittels kontinuierlicher 2 Phasen Dekantation, Dekanter CA 150 (Fa. Westalia Separator AG),
- Resuspendierung der Feststoffphase in 0,1 mM Natronlauge (1:10),
- Wiederholung der Separation der Feststoffphase mittels kontinuierlicher 2 Phasen Dekantation bei einem Zulaufmengenstrom von 200 l/h, Trommeldrehzahl 6500 Umdrehungen pro Minute und 10 Umdrehungen pro Minute Differenzdrehzahl,
- Resuspendierung der Feststoffphase in 0,1 mM Natronlauge (1:10),
- 2.-7. Wiederholung der Separation der Feststoffphase.

Um möglichst vollständig Protein, Öl und lösliche Kohlenhydrate abzutrennen, wurden die 7 Durchläufe von Extraktion und Separation mit 0,1 mM Natronlauge durchgeführt.

#### 4.21 Charakterisierung der eingesetzten Hydrolasen

**SP 311**, Novo, Dänemark ist ein flüssiges Enzymprodukt, das für den enzymatischen Abbau von Pflanzenzellwänden und insbesondere für die Verarbeitung von Ölsaaten eingesetzt wird. Es stammt von selektierten *Aspergillus niger* Stämmen. SP 311 besteht aus Hydrolasen: Cellulase, Hemicellulase und der Pektinasen, welche die glukosidischen Verbindungen entsprechender Kohlenhydrate endogen und exogen spalten. In dem Enzymprodukt sind außerdem Pektinesterasen und Pektinlyasen vorhanden. Proteasen,  $\alpha$ -Amylasen und Spuren von Lipasen sind Nebenaktivitäten des Enzymproduktes.

Hauptaktivitäten:	Polygalacturonase (EC 3.2.1.15)	10000 PGU/g
	Cellulase (EC 3.2.1.4)	700 NCU/g
	Hemicellulase (EC 3.2.1.78)	250 HCU/g
	Proteinkonzentration (N*6.25)	17,0 %

Das Aktivitätsoptimum des Enzympräparates liegt laut Hersteller zwischen pH 3,5 bis 5,5 und zwischen 40 - 50 °C.

**Pektinex Ultra SP**, Novo, Dänemark wird als flüssiges, hochgereinigtes, pektolytisches Enzympräparat aus der *Aspergillus niger* Fermentation gewonnen. Das Produkt wird zur Mazeration von Pflanzengewebe insbesondere bei der Fruchtmaischebehandlung oder Stabilisierung von Trubstoffen in Fruchtsäften eingesetzt.

Hauptaktivität:	Polygalacturonase (EC 3.2.1.15)	26000 PGU/g
	Proteinkonzentration (N*6.25)	6,8 %

Das Aktivitätsoptimum des Präparates liegt zwischen pH 3,5 - 6,5 und zwischen 30 - 40 °C.

**Rohament PC**, Röhm, Deutschland wird als flüssiges Enzympräparat bei der Gemüse- und Obstsaftverarbeitung eingesetzt. Das Präparat enthält pektolytische und cellulolytische Aktivitäten, die das Pflanzengewebe mazerieren und aufschließen können. Rohament PC besteht aus einem

Enzymkomplex von Pektinlykosidase und Cellulase.

Hauptaktivitäten:	Polyglykosidase	1500 PGU/g
	Cellulase (EC 3.2.1.4)	600 CU/g
	Proteinkonzentration (N*6.25)	5,4 %.

Das Aktivitätsoptimum des Enzympräparates liegt laut Hersteller kleiner pH 5 und unterhalb 45 °C.

**Onozuka R-10**, Serva, Heidelberg ist ein Pulver.

Hauptaktivitäten:	Cellulase (EC3.2.1.4)	1000 U/g
	Pektinase	400 U/g
	Hemicellulase	1000 U/g.

Cellulase "Onozuka R-10" stammt von *Trichoderma viride* Fermentationen.

**Maceroenzym R-10**, Serva, Heidelberg ist ein Pulver. Es wird für die Mazerierung von Pflanzengewebe zur Safterstellung empfohlen.

Hauptaktivitäten:	Pektinase	540 U/g
	Cellulase (EC3.2.1.4)	100 U/g
	Hemicellulase	250 U/g

#### 4.22 Ermittlung der Leistungsdichte und Energie beim mechanischen Nassaufschluß

Die Rührerleistung folgt nach Gleichung G 6 aus der Newtonzahl, der Suspensionsdichte, der Drehzahl und dem Rührerdurchmesser (UT-Verfahren).

$$P = Ne * \rho_{\text{susp}} * n^3 * d^5 \quad (G 6)$$

Der Wert der Newton-Zahl ist eine Funktion der Reynolds-Zahl. Die Reynolds-Zahl berechnet sich für den UT 25/18 g bei 8000 UpM in Wasser zu:

$$Re = \frac{\pi n d^2}{\nu} = \frac{3,142 * 133 * 0,0135^2}{1 \cdot 10^{-6}} = 76159,7 \quad (G 7)$$

Bei allen untersuchten Drehzahlen lag turbulente Strömung vor. Unter diesen Strömungsbedingungen bleibt der Wert der Newton-Zahl für variierte Reynold-Zahlen unverändert. Somit kann über Gleichung G 6 die Newton-Zahl des UT 25 für den Drehzahlenbereich 8000 - 24000 UpM ermittelt werden. Die Homogenisierleistung des IKA, Ultra - Turrax beträgt 350 W bei 24000 UpM, wobei die Pumpleistung vernachlässigt werden kann. Mit der Newton-Zahl = 11,1 ergeben sich folgende Rührerleistungen:

8000 UpM	→	13,0	W
9500 UpM	→	21,8	W
13500 UpM	→	62,4	W.

Die massenspezifische Leistungsdichte zur Nasszerkleinerung im Ringspalt des Werkzeuges berechnet sich aus der Drehzahl und der Produktmasse im Ringspalt. Die Masse ergibt sich aus:

$$M_{\text{Spalt}} = \frac{\pi * h_r * (d_a^2 - d_i^2) * \rho_{\text{susp}}}{4} = \frac{\pi * 0,0105 * (0,0135^2 - 0,0117^2) * 1100}{4} = 0,411g \quad (G 8)$$

Für die untersuchten Drehzahlen 8.000, 9.500 und 13.500 UpM ergeben sich folgende spezifische Leistungsdichten pro Kilogramm Rapsuspension.

8000 UpM	→	31	kW/kgSusp
9000 UpM	→	52	kW/kgSusp
13500 UpM	→	150	kW/kgSusp.

Die investierte Zerkleinerungsarbeit wird aus dem Produkt der mittleren Verweilzeit und der massenspezifischen Leistungsdichte berechnet. Die massenspezifische Leistungsdichte, die im Homogenisierventil (HDH-Verfahren) auf die Suspension einwirkt; wird nach Gleichung G 9 definiert.

$$\varepsilon_{HDH} = \frac{\Delta p \dot{V}}{\rho V_{Spalt}} \quad (G 9)$$

Das Volumen des Ringspalt im Homogenisierventil folgt aus der Grundfläche und Spaltweite. Die Spaltweite kann näherungsweise aus der Bernoulli-Gleichung für strömende Fluide bestimmt werden.

$$h_{Spalt} = \frac{\dot{V} \alpha}{2 \pi r_i} \sqrt{\frac{\rho}{2 \Delta p}} \quad (G 10)$$

Die Druckdifferenz  $\Delta p$  entspricht dem Druckverlust zwischen dem Ventil  $p_{HDH}$  und der höchsten Strömungsgeschwindigkeit im Homogenisierspalt an der Stelle  $r_i$ . Der Düsendruck fällt bei Kavitation maximal auf den Siededruck der Flüssigkeit ab. Nach der Wasserdampftabelle ergibt sich bei 25 °C der Düsendruck  $p_{Düse}$  zu 25mbar. Die Kontraktionsziffer  $\alpha$  wird zu 1 angesetzt.

$$\varepsilon_{max} = \frac{\Delta p^{1.5} r_i}{\rho^{1.5} r_a^2} = \left( \frac{\Delta p}{1100} \right)^{1.5} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{2} \cdot 0,0025}{0,0048^2} \quad (G 11)$$

Für einen Homogenisierdruck von z.B. 200 bar ergibt sich eine Leistungsdichte von 752 MW/kg Suspension. Die Verweilzeit im Homogenisierspalt ist über den Quotienten Spaltvolumen  $V_{Spalt}$  zu Volumenstrom bestimmt.

$$V_{Spalt} = h \cdot \pi \cdot r_a^2 \quad (G 12)$$

Das Spaltvolumen bei 200 bar beträgt ca.  $0,651 \cdot 10^{-3}$  ml. Die Verweilzeit im Düsenpalt beträgt bei diesem Druck nur  $2,6 \cdot 10^{-5}$  Sekunden.

#### 4.23 Versuchs- und Verfahrensplanung

Die Entwicklung des beabsichtigten Verfahrenskonzeptes setzte, wie dem voranstehenden Kapitel entnommen werden kann, experimentelle Untersuchungen voraus. Insbesondere erschien es sinnvoll, einige Phänomene der simultanen Öl- und Proteinextraktion bei Raps (so z.B. die Auswirkungen einer Schälung) zunächst durch Voruntersuchungen weiter aufzuklären. Bild 4-2 zeigt den für die Voruntersuchungen gewählten Versuchsaufbau. Die Rapskörner wurden in einer Walzenmühle (M) mit definiertem Spalt gebrochen. Die Schalen wurden im Zick-Zack-Windsichter und mit Plansieben (S1, S2, S3) vom Kernmehl separiert. Das gewonnene Kernmehl wurde in B1 in Wasser sauer suspendiert und die Suspension mittels Pumpe (P1) dem 3-Kolben-Hochdruckhomogenisator (LAB 100, Fa. APV Gaulin, Lübeck) zugeführt. Der Zellenaufschluss erfolgte mit einem Feedstrom von 100 l/h beim maximalen Homogenisierdruck der Maschine (200 bar). Die Trennung von Extrakt und Raffinat erfolgte mittels

- Laborbecherzentrifuge (Minifuge, Fa. Haereus),
- Technikumdekanter (CA 150, Fa. Westfalia Separator AG, Oelde) und durch
- Nasssiebung mit einem Analysensieb der Maschenweite 20 bis 315  $\mu\text{m}$  (Fa. Retsch, Haan).

Die Raffinatfraktion wurde gefriergetrocknet und der Ölanalyse zugeführt. Die Analysen sollen

Aussagen zur Ölbindung in Abhängigkeit von der Partikelgröße ermöglichen.

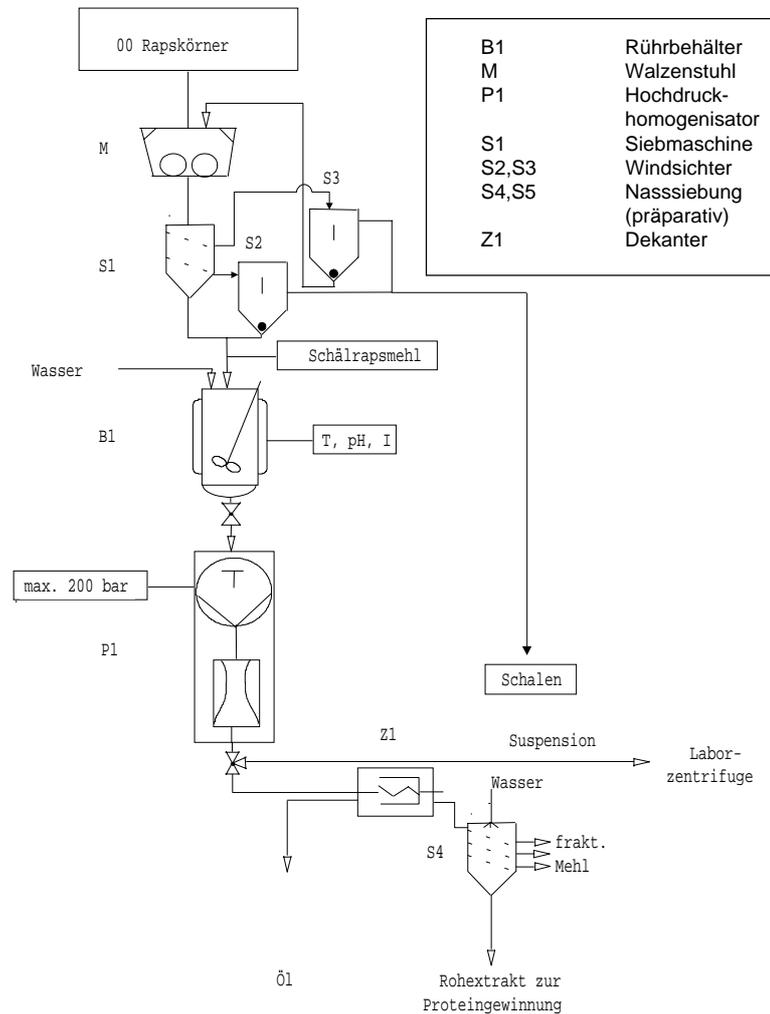


Bild 4-2: Verfahrensfliessbild zur simultanen Öl- und Proteinextraktion (Voruntersuchungen).

Bild 4-3 zeigt für die zentralen Teilschritte die Abfolge der durchgeführten Untersuchungen. Die thermische Konditionierung wurde in Laborversuchen an aus geschälten Körnern Rapsmehl durchgeführt. Die Myrosinaseaktivität der Mehle wurde in Abhängigkeit von der Temperatur-Zeit-Belastung analytisch erfasst. Zur Kontrolle der Denaturierung der Speicherproteine wurde deren Kinetik in wässriger Lösung und im feuchten Mehl (d.h. als gequollenes Protein) als Funktion der Temperatur-Zeit-Belastung ermittelt.



Bild 4-3: Untersuchungsablauf zum Erreichen der optimalen Öl- und Proteinausbeute durch simultane Öl- und Proteinextraktion am Beispiel Raps.

Für den mechanischen und mechanisch-enzymatischen Aufschluss von Rapsmehl wurde der Versuchsaufbau nach Bild 4-4 verwendet. Für die Nasszerkleinerung wurde somit das Ultra-Turrax (UT)- und Hochdruckhomogenisatorprinzip (HDH) untersucht. Im einzelnen wurden der volumetrische Zellaufschlußgrad, die Partikelgrößenverteilung und die enzymatische Zellwandabbauleistung als Funktion der Leistungsdichte, der Verweilzeit, der Temperatur, des L/S-Extraktionsverhältnisses (Wasser zu Mehl) und des pH-Werts ermittelt.

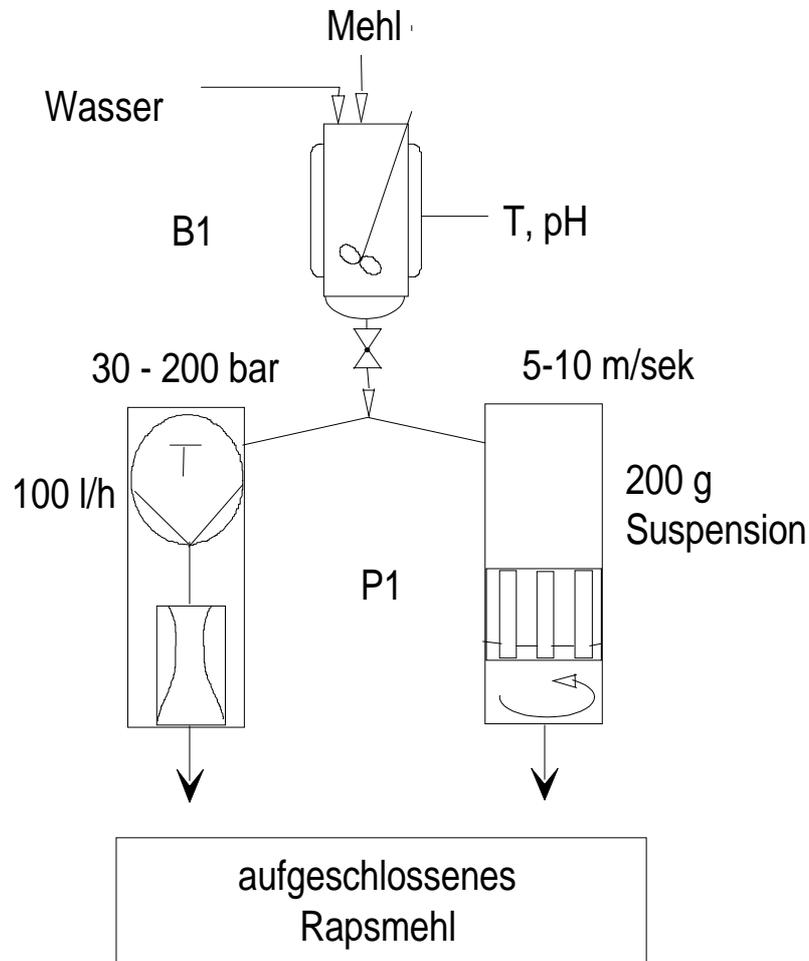


Bild 4-4: Versuchsaufbau für den Rapsmehlaufschluss.

Aufschlussversuche mit kontinuierlicher Suspensionszuführung wurden mit dem oben bereits genannten Hochdruckhomogenisator durchgeführt. Für die Ermittlung der Aufschlusskinetik mittels Rotor-Stator-Dispergierzone wurde ein UT 18 N (Fa. IKA, Staufen) eingesetzt. Der Untersuchungsbereich lag zwischen 8.000 und 13.500 Umdrehungen pro Minute, was einem Umfanggeschwindigkeitsbereich von 5 bis 10 m/sek. entspricht. Der Abstand von Rotor und Stator (Dispergierspalt) beträgt bei dieser Maschine 0,9 mm (Ermittlung der Leistungsdichte s. Kap.4).

Für Untersuchungen zur Ölgewinnung wurde die Verfahrensordnung gem. Bild 4-5 entwickelt, da zur Gewinnung ausreichender Ölmengen aufgrund der geringen Ölkonzentration in der Extraktphase (1 bis 5 %) größere Mengen an Extrakt notwendig wurden. Die Plan-Nasssiebung T1 trennt Partikel > 40 bis 200  $\mu\text{m}$  ab und führt sie zum HDH-Aufschluss zurück. Der Trennschritt T2 trennt die sedimentierenden Partikel vom Extrakt. Der Extrakt selbst enthält die gelösten Substanzen sowie das emulgierte Öl. Der Trennschritt T3 trennt die Ölphase aus dem Extrakt ab.

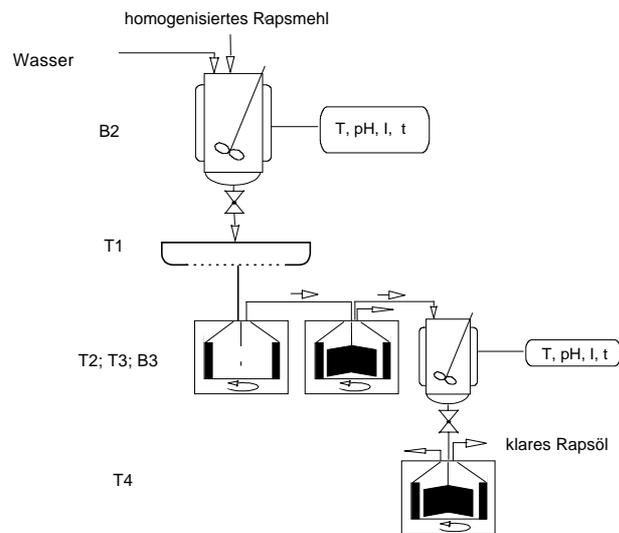


Bild 4-5: Versuchsaufbau für die Ölabtrennung und -gewinnung.

Zur Optimierung der Ölausbeute in der kontinuierlichen Abtrennung wurde die Öltröpfchenverteilung und die chemische Zusammensetzung des Extrakts (O/W-Emulsion) als Funktion der Prozessparameter Temperatur und pH-Wert analysiert. Die Ölfreisetzung aus der O/W-Emulsion wurde durch Wasserentzug und strömungsmechanische Beanspruchung begünstigt (vgl. Kap. 4). Das freie Öl wurde mit einem Tellerseparator T4 von der wässrigen Phase und vom Ölschlamm (Lipoproteine) getrennt. Das Öl und die Proteinfractionen wurden analytisch beurteilt.

## 5 Funktionsmodelle zur simultanen Extraktion

Im Lösungsteil dieser Arbeit wird ein Verfahrenskonzept zur simultanen Öl- und Proteingewinnung für Rapssaat (00-Sorten) entwickelt und in seine Teilschritte zerlegt. Für jeden Teilschritt wird ein verfahrenstechnisches Funktionsmodell erstellt. Jedes dieser Modelle beschreibt die Input-Output-Beziehungen an einer in Abhängigkeit von den stofflichen Input-Eigenschaften und den gewählten bzw. wählbaren Prozessparametern. Diese Modelle werden sodann in einem Stoffflussschema mathematisch miteinander verknüpft, um massenbilanzielle Aussagen zu den Input-Output-Beziehungen des Gesamtprozesses und ihrer Abhängigkeit von den Prozessparametern zu erhalten. Die rechnerisch erhaltenen Ergebnisse werden mit experimentellen Befunden verglichen. Auf diese Weise kann die Zuverlässigkeit der entwickelten Funktionsmodelle gezeigt werden. Bei hinreichender Übereinstimmung der rechnerischen und experimentellen Ergebnisse werden die verknüpften Funktionsmodelle zur Optimierung der Prozessparameter und zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verwendet.

Die Teilschritte werden im Verfahrenskonzept experimentell bearbeitet und modelliert, um eine Optimierung der Prozessparameter zu erreichen. Für jeden Teilschritt wurde auf Basis der Arbeitshypothese potentielle Risiken für die Zielerreichung untersucht. Ein Risiko tritt dann auf, wenn der aktuelle Teilschritt auf den nachfolgenden Schritt wirkt z.B.: der mechanische Aufschluss wirkt auf die O/W Trennung, so dass das Ziel auf diesem Pfad erreicht werden kann.

Tabelle 5-1: Übersicht zu den Teilschritten, Pflichtenhefte und Risiken im Rahmen der verfahrenstechnischen Prozessentwicklung

Unit	Pflichtenheft	Risiken
Rohstoffkonditionierung	Myrosinase-Inaktivierung, Schälung	thermische Überbelastung: Verlust der Speicherproteinlöslichkeit Freisetzung von Öl
Zellaufschluss	Zerkleinerung der Körner, Öffnen der Mikrostruktur	mechanische Überbelastung: Emulgierung von freiem Öl, Fixierung von Protein an der Ölgrenzfläche
Fest-Flüssig Separation	Trennen von Emulsion, wässrigem Extrakt und Feststoff	hohe Produktverluste: Ölbindung in der Feststoffphase, stabile O/W Emulsion, Proteinverluste über Ölphase
Ölgewinnung	Ölseparation aus Emulsion	Stabile Emulsion: geringe Ölausbeute, hohe Ölbindung durch Proteinmembran

Im einzelnen werden folgende Aspekte behandelt:

### 1. Massenbilanzierung

- Formulierung eines allgemeinen Massenbilanzmodells für die simultane Öl- und Proteingewinnung,
- numerische Lösung des Bilanzgleichungssystems,
- Prozessoptimierung durch Anwendung des Bilanzmodells.

### 2. Funktionsmodell-Entwicklung:

- Formulierung der Kinetik zur thermischen Denaturierung der Myrosinase, Analyse der notwendigen Temperatur-Zeit-Belastung zur Myrosinaseinaktivierung und Ermittlung des Betriebspunktes mit minimaler Speicherproteindenaturierung,

- Modellierung der Aufschlusswirkung von Hochdruckhomogenisatoren und Rotor-Stator-Homogenisatoren für Rapsmehl,
- Ermittlung spezifischer Enzymaktivitäten für die Zellwandhydrolyse,
- Aufklärung der Stoffübergangsmechanismen Öl → Wasser unter den Gesichtspunkten "spontane" und "diffusionskontrollierte" Verdrängungsextraktion,
- einheitliche Formulierung der Bilanzgleichungen für die simultane Extraktion in Kreuz- und Gegenstromschaltung,
- Modellierung der mechanischen Öl-Wasser-Trennung in Abhängigkeit von Grenzpartikeldurchmesser für die Separation

## 5.1 Massenbilanzmodell

Für die vorliegende Arbeit wird die Betrachtung der Gesamtprozesse auf ein *Massenflussschema* beschränkt. Für die Problemstellung werden lineare Beziehungen zur Beschreibung der Stofftransformationen als ausreichend angesehen.

Da bei der Prozessentwicklung Rückführungen von Massenströmen (z.B. Grobgut der Nasszerkleinerung) auftreten, wird ein simultanes Massenbilanzierungsmodell zur Verknüpfung der einzelnen Funktionsmodelle erforderlich sein. Aus diesem Grund soll für die Zwecke dieser Arbeit die *Methode nach Nagiev* [Rosen 1962] zur numerischen Lösung [Engeln-M. 1994] mit Hilfe des Gauss-Algorithmus in ein EDV-System übertragen werden.

In den Funktionsmodellen, deren Wissensbasis und erforderliche Struktur im nächsten Teilkapitel (5.2) besprochen wird, treten im Wesentlichen Trennoperationen (z.B. Phasenübergänge, mechanische Trennoperationen), Stoffvereinigungen und auch Vorgänge auf, die als "Reaktion" betrachtet werden können (z.B. enzymatische Hydrolyse der Zellwände, so dass als Reaktionsprodukte z.B. lösliche Kohlenhydrate entstehen). Die Methode soll anhand eines Beispielprozesses erklärt werden, in dem aus zwei Rohstoffen ein Produkt P gewonnen und dafür zwei Prozess-Schritte mit zwei Rückführungen eingesetzt werden. Folgende Stoffstromgrößen und Parameter sollen vereinbart werden:

$g_{i,k}$ : Rohstoff bzw. Rohstoffstromkomponente k, zugeführt in einen Bilanzknotenpunkt vor der Prozesseinheit i,

$M_{i,k}$ : Massenstrom der Komponente k als Eingangsstrom in die Prozesseinheit i,

$\alpha_{j,i,k}$ : Trennfaktor für die Stoffkomponente k zur Transformation  $M_{i,k} \rightarrow M_{j,k}$ , d.h. aus dem Stoffstrom  $M_{i,k}$  (Zulauf zur Prozesseinheit i) wird durch die Bearbeitung in der Prozessstufe i der Stoffstrom  $M_{j,k}$ , welcher der Prozesseinheit j zugeführt wird. Unter der Annahme linearer Transformationsbeziehungen gilt:

$$M_{j,k} = \alpha_{j,i,k} \cdot M_{i,k} \quad (5.1)$$

Nach der Methode von Nagiev werden die Massenbilanzierungen komponentenweise an einem Bilanzknoten *vor* der jeweiligen Prozesseinheit durchgeführt. Auch Rohstoffströme eines Prozessschritts treten an diesem Bilanzknoten als Input auf. Tritt durch Stoffumwandlung, z.B. in Folge einer Reaktion, ein neuer Stoffstrom im Produkt einer Prozesseinheit auf, so wird dieser Stoffstrom mit einem neuen Index k versehen und als fiktiver Feedstrom in den Bilanzknoten vor seiner nächste Bearbeitungseinheit geführt.

Aus der Massenbilanzierung resultiert pro Feedkomponente k ein lineares Gleichungssystem mit m Gleichungen (entsprechend m Bilanzknoten bzw. Prozesseinheiten).

In diesem Gleichungssystem treten für die Stoffkomponente "k" n unbekannte Massenströme ( $n \leq m$ ) und m bekannte Feedströme auf (letztere können teilweise den Wert Null besitzen).

Zur Berechnung der Produktausbeute bzw. zur Erfassung von Prozessemissionen wird ein zusätzlicher fiktiver Prozessschritt definiert, der massenbilanziell den Rohstoff k liefert und die Produktkomponente k sowie die Emissionskomponente k aufnimmt.

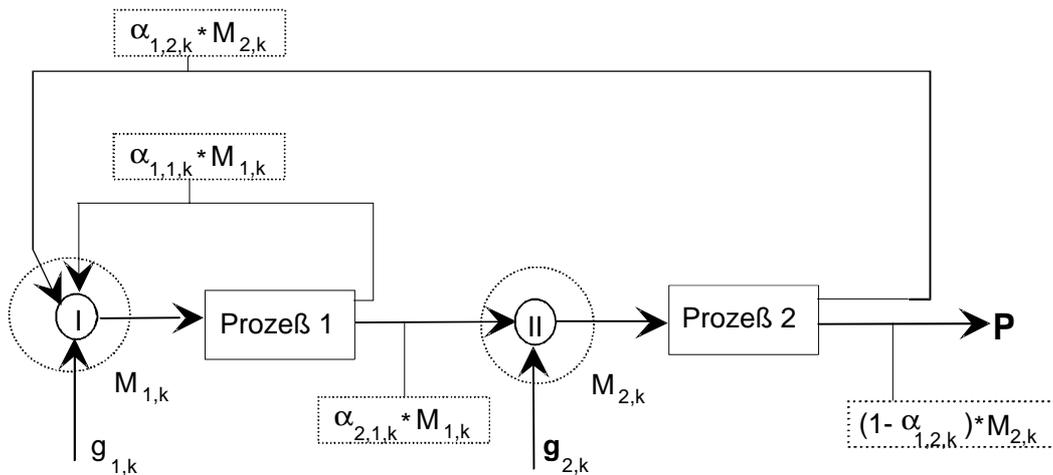


Bild 5-1: Modellprozess mit zwei Prozesselementen und Rückführung von Stoffströmen

Für den Modellprozess in Bild 5-1 lauten die Bilanzgleichungen für die Stoffkomponente k:

$$\begin{aligned}
 (1 - \alpha_{1,1,k}) * M_{1,k} - \alpha_{1,2,k} * M_{2,k} &= g_{1,k} \\
 - \alpha_{2,1,k} * M_{1,k} + M_{2,k} &= g_{2,k}
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

Der Produktstrom  $P_k$  ergibt sich aus der Gleichung

$$(1 - \alpha_{1,2,k}) * M_{2,k} = P_k
 \tag{5.3}$$

Das lineare Gleichungssystem 5.2 wird für m Bilanzknoten und n Prozessströme in Form von Gl. (5.4) geschrieben. Die Massenströme M werden dabei in den Vektor der Unbekannten x und die Feedströme g in den Lösungsvektor b umbenannt. Die Trennfaktoren  $\alpha$  werden zur Koeffizientenmatrix  $A_k = (a_{j,i,k})$  zusammengefasst.

$$\begin{aligned}
 a_{11} * x_1 + a_{12} * x_2 + a_{1n} * x_n &= b_1 \\
 a_{21} * x_1 + a_{22} * x_2 + a_{2n} * x_n &= b_2 \\
 a_{m1} * x_1 + a_{m2} * x_2 + a_{mn} * x_n &= b_m
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

## 5.2 Theorie zur Entwicklung der Funktionsmodelle

Die nachstehenden Ausführungen dienen der Zusammenfassung des Kenntnisstandes und zur Ermittlung des experimentellen Datenbedarfs, der zur Entwicklung der Funktionsmodelle erforderlich ist.

### 5.2.1 Kinetik der thermischen Proteindenaturierung

Die thermisch schonende Verarbeitung der Ölsaaten ist Ziel des bearbeiteten Verfahrenskonzepts. Für die simultane Öl- und Proteingewinnung aus Raps ist das Erhalten der Speicherproteinlöslichkeit bei gleichzeitiger Inaktivierung der Myrosinase eine wesentliche Voraussetzung.

Die Umwandlung der nativen in die denaturierte Proteinstruktur verläuft nicht in einem Schritt, sondern über einen predenaturierten Zustand der Auffaltung. Die Änderung der räumlichen Konformation von Proteinen (nativ → denaturiert) läuft nach der Aktivierung als endotherme Reaktion ab [Ledward 1979].

Bei der Denaturierung treten bei globulären Proteinen, wie dem 12 S-Protein, anstelle der löslichen, hydrophilen Aminosäuren unlösliche, hydrophobe Aminosäuren aus dem Inneren der Struktur an die Grenzfläche zum Lösemittel. Die geänderte räumliche Konformation globulärer Proteine bewirkt im Vergleich zum nativen Zustand eine schlechtere Löslichkeit in Wasser (oder ähnlichen polaren Lösemitteln) und eine vergrößerte Ölbindekapazität [Cheftel 1992].

Die thermische Denaturierung von Proteinen wird als irreversible Reaktion erster Ordnung angesehen, wobei die Strukturänderungen als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet werden [Cheftel 1992]:

$$\frac{d A(t)}{dt} = -k_d A(t) \quad (5.5)$$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  von der Temperatur kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$k_d = k_\infty \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T}\right] \quad (5.6)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_a$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  sind experimentell ermittelbar. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{00}$  kann im Arrhenius-Diagramm grafisch aus  $1/T = 0$  am Schnittpunkt der Ordinate bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie und die Geschwindigkeitskonstante sind mit guter Näherung temperaturunabhängig.

Die Aktivierungsenthalpien liegen zwischen 120 und 500 kJ/mol. Diese Werte zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Denaturierungsreaktion an. Die Neigung des Proteins zur Denaturierung hängt außerdem stark

- vom pH-Wert,
  - von der relativen Gleichgewichtsfeuchte des Proteins und
  - von der Ionenstärke
- ab.

Die Temperatur der maximalen Denaturierungsrate wird durch den Wassergehalt der Proteine stark beeinflusst. Die maximale Denaturierungsrate für lufttrockene Proteine liegt um ca. 80 K höher als bei gelösten Proteinen [Cheftel 1992]. Bild 5-2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der thermischen Denaturierung für isolierte Rapsproteinpräparate, die durch Extraktion, Ultrafiltration und Gefrier-trocknung thermisch schonend im Labormaßstab aus entfettetem Raps isoliert wurden [Behlau 1990].

Die Daten beschreiben die Denaturierung im Temperaturbereich zwischen 84 und 95 °C. Zur Beurteilung der thermischen Mehlbehandlung (Denaturierung der Myrosinase bei gleichzeitigem Erhalt der nativen Speicherproteineigenschaften) muss die Denaturierung experimentell untersucht werden. Zudem ist zu prüfen, ob die Denaturierungskinetik von wiedergelösten Proteinisolaten auf die Bedingungen der Mehlblanchierung übertragbar ist. Aus beiden Kinetiken soll der optimale Betriebspunkt (Temperatur-Zeit-Regime) für die thermische Konditionierung abgeleitet werden, um eine ausreichende Enzymaktivierung bei gleichzeitig minimiertem Anteil an denaturierten Speicherproteinen zu erhalten.

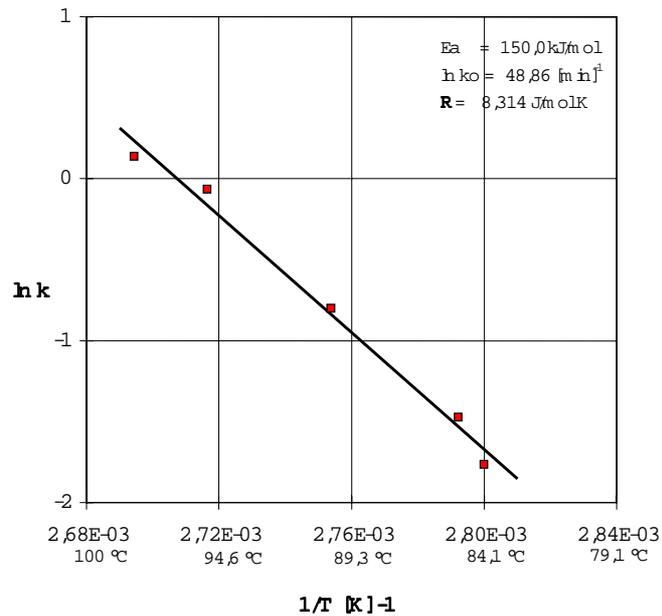


Bild 5-2: Denaturierungskinetik für wiedergelöste Rapsproteinisolate [Behlau 1990]

Die Aktivierungsenergie der wiedergelösten Rapsproteinisolate beträgt für eine Reaktion erster Ordnung 150 kJ/mol, der Frequenzfaktor  $\ln k_0$  berechnet sich zu  $48,86 \text{ min}^{-1}$ .

### 5.2.2 Modellvorstellungen zum mechanischen Aufschluss mittels Hochdruckhomogenisatoren und hochtourigen Rotor-Stator-Maschinen

Nach dem Stand der Extraktionstechnik können Öl und Proteine mit Wasser aus den äußeren Zellschichten (Randzonen) von zerkleinerten Mehlen extrahiert bzw. ausgewaschen werden. Nach dem Trockenmahlprozess muss zum Erreichen wirtschaftlicher Öl- und Proteinausbeuten üblicherweise ein Zellaufschluss durch ein Nasszerkleinerungsverfahren erfolgen.

Arbeitsprinzipien von Homogenisierprozessen werden im Bild 5-3 schematisch mit entsprechenden apparativen Beispielen angeführt.

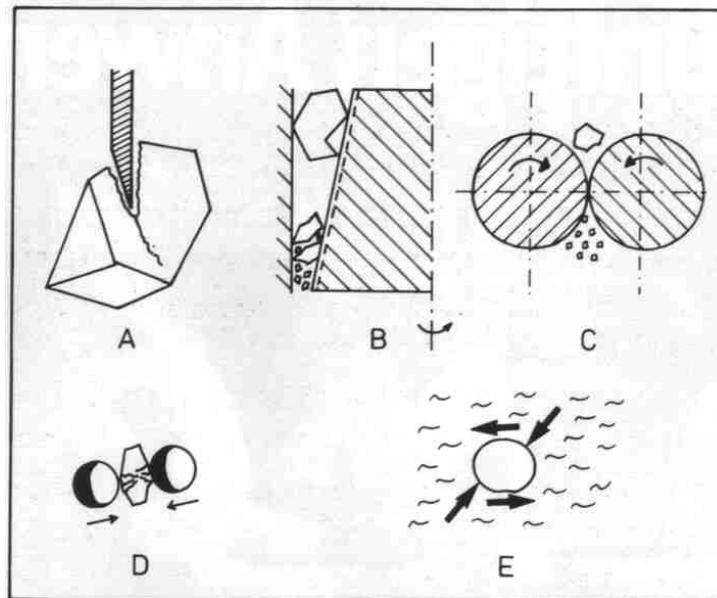


Bild 5-3: Arbeitsprinzipien von Zerkleinerungsmaschinen [Holley 1984]

A-D: Zerkleinerung durch Kontaktkräfte. A: Schneidende Verfahren, z.B. Kutter, B: Kolloidmühlen, C: Walzenstuhl, D: Verfahren mit losen Mahlkörpern, E: Beanspruchung durch die umgebende Flüssigkeit

Für die Homogenisierung von Rapsmehl kommt grundsätzlich der Aufschluss in einem Hochdruckhomogenisator (HDH) oder in einem schnell laufenden Dispergierwerkzeug vom Typ "Ultra Turrax (UT)" in Betracht. Für das Ermitteln der Extraktionsausbeute an Öl und Protein wird bezüglich des Einflusses des mechanischen Saatenaufschlusses die Partikelgröße ( $d_p$ ) und die Größe des Randzonenvolumens (RZV) in Abhängigkeit von der volumen- oder massebezogenen Zerkleinerungsleistung ( $P/V$ ) festgestellt. Hierfür kann das Modell der spontanen Extraktion angesetzt werden, welches von der sofortigen Extraktion eines Randzonenvolumens der Feststoffpartikel ausgeht [Schneider 1991].

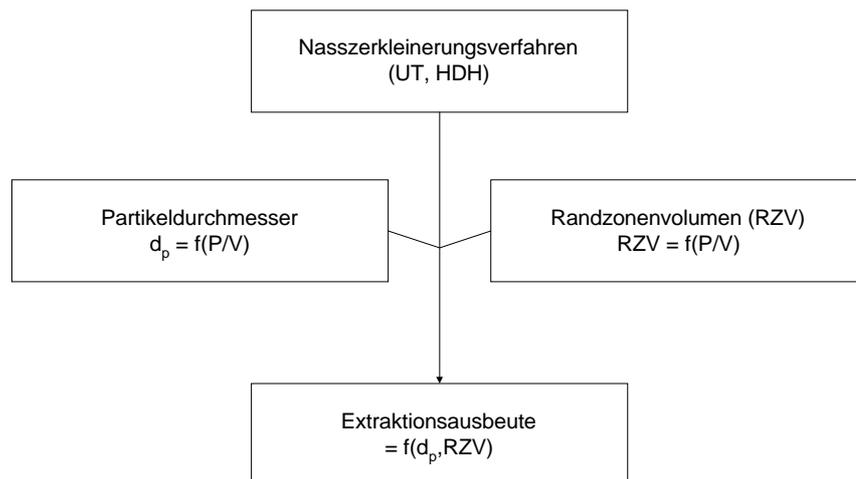


Bild 5-4: Modellvorstellung zur Wechselwirkung von Nasszerkleinerung und spontaner Extraktion

Das HDH-Verfahren wird für den Aufschluss von vorgequollenen Maisgrits in der Maisstärkeextraktion beschrieben [Wittig 1990]. Der Hochdruckzellaufschluss produziert im Vergleich zum UT-Verfahren Partikel, die eine zusammenhängende Struktur besitzen und deshalb leichter aus der Suspension

separiert werden können [Tonnius 1982]. Für das UT-Verfahren spricht, dass kleinere Partikel größere spezifische Oberflächen haben, die den Mechanismus der spontanen Extraktion begünstigen. Die Trennung von extrahiertem Öl erfolgt auf Grund der Dichtedifferenz, für Proteine muss zusätzlich das thermodynamische Löslichkeitsgleichgewicht als Funktion des pH-Wertes beachtet werden.

### 5.2.2.1 Mechanismen der Zerkleinerung in der HDH-Düse

Primäre Wirkung der Dissipation der mechanischen Energie im Hochdruckhomogenisator ist die Zerkleinerung der Mehlpartikel und die Zellenzerstörung. Kriterium für die Güte der Homogenisierung ist der Grad der Zellenzerstörung, um die Voraussetzung für die spontane Extraktion von Inhaltsstoffen zu schaffen.

	Theorie	Modell	notwendige Bedingungen
1	Bruch		$d > h$
2	Explosion bei plötzlicher Entspannung		Kompressibilität des Tröpfchens
3	Schwingung		Schwingungszeit > Verweilzeit im Spalt
4	Prall und Stoß		Tröpfchen'flug'weg > Grenzschichtdicke
5	Druckgradienten		$\frac{\Delta p}{\Delta t} \gg \left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)_{\text{krit.}}$
6	Scherung		$\frac{\eta_i}{\eta_o} < 50$
7	Turbulenz		Turbulenzwirbelgröße $\leq d$
8	Kavitation	verschiedene	Unterschreiten des Dampfdrucks im Spalt

Bild 5-5: Beanspruchungsmechanismen beim Hochdruckaufschluss [Kiefer 1977]

Die Beanspruchungsmechanismen der Zerkleinerung von fluiden Partikel in ein HDH-Düse sind in Bild 5-5 nach Art der Kraftübertragung als Modell dargestellt. In Bild 5-6 wird die HDH-Düse als Flachdüse im Schnitt zusammen mit dem radialen Druckverlauf über den Verfahrensweg dargestellt.

Die Flüssigkeit und die darin enthaltenden Partikel erfahren im Zulauf der Düse auf Grund der Reduktion der Strömungsquerschnitts eine starke Beschleunigung. Die dieser Einlaufzone (vgl. Bild 5-6 Zone A) werden die Partikel durch die Mechanismen:

- Bruch, Prall und Stoß, Druckgradient, Scherung und Turbulenz (vgl. Bild 5-5)

beansprucht. Auf Grund der Beschleunigung stellt sich in der Zone A der Druckverlust ( $p_{\text{HDH}} - p_1$ ) ein. Die Differenz zwischen dem statischen Druck  $p_{\text{HDH}}$  der Flüssigkeit vor der Düse (z.B. 400 bar) und den minimalen Druck in der Radialdüse  $p_1$  ((Temperatur in HDH- Düsenspalt; Wasserdampfdruck)= (20 °C; 0,152 bar)) ist bestimmt durch den Dampfdruck des Wassers. Bei der Betrachtung der maximalen Geschwindigkeit der Suspension wird der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit vor der Düse in der Energiebilanz (Gleichung 5.7) vernachlässigt.

Der Bereich der maximalen Strömungsgeschwindigkeit ist auch der Bereich in dem die Mechanismen:  
 - Explosion, Schwingung, Druckgradienten, Scherung, Turbulenz und Kavitation  
 für die Zerkleinerung verantwortlich zu machen sind.

Im Bereich der maximalen Strömung entstehen Gasblasen an Grenzflächen, die durch örtliche Siedeprozess entstehen. Grund: Der minimalen Druck in der Radialdüse  $p_1$  ist in der Zone der maximalen Geschwindigkeit gleich den Dampfdruck, so dass örtlich Gasblasen entstehen. Es bildet sich somit eine Gas-Flüssig-Flüssig-Fest Mehrphasenströmung aus. Diese Strömungsform liegt oberhalb von 100m/s im Überschallbereich. In dieser Zone (vgl. Bild 5-6: Zone B) liegt konstant der minimalen Druck in der Radialdüse  $p_1$  vor.

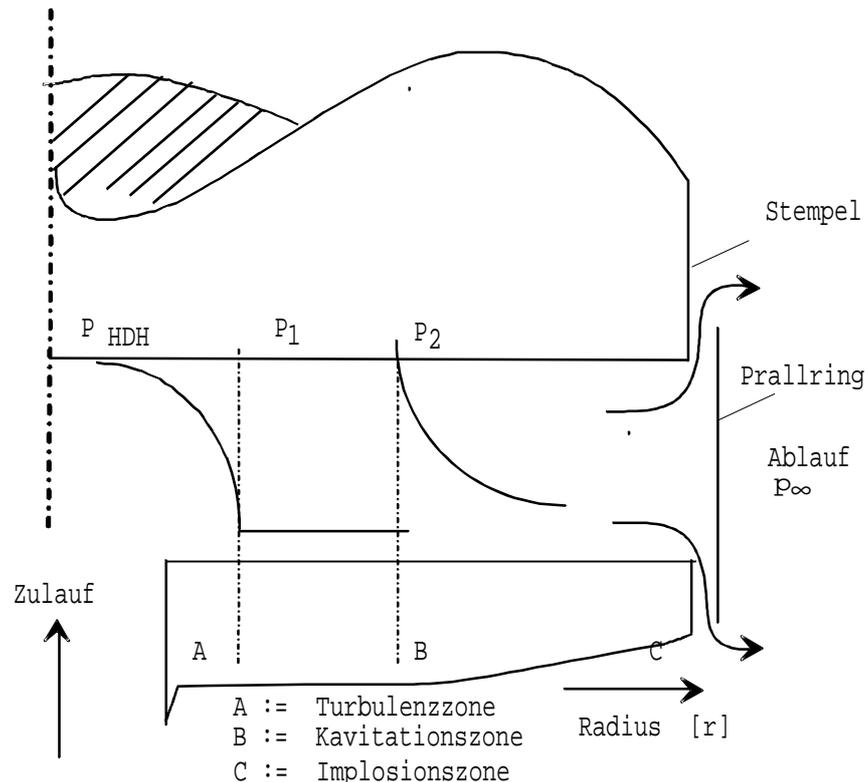


Bild 5-6: Schematische Darstellung des radialen Druckverlaufes in der Flachventildüse

Der Intensität und Zahl der Kavitationsereignisse unterscheiden sich bei laminarer und turbulenter Grenzschicht. Bei turbulenter Grenzschicht, die z.B. bei rauen Oberflächen in der Hauptströmung auftritt, ist ein starker Hauptstoß senkrecht zu benachbarten Oberflächen vorhanden [Schlichting 1951]. Eine laminare Grenzschicht tritt an suspendierten Partikeln auf, wenn die Partikel (z.B. Bakterien) bei geringer Dichtedifferenz zur kontinuierlichen Phase auf Grund der regulären Scherströmung rotieren. Die Partikeleigenbewegung wird dann von mehreren, aber in der Intensität abgeschwächten Verdichtungsstößen überlagert [Cherry 1990, Büschelberger 1987].

Die maximale Geschwindigkeit der Suspension im Düsenpalt kann unter Vernachlässigung der Einlauf- und Reibungsverluste über die Energiebilanz (Gl. 5.7) bestimmt werden.

$$P_{\text{HDH}} - P_{\text{Düse}} = \frac{\rho}{2} c_{\text{max}}^2 \quad (5.7)$$

Die theoretische Spalthöhe  $h$  in Gl. 5.8 ergibt aus Gl. 5.7 und der Kontinuitätsbedingung zu:

$$h = \frac{V_a}{2\pi r_i} \sqrt{\frac{\rho}{2(\rho_{HDH} - \rho_{Düse})}} \quad (5.8)$$

Für Flachdüsen kann die Kontraktionszahl zu 1 gesetzt werden [Kurzhaus 1977]. Die massebezogene Leistungsdichte  $\varepsilon$  im Düsenpaltvolumen kann wie folgt dargestellt werden:

$$\varepsilon = \frac{\Delta p V}{\rho V_{spalt}} \quad (5.9)$$

Die Höhe des Ringspaltes ist bei den üblichen federbelasteten Homogenisierventilen eine Funktion des Homogenisierdruckes. Aus Gl. (5.8) und Gl. (5.9) folgt somit:

$$\varepsilon \propto \Delta p^{1,5} \quad (5.10)$$

Empirisch festgestellt wurde, dass der stabile Endpartikeldurchmesser von Öl/Wasser-Emulsionen (z.B. Kuhmilch) als Funktion des Homogenisierdrucks bzw. der Leistungsdichte beschreibbar ist [Karbstein 1994, Walstra 1975].

$$\bar{d} \propto \Delta \varepsilon^{-0,4} \quad (5.11)$$

Gleichung (5.11) ist für turbulente Strömungsbedingungen bei Leistungsdichten im Bereich von  $10^2$  bis  $10^4$  W/kg und in laminarer, kavitationsfreier HDH-Spaltströmung gültig [Kiefer 1977]. Bei höheren Leistungsdichten und feineren Anfangspartikelverteilungen wird, bezogen auf die relative Zerkleinerungswirkung, die investierte Leistungsdichte weniger effizient genutzt. Für Leistungsdichten oberhalb  $10^7$  W/kg wird die Korrelation zur Partikel-Endgröße mit Gleichung (5.12) beschrieben [Mohr 1987]:

$$d_p \propto \varepsilon^{-0,25} * v_c^{0,75} \quad (5.12)$$

### 5.2.2.2 Aufschluss in Rotor-Stator-Maschinen vom UT-Typ

Zellaufschluss-wirksame turbulente Strömungsverhältnisse treten auch in der Dispergierzone von Rotor-Stator-Maschinen auf.

In turbulenter Strömung geben große Turbulenzwirbel ihre Energie an kleinere Wirbel und diese an noch kleinere Wirbel ab. Die kinetische Wirbelenergie wird letztlich durch innere Reibung in Wärme umgewandelt. Beim Durchlaufen dieser "Dissipationskaskade" treten in der turbulenten Strömung (Schub-)Spannungszustände auf (sogenannte Reynolds'sche Scheinspannungen, weil diese Spannungszustände eigentlich auf der Massenträgheit des Fluids und nicht auf viskoser Reibung zwischen Strömungsschichten beruhen). Wenn diese Spannungen auf die Oberfläche mitgeführter Partikel wirken, werden an bzw. in diesen wiederum zerkleinerungswirksame Spannungen induziert. Daneben werden in der Literatur für Rotor-Stator-Dispergierzonen vom UT-Typ auch die Zerkleinerungsmechanismen "Stoß mit der Werkzeugwandung" in den radialen Umlenkzonen des Scherspalt, d.h. Beanspruchung überwiegend durch Normalspannungen, und "Laminare Scherung", d.h. auf viskosen Strömungseffekten beruhende Schubspannungsinduktion, diskutiert.

Unter der Voraussetzung, dass die Partikel-Anfangsgröße wesentlich kleiner als die Ringspaltbreite bzw. die radialen Durchbrüche in diesen Dispergierzonen ist, hat man sich bis heute zur Beurteilung ihrer Zerkleinerungswirkung ausschließlich auf die Korrelation der Partikel-Endgröße mit geeignet ermittelten Leistungsdichten beschränkt. Das Studium der strömungsmechanischen Theorie dient somit mehr der Ermittlung der "richtigen" Leistungsdichte (Dissipation) als der Aufklärung der elementaren Zerkleinerungsmechanismen. Gleichwohl gibt es eine Korrelation zwischen der kleinsten existenten Wirbelgröße und der Stabilität von Partikeln bestimmter Durchmesserklassen im turbulenten Strömungsfeld.

Die Größenordnung der kleinsten energieübertragenden Wirbel  $l_D$  im *feinturbulenten Bereich* kann nach der Theorie der lokalen Isotropie nach Kolmogoroff [Cherry 1990] über die kinematische Viskosität und die massebezogene Leistungsdichte abgeschätzt werden:

$$l_D \equiv \sqrt[4]{\frac{v^3}{\varepsilon}} \quad (5.13)$$

Ist der Partikeldurchmesser sehr viel größer als die Abmessung der Wirbel des feinturbulenten Bereiches nach Kolmogoroff ( $d_p \gg l_D$ ), dann findet eine sekundäre Zerkleinerung zwischen den Wirbelballen statt [Mohr 1987]. Für den maximalen stabilen Partikeldurchmesser leitet sich, angegeben für den Fall einer nicht mischbaren Flüssigkeit als disperse Phase, eine Proportionalität zu den in Gl. (5.14) angegebenen Strömungsgrößen ab:

$$d_{p,max} \propto \frac{\sigma^{3/5}}{\rho_c^{3/5} \varepsilon^{2/5}} \quad (5.14)$$

Für Zellkulturen tierischen Ursprungs und für Ton/Polyacrylamidflocken wird in der Literatur gezeigt, dass die im Couette-Rheometer-Spalt erzeugten stabilen Partikel-Enddurchmesser proportional zum Kehrwert der angelegten Schubspannung  $\tau$  sind [Hoffmann 1995, Cherry 1990]:

$$d_{end} \propto \frac{1}{\tau} \quad (5.15)$$

Die Ton/Polyacrylamidflocken bestanden in diesem Fall aus Primärpartikeln der Größe 20  $\mu\text{m}$  und haben somit eine ähnliche Größe wie die Mikrostruktur der Rapssaat. Tatsächlich unterscheiden sich die Korrelationen zwischen der stabilen maximalen Partikelgröße und der Leistungsdichte in laminarer und turbulenter Dispergierzone nur geringfügig voneinander. Setzt man für die elementare Dissipation  $\varepsilon$  an einem Fluidteilchen die aus dem allgemeinen Fließgesetz  $\tau = \eta \cdot v$  ableitbare Größe  $\varepsilon = \tau^2 / \eta$  in die Relation (5.15) ein, so erhält man  $d_{end} \propto \varepsilon^{-0,5}$  also den Exponenten -0,5, während der Exponent der Dissipation für den Fall der turbulenten Scherung bei -0,4 liegt.

Abweichungen der in der Literatur aus experimenteller Sicht gefundenen Exponenten liegen allemal im Bereich von +/- 0,1, so dass es für die Zwecke dieser Arbeit gerechtfertigt erscheint, in keine Diskussion zur laminaren oder turbulenten Scherbeanspruchung einzutreten. Als Exponent für die Leistungsdichte kann zur Bestimmung der Grenzpartikelgröße ein Wert von -0,4 bis -0,5 angenommen werden. Die dissipierte Energie pro Zeiteinheit ( $P_{Diss}$ ) kann mit guter Näherung aus der Leistungsaufnahme der Maschine unter Last und unter Abzug ihrer Pumpenleistung  $Q \cdot \Delta p$  ermittelt werden. Das Dissipationsvolumen kann für einen gegebenen Maschinentyp als konstant angenommen werden, so dass beim Vorliegen einiger experimenteller Anfangsdaten eine "Dispergierfunktion" durch Regressionsrechnung unter Verwendung des Potenzgesetzes  $d_{Grenz} = \text{const} \cdot P_{diss}^{-y}$  ermittelt werden kann, wobei  $y$  einen Wert zwischen 0,4 und 0,5 annehmen sollte (Randbedingung für die Regression).

Auch die Stoffübergangsrate bei einer Flüssig/Flüssig Extraktion kann durch strömungsmechanische Maßnahmen gesteigert werden. Formal wird eine Stoffstromdichte  $n_A$  als Produkt von Konzentrationsdifferenz und Stoffübergangskoeffizient beschrieben:

$$n_A = \dot{\beta} \cdot \Delta c_A \quad (5.16)$$

So findet man in der Literatur [Mersmann 1986] unter anderem eine Abhängigkeit des

Stoffübergangskoeffizienten  $\dot{\beta}$  einer Flüssig-Flüssig-Extraktion von der Leistungsdichte  $\varepsilon$  unter der Annahme einer äquimolaren Diffusion in turbulent strömenden Flüssigkeiten gemäß

$$\beta \propto \left( \frac{D_{AB}^2 \varepsilon}{\nu} \right)^{0,25} \quad (5.17)$$

Der Stoffübergang bei der Extraktion kann beschleunigt werden, weil Konzentrationsgrenzschichten mit zunehmender Dissipation dünner bzw. von Strömungswirbeln durchschlagen werden. Allerdings besagt der Exponent 0,25, dass zur Verdoppelung der Stoffübergangsrate die 16-fache Leistungsdichte notwendig ist.

Tabelle 5-2 fasst für Verfahren der Partikelzerkleinerung in Suspensionen die Beziehungen für kleine bis mittlere Leistungsdichten von 0,1 bis  $10^4$  W/kg und für große Leistungsdichten von  $10^7$  bis  $10^9$  W/kg zusammen.

Tabelle 5-2: Mathematische Beziehungen zwischen dissipierter Energie und Endpartikeldurchmesser zur Modellierung der spontanen Extraktion

Hochdruckhomogenisator (empirisch)  $100 < \varepsilon < 10000$ W/kg (Kavitation, Bruch, Prall)	Gl. 5.11	$d_p \propto \varepsilon^{-0,4}$
Hochdruckhomogenisator (empirisch)  $10^7 < \varepsilon < 10^9$ W/kg (Kavitation, Bruch, Prall)	Gl. 5.12	$d_p \propto \varepsilon^{-0,25}$
Turbulente Strömung (grob-turbulente Wirbel: $d_p \gg l_D$ )	Gl. 5.14	$d_p \propto \varepsilon^{-0,4}$
Turbulente Strömung (feinturbulente Wirbel: $d_p < l_D$ )	Gl. 5.13	$d_p \propto \varepsilon^{-0,25}$
Stoffübergangskoeffizient $\beta'$ für äquimolare Diffusion	Gl. 5.17	$\beta \propto \varepsilon^{-0,25}$

Festzuhalten ist, dass beim Einsatz von Dispergierapparaten der mechanische Energieeinsatz vorwiegend zur Primärpartikelzerkleinerung genutzt werden sollte. Auf diese Weise wird der Mechanismus der "Spontanen Extraktion" begünstigt. Eine Unterstützung des diffusionskontrollierten Stoffübergangs durch strömungsmechanische Maßnahmen ist energetisch weniger effizient. Die in der Literatur gefundenen Hinweise lassen erkennen, dass eine weitgehende Zerstörung der Oleosome mechanisch machbar erscheint, allerdings möglicherweise nicht in einem einzelnen Durchgang durch eine Dispergierzone. Eine andere, derzeit nicht beantwortbare Frage ist, inwieweit dabei stabile O/W-Emulsionen entstehen, die die anschließende Ölabtrennung erschweren.

### 5.2.3 Enzymatische Zellwandhydrolyse

Die enzymatische Zellwandhydrolyse dient im Rahmen der simultanen Öl- und Proteinextraktion der Verbesserung der Entölungseigenschaften mechanisch aufgeschlossener Zellverbände [Fullbrook 1983].

Formal wird die enzymkatalysierte Zellwandhydrolyse als Einsubstratreaktion mit Gl.(5.18) beschrieben:



Die Reaktion beginnt mit der Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes [ES]. Nach Michaelis-Menten folgt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion der Konzentration des Komplexes [ES]. Für den Fall des Substratüberschusses erreicht die Reaktionsrate die maximale Geschwindigkeit  $v_{\max}$  (Gl. 5.19):

$$v = [ES] \cdot k_2; \quad v_{\max} = E_o \cdot k_2 \quad (5.19)$$

Zellwandhydrolysierende Enzyme setzen niedermolekulare lösliche Kohlenhydrate frei. Die Änderung des osmotischen Drucks der Lösung ist als Messgröße zur Ermittlung der Hydrolyseaktivität geeignet [Olsen 1988].

Unter den Bedingungen des Substratüberschusses kann aus dem Verlauf der Konzentration an Reaktionsprodukten über der Zeit die substratspezifische Anfangs-Enzymaktivität  $E_o$  ermittelt werden.

Die Cellulosefibrillen werden nach partieller Hydrolyse der Hemicellulosen als Substrat für Cellulasen verfügbar. Kristalline Cellulose ist gegenüber der Quellung und dem enzymatischen Abbau unempfindlicher. Kochen und mechanisches Zerkleinern der Mehle wird der Anteil der löslichen Pektine vergrößert. Zudem lösen die Wasserstoffbrücken der kristallinen Cellulose. Auf diese Weise wird die enzymatische Abbaubarkeit der Zellwände verbessert [Gattinger 1990].

Das Kochen der Saat ist im Rahmen dieser Untersuchung auf die Inaktivierung der Myrosinase beschränkt. Die experimentellen Untersuchungen der enzymatischen Hydrolyse beschränken sich deshalb auf die Auswahl der benötigten Enzymaktivitäten für nicht gekochte Zellwandisolate (vgl. Material und Methoden).

## 5.2.4 Simultane Fest-Flüssig-Extraktion von Öl und Protein

### 5.2.4.1 Spontane und diffusionskontrollierte Fest-Flüssig-Extraktion von Öl

Die Fest-Flüssig-Extraktion ist ein Standardprozess der Verfahrenstechnik. Der Stoffübergang eines Substrats aus einem festen Träger wird durch vier Transportphänomene beschrieben:

- 1. Eindringen des Lösemittels in die Poren/Kapillaren des Feststoffs
- 2. Lösen des Substrats im Lösemittel
- 3. Rücktransport der Lösung an die Phasengrenze
- 4. Übergang der Lösung von der Phasengrenze in die flüssige Phase (Extrakt).

Die Theorie des Stoffübergangs wird wie folgt beschrieben:

Das Austragen eines Substrats aus einem festen Träger, z.B. einer idealen porösen "Tonplatte", erfolgt durch ein Lösemittel, das die Platte benetzt. Der Stoffübergang des Substrats erfolgt diffusiv. Die theoretische, mittlere Substratbeladung der Platte kann als Funktion der Zeit  $t$  ermittelt werden (2. Fick'sche Gesetz). Unter diesen Bedingungen beschreibt Gl. (5.20) die Kinetik der Extraktion:

$$\begin{aligned} \frac{X(t)}{X_o} &= \frac{1}{a} \int_0^a \frac{X(t,s)}{X_o} ds \\ &= \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{a^2}\right) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Bild 5-7 zeigt den mit Gl. (5.21) modellierten örtlichen Konzentrationsverlauf des Substrats  $(C - C_o / C_1 - C_o)$  am Beispiel der idealisierten Tonplatte; die sich in einem Lösemittel"bad" mit unendlicher Ausdehnung befindet ( $C_o = 0$ ) und anfänglich eine gleichverteilte Substratbeladung  $C_1$  besitzt. Die einzelnen Kurven sind für verschiedene Werte des dimensionslosen Quotienten  $D \cdot t / a^2$  abgetragen, wobei  $a$  die halbe Plattendicke bedeutet.

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\{-D(2n+1)^2\pi^2 t/4a^2\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2a} \quad (5.21)$$

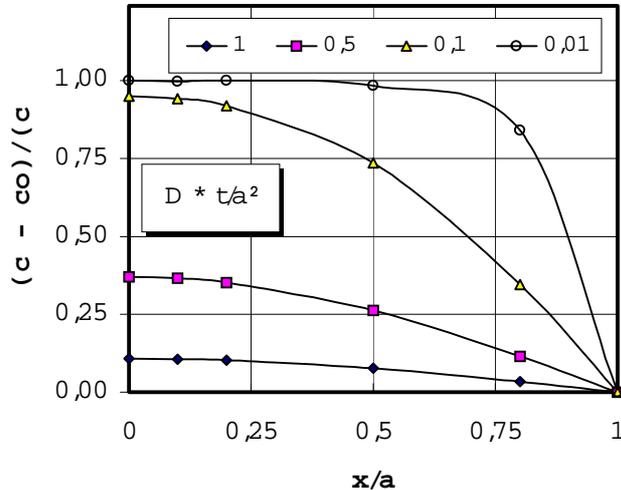


Bild 5-7: Instationäre Diffusion im System "Tonplatte" nach [Crank 1975]

Für reale Stoffsysteme gibt Tabelle 5-3 Beispiele für Diffusionskoeffizienten der Fest-Flüssig-Extraktion von Koffein, Rübenzucker und Sojaöl an.

Tabelle 5-3: Diffusionskoeffizienten für die Fest-Flüssig-Extraktion verschiedener Rohstoffe [Schwartzberg 1982]

Trägerstoff/ Substrat Y	Lösemittel	Parameter	Temperatur [°C]	$D_S \cdot 10^{-10}$ [m <sup>2</sup> /s]
Grüner Kaffee/ Koffein	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44 % Wasser	30	0,47
			33,5	0,53
			37	0,89
Zuckerrübe/ Saccharose	Wasser	Schnitzel- dicke 2 mm	75	5,3
Sojaflakes/Öl	Hexan	Flakesdicke	0,56 mm	min./max. 0,13/1,13
			0,43 mm	0,21/1,08
			0,36 mm	0,18/1,01
			0,24 mm	0,17/0,83

Für Koffein und Rübenzucker reichen Modellvorstellungen analog der "porösen Platte" aus, um den instationären Stoffübergang der Extraktion mit *einem* Diffusionskoeffizienten zu beschreiben. In Anlehnung an die Praxiserfahrung zeigt Tabelle 5-3, dass pro 10 K eine Verdopplung der Diffusionsrate erzielbar ist. Zum Beispiel steigt der Diffusionskoeffizient für Koffein um das 1,9-fache, wenn die Temperatur um 7 K steigt. Der Diffusionskoeffizient der Zuckerextraktion ist mit  $5,3 \cdot 10^{-10}$  [m<sup>2</sup>/s] im Vergleich zur Koffein- und Ölextraktion groß, was durch die Hydrophile des Zuckers erklärbar ist.

Wie bereits in Bild 2-5 dargestellt, verläuft die zeitliche Abnahme der Ölkonzentration am Beispiel der Extraktion mit Hexan in der halblogarithmischen Darstellung nicht linear, sondern entwickelt sich asymptotisch gegen einen Restölgehalt. Für die Auslegung der Extraktion wird das reale Verhalten, wie in Tabelle 5-3 für Soja dargestellt, mit *zwei* Diffusionskoeffizienten (min./max.) beschrieben.

Das Extraktionsverhalten von Öl aus Ölsaaten mit Hexan wird besser durch eine Kombination zweier

Extraktionsmodelle, das der *spontanen* und das der *diffusionskontrollierten Extraktion* beschrieben.

Im Modell der spontanen Extraktion (vgl. Bild 5-8) wird ein spontan extrahierbares Randzonenvolumen betrachtet. Das Randzonenvolumen ist quantitativ proportional zur Gesamtzahl der geöffneten Zellen. Die geöffneten Zellen liegen in der äußeren Schicht des homogenisierten Partikels. Bei vollständigem Zellenaufschluss entspricht die Dicke des Randzonenvolumens dem mittleren Partikelradius  $R$ . Die Zahl der geöffneten Zellschicht wird durch den Parameter  $\beta$  erfasst, der gleichwertige Zellendurchmesser  $d_{gl}$  beschreibt den Durchmesser für die rechteckigen Speicherzellen.

$$d_{gl} = \frac{4 d H}{2 (d + H)} \quad (5.22)$$

Für Rapssaatzellen mit Abmessungen von ca.  $20 \times 30 \mu\text{m}$  ergibt sich der gleichwertige Durchmesser zu  $24 \mu\text{m}$ .

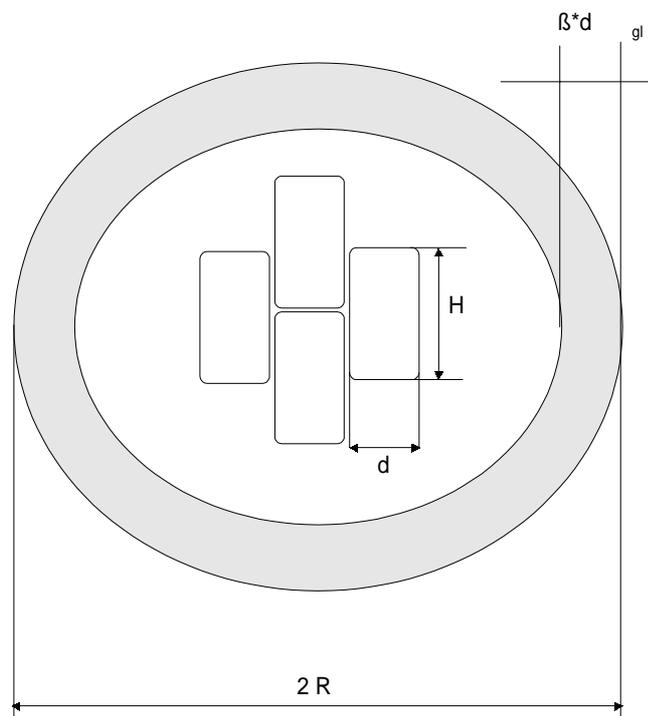


Bild 5-8: Einzelpartikel-Modell für die Spontan-Extraktion

Das Verhältnis aus Randzonenvolumen zum Volumen des Partikels ist gleich dem Verhältnis geöffneter Zellen  $Z_{og}$  zur Gesamtzellenzahl.

Dieser Quotient  $Z_{og}$  kann in Gleichung 5.23. über geometrische Bedingungen definiert werden.

$$Z_{og} = 1 - \left[ 1 - \frac{\beta * d_{gl}}{R} \right]^3 \quad (5.23)$$

Eine Quantifizierung von  $Z_{og}$  wird für die Extraktionskinetik von Ölsaart-Granulaten ( $0,8-1,25 \text{ mm}$ ) in Bild 5-9 dargestellt. Die Kinetik in Bild 5-9 wird in den ersten 6 min von der spontanen Extraktion des Randzonenvolumens bestimmt. Dann folgt der Abschnitt, in dem die spontane Extraktion und die Diffusion aus intakten Zellen überlagert wird. Für die Zeiten  $> 20 \text{ min}$  bestimmt ausschließlich die Diffusion den Stoffübergangsprozess. Die Verlängerung der Tangente an den Abschnitt der Diffusion bis zur Zeit  $t = 0$  liefert den Wert der verschlossenen Zellen  $Z_{ov}$  [Schneider 1991].

Das Bild 5-9 zeigt auf der Ordinate die Anteil der Beladung  $Y$  an Extraktiv (=Öl) zum Zeitpunkt  $t$ . Die Änderungsgeschwindigkeit der Beladungsanteile  $Y(t)/Y_1$  ist eine Funktion der Extraktionsdauer (Zeit), wobei als Parameter die Art der Saat (Kopra, Palmkerne, Rizinus, Raps und Leinsaat) gewählt wurde.

$$Z_{ov} = 1 - Z_{og} \quad (5.24)$$

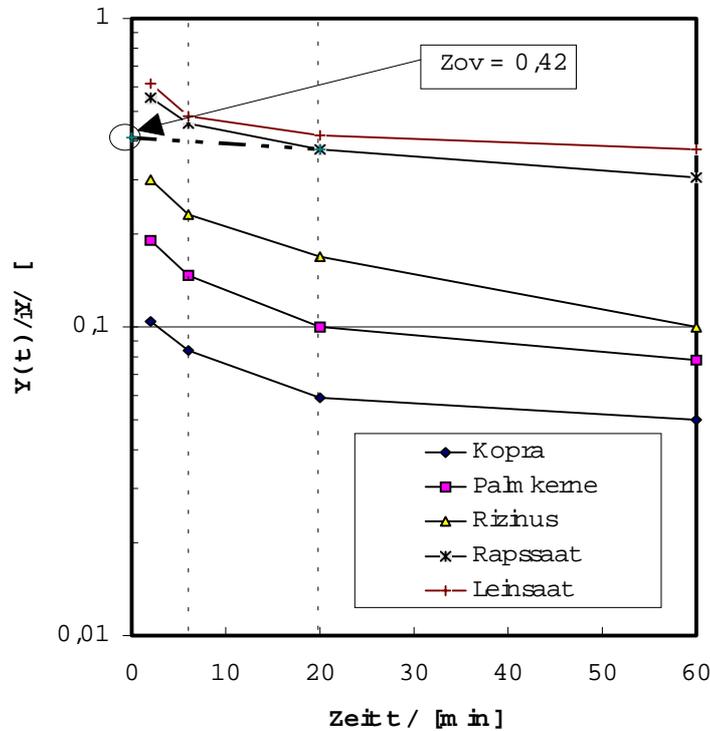


Bild 5-9: Extraktionskinetik von Ölsaaten-Granulaten (0,80-1,25 mm) nach Ergebnissen von [Rac 1967 und Schneider 1991]

Für Rapsaat ergibt sich nach Bild 5-9 der Quotient  $Z_{ov}$  zu 0,42. Damit ist über Gleichung 5.22 auch der Anteil der offenen Zellen  $Z_{og}$  mit 0,58 bestimmt.

Das Quantifizieren der offenen Zellenlagenzahl im Randzonenvolumen ergibt sich über den Quotient  $Z_{og}$  und Gleichung 5.23. Hierfür ist  $\beta$  im Bereich 2 bis 3 zu erwarten. Die Tabelle 5-4 zeigt für die in Bild 5-9 dargestellte Kinetik die Modellparameter (Zellendurchmesser  $d_{gl}$ , Quotient  $Z_{ov}$  und offene Zellenlagenzahl  $\beta$ ) der Ölsaatenextraktion.

Tabelle 5-4: Zellenaufschlusswirkung der Flockierung für verschiedene Saaten

Saat	$d_{gl}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$Z_{ov}$ [-]	$\beta$ [-]
Kopra	102	0,07	2,3
Palmkerne	87	0,11	2,4
Rizinus	72	0,22	2,2
Sonnenbl.	54	0,33	2,3
Raps	24	0,43	3,2
Leinsaat	30	0,44	3,2

Es ist bemerkenswert, dass durch das Flockieren offenbar stets zwei bis drei Zellschichten geöffnet werden ( $\beta$  nimmt Werte zwischen 2 und 3 an), und zwar unabhängig von der Größe der Saatzellen. Das

unterschiedliche Extraktionsverhalten der flockierten Ölsaaten ist somit nicht auf einen unterschiedlichen, auf die Zellenzahl bezogenen Mahlgrad, sondern auf die unterschiedliche Zellengröße zurückzuführen.

#### 5.2.4.2 Spontane und diffusionskontrollierte Fest-Flüssig-Extraktion von Proteinen

Für die Extraktion von pflanzlichen Proteinen aus entölten Saaten (feines Mehl) wurde eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Extraktionszeit festgestellt: nach 15 min sind bereits 95 % der extrahierbaren Menge in das Lösemittel übergegangen und nach 30 min bleibt die Extraktionsausbeute konstant [Behlau 1990].

Die Extraktion von Protein mit Wasser kann während der gesamten Zeit des Stoffübergangs mit einem konstanten Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Allerdings liegt der Diffusionskoeffizient bei der Proteinextraktion mit  $D_{\text{Protein}} = 0,4 \text{ bis } 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  zwei Zehnerpotenzen niedriger als bei der Diffusion von Protein in Wasser [Aguilera 1989]. Der theoretisch ermittelte Diffusionskoeffizient von Proteinen ist aufgrund ihres Molekulargewichtes relativ klein. Die Diffusion von Proteinen setzt zunächst das Auffalten und in Lösung gehen voraus. Sie wird darüber hinaus durch Wechselwirkungen der amphiphilen Seitengruppen, z.B. durch Adsorption an Komplexbildnern oder Zellwandbestandteilen, behindert [Aguilera 1989]. Die Extraktion von Proteinen aus entölten Lupinenflocken (*L. albus*) zeigt, dass unabhängig von der Flockendicke die jeweilige Endkonzentration nach maximal 45 min erreicht wird, wobei die Endkonzentration eine Funktion der Flockendicke ist [Aguilera 1983, 1989].

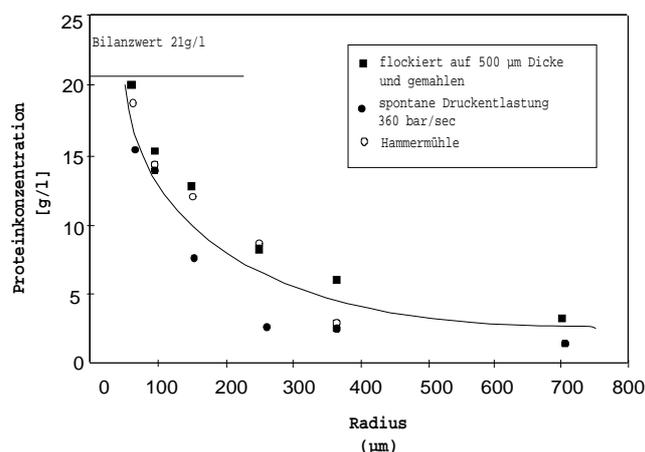


Bild 5-10: Proteinconcentration im Lupinenextrakt als Funktion des Partikelradius unter Variation der mechanischen Zerkleinerung (Protein in TM (Nx6,25) = 52 %, s/l = 1:9; 25 °C; pH 8,5; 30 min)

Bild 5-10 zeigt die Abhängigkeit der Proteinextrakt-Endkonzentration von der Partikelgröße des Lupinenflocken. Für Flocken der Dicke 500 µm erreicht nur die Mehlfraktion mit der Partikelgröße 60 µm die Bilanzkonzentration. Bereits bei verdoppelter Partikelgröße (120 µm) ist der Stoffübergang offenbar limitiert, so dass nur 50 % der Proteine extrahiert werden. Speicherproteine permeieren offenbar nicht durch intakte Zellwände. Die in Bild 5-10 dargestellte durchgezogene Linie beschreibt die Konzentration, die aus der Menge an löslichem Protein folgt, wenn in Gl. (5.23) für die Dicke  $\beta \cdot d$  ein Wert von 30 µm, d.h. ein Wert in der Größenordnung einer Saatzelle eingesetzt wird.

#### 5.2.5 Gegen- und Kreuzstrom-Extraktionsverfahren

Die Modellierung der Fest-Flüssig-Extraktion geht von Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Phasen aus. Im Gleichgewichtszustand findet zwischen der Lösung, die im Feststoff gebunden ist, und der freien Lösung kein Stoffübergang statt [Mersmann 1980].

Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe im Rohstoff und in der wässrigen Phase werden als Beladungen umgerechnet; folgende Parameter sind zur Beschreibung des Stoffsystems erforderlich:

- $X_{\bar{O}_I}$  : Ölanteil im wässrigen Extraktionsmittel (Extrakt)  
 $Y_{\bar{O}_I}$  : Ölanteil im (Feststoff)  
 $X_{TM}$  : ölfreie Trockenmasse im Extraktionsmittel  
 $Y_{PL}$  : lösliche Proteine und weitere lösliche Substanzen im Rohstoff  
 $G$  : Gerüstsubstanz (unlösliche fettfreie Rohstoffmasse)

Mit  $Y_{PL}$  wird der gesamte, in das Lösemittel übergehende Stoff mit Ausnahme des Öls erfasst. Das Lösemittel  $L$  verteilt sich auf den Extrakt und, als gebundene Flüssigkeit  $L_G$ , auf die Gerüstsubstanz. Folgende dimensionslose Größen werden eingeführt:

- $R = L/G$  : Extraktionsverhältnis (liquid/solid)  
 $i = L_G / G$  : Extraktions(Löse-)mittelbindung  
 $\alpha (n) = X(n)/Y(n)$  : Konzentrationsverhältnis in der Extraktionsstufe  $n$

Das Konzentrationsverhältnis  $X_{\bar{O}_I}/Y_{\bar{O}_I}$  wird bei der Ölextraktion mit Wasser durch den Zellaufschlussfaktor  $Z_{OG}$  und die Eindringtiefe  $\beta$  bestimmt. Für das Konzentrationsverhältnis der Proteinextraktion,  $X_{PL}/Y_{PL}$ , ist zudem die maximale Löslichkeit der Proteine unter den jeweils gegebenen Milieubedingungen relevant. Das Konzentrationsverhältnis  $\alpha (n)$  nimmt den Wert 1 an, wenn die Ölkonzentration im Extrakt und im Feststoff ausgeglichen sind. Die Extraktionsausbeuten für Gegenstrom- und Kreuzstromextraktion folgen nach [Mersmann 1980] aus der stufenweisen Massenbilanz zu:

$$\frac{Y_n}{Y_a} = \frac{(1 + \bar{\alpha}^*(R - i))^{n-2}}{(1 + \bar{\alpha}^*(R - i) + \bar{\alpha}^2 * (R - i)^2)^{(n-1)}} \quad (\text{Gegenstrom}) \quad (5.25)$$

$$\frac{Y_n}{Y_a} = \frac{1}{(1 + \alpha (R - i))^n} \quad (\text{Kreuzstrom}) \quad (5.26)$$

Im Vergleich zur Ölextraktion mit Hexan wird für die simultane wässrige Öl- und Proteinextraktion ein deutlich größeres Quellverhalten der Gerüstsubstanz  $G$  (Extraktionsmittelbindung  $i$  wird vergleichsweise groß sein) und der Übergangskomponente  $X_{PL}$  erwartet. Die Extraktionsmittelbindung und die stufenweisen Konzentrationsverhältnisse  $X/Y$  müssen empirisch ermittelt werden.

## 5.2.6 Abtrennen der Ölphase

### 5.2.6.1 Strömungsmechanische Auslegung von Trennapparaten

Der Konzentrierung der mit Wasser extrahierten Ölphase und der Abtrennung des Öls kommt bei der simultanen Öl- und Proteinextraktion eine besondere Bedeutung zu, da große Mengen an Extrakt mit geringer Ölkonzentration erwartet werden.

Die natürliche Größe der Oleosome liegt im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  und kommt damit unter den stoffsystemspezifischen Dichteverhältnissen dem Grenzdurchmesser von in Tellerseparatoren abtrennbaren Partikeln sehr nahe. Partikel in dieser Größenordnung werden bereits durch Schwingungen aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung am Sedimentieren gehindert. Der Grenzdurchmesser wird definiert als Durchmesser der Partikel, die am äußeren Tellerrand gerade noch separiert werden können. Zur Berechnung des Grenzdurchmessers wird ein Kräftegleichgewicht aus Druck- und Widerstandskraft in Tellerspalttrichtung formuliert. Die Modellannahmen sind:

- laminar umströmtes Einzelpartikel,

- Stokes'sches Widerstandsgesetz,
- Partikel haben die Umfangsgeschwindigkeit der Tellerwand,
- keine Massenträgheit der kleinen Partikel.

Unter diesen Annahmen errechnet sich der Grenzdurchmesser nach [Brunner 1979] zu:

$$d_{\text{grenz}} = \sqrt{\frac{27 \dot{V} \rho_{\text{konti}} \tan \theta}{\pi \left(1 - \left(\frac{r_t}{r_a}\right)^3\right) N r_a^3 \Delta \rho \omega^2}} \quad (5.27)$$

Der Grenzdurchmesser ist proportional der Quadratwurzel des Volumenstromes und proportional dem Kehrwert der Winkelgeschwindigkeit der Trommelrotation. Oberhalb einer kritischen Reynoldszahl  $Re^*$  tritt im Tellerspalt eine sekundäre Wirbelströmung auf; bereits abgeschiedene Öltröpfchen werden dann in die Trägerphase zurücktransportiert.

$$Re^* = \frac{h \bar{u}_a}{\nu} \tan \theta \quad (5.28)$$

Tellerseparatoren arbeiten aus Kapazitätsgründen bei Reynoldszahlen um den Wert 30. Die kritischen Reynoldszahlen treten bereits oberhalb von 0,6 auf, so dass mit störenden Taylorwirbeln zu rechnen ist. Partikel, die größer  $d_{\text{grenz}}$  sind, werden nach Gl. (5.29) vollständig separiert. Für kleinere Partikel stellt sich ein Abtrenngrad mit parabelförmigem Verlauf ein:

$$\Phi(d) = \begin{cases} \left(\frac{d}{d_{\text{grenz}}}\right)^2 & \text{für } d < d_{\text{grenz}} \\ 1 & \text{für } d > d_{\text{grenz}} \end{cases} \quad (5.29)$$

Das Bild 5-11 zeigt den Verlauf des realen Partikelabscheidegrades  $\Phi(d)$  als Funktion der Durchsatzleistung und der Separatordrehzahl für das System Wasser/Polyvinylacetat (PVAC). Für kleine Partikel mit  $d/d_{\text{grenz}} < 1$  erreicht der Abscheidegrad  $\Phi(d)$  den durch Gleichung 5.29 Verlauf beschriebenen Verlauf. Mittels geeigneter strömungsmechanischer Auslegung können große Partikel mit  $d/d_{\text{grenz}} > 1-1,5$  vollständig abgeschieden werden. In jedem Fall muss das Entstehen von zerkleinerten Oleosomen ( $< 1 \mu\text{m}$ ) bei der Nasszerkleinerung vermieden werden, da sonst Abscheidegrade  $\Phi(d)$  kleiner eins erreicht werden.

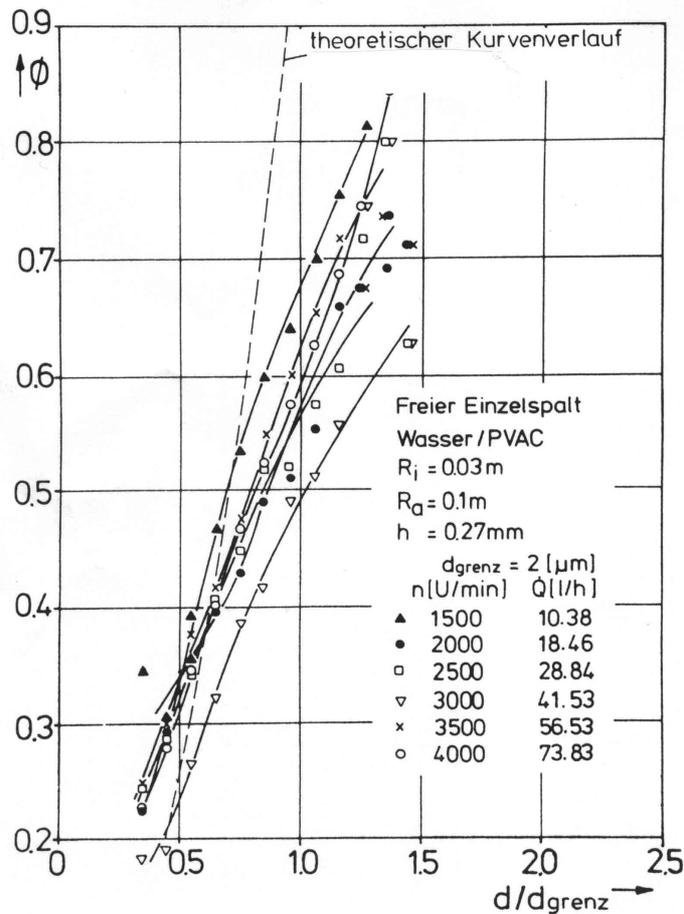


Bild 5-11: Partikelabscheidegrad  $\Phi$  (d) von Tellerseparatoren [Brunner 1979]

Angesichts der geringen Partikelgröße von Rapssoleosomen wäre es von Vorteil, wenn durch Agglomeration größere Partikel zur Separation gelangen.

#### 5.2.6.2 Separation der freien Ölphase aus einer O/W-Emulsion

Um das Öl in freier Form zu gewinnen, muss eine Koaleszenz der emulgierten Öltröpfchen erreicht werden. Zunächst wird zu klären sein, ob im Extrakt Oleosome oder durch das Aufschlussverfahren emulgierte Öltröpfchen vorliegen. Hierfür wird in der Literatur für eine extraktiv aus Maiskeimen erhaltene O/W-Emulsion die Vakuumindampfung vorgeschlagen [Maizena 1976].

Für eine Emulsion aus einer Rapsextraktion wird auf Grund der kleineren Oleosome und der Anteile an Albumin und Globulin erwartet, dass eine einfache Eindampfung wahrscheinlich zu großen Ölverlusten führt, weil viel ölfreie Trockensubstanz an der Oleosomenoberfläche oder im Zwickelwasser vorliegt. Außerdem gibt es Hinweise darauf, dass der Proteinanteil der Emulsionen aus Raps nicht vollständig mit Öl gesättigt ist, d.h., in der Emulsion befindliches Öl wird fest an das vorhandene Protein gebunden sein. Dafür spricht, dass das Freisetzen des emulgierten Öls nach einem HDH-Aufschluss nicht gelang [Behlau 1990, persönliche Mitteilung]. Bild 5-12 zeigt am Beispiel der wässrigen Gewinnung von Erdnussöl, dass der Wasseranteil und der pH-Wert wichtigen Einfluss auf die Separierbarkeit des Öls besitzen.

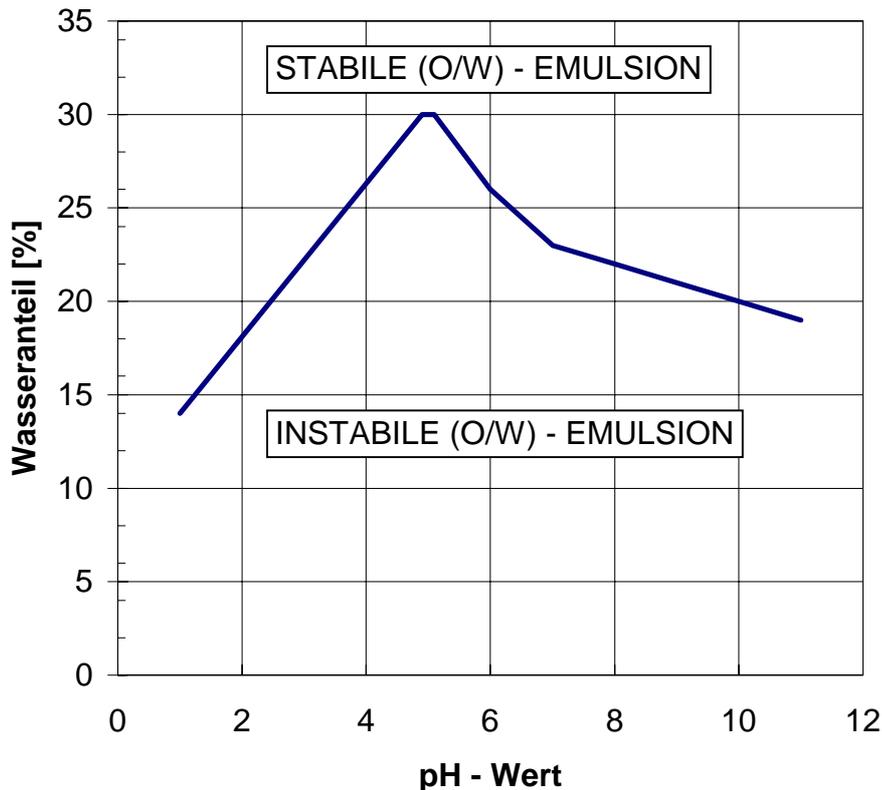


Bild 5-12: Grenzkurvenverlauf des Wasseranteils für die Invertierbarkeit einer Erdnussöl-Wasser-Emulsion als Funktion des pH-Werts [Sugarman 1956]

Mechanisches Konzentrieren der O/W-Emulsion bewirkt, dass die Ölkonzentration in der Emulsion bis zum Phaseninversionspunkt ansteigt. Die Lage des Phaseninversionspunktes ist vom pH-Wert und von der Saat abhängig [Sugarman 1956]. Der Linienvorlauf in Bild 5-12 teilt die O/W-Emulsion in eine stabile und eine invertierbare Emulsion ein. Am IEP unterliegen die Öltröpfchen geringeren Abstoßungskräften, so dass das Invertieren, d.h. die Koaleszenz des Öls begünstigt wird. Eine O/W-Emulsion von Erdnussöl kann am IEP von Erdnussprotein (pH 5, Globulin) mit einem spontanen Austritt von bis zu 30 % Wasseranteil invertiert werden.

Rapssoleosome enthalten ca. 3,5 % (w/w) Membranprotein und ca. 2 % (w/w) Phospholipide. Erdnusssoleosome enthalten nur 0,9 % (w/w) Membranprotein und ca. 0,9 % (w/w) Phospholipide (vgl. Tabelle 2-2). Tabelle 5-5 zeigt für Erdnuss- und Rapssaat die Unterschiede in der Oleosomengröße. Die ebenfalls verzeichnete spezifische Membranbeladung wurde unter der Annahme berechnet, dass sämtliche Proteine und Phospholipide auf der Oberfläche der Oleosome adsorbiert sind.

Tabelle 5-5: Abschätzung der spezifischen Membranbeladung isolierter Oleosome

	Raps	Erdnuss
mittlere Tropfengröße [µm]	0,65	1,95
Membranbeladung [mg/m <sup>2</sup> ]	5,48	5,08

Oleosome aus Rapskörnern und Erdnuss verfügen gleichermaßen über eine Beladung von 5,1 bis 5,5 mg grenzflächenaktive Substanz pro m<sup>2</sup> Oberfläche. Allerdings verfügen Oleosome aus Erdnuss im Vergleich zu Raps über eine um den Faktor 3 kleinere volumenspezifische Oberfläche und somit auch nur über ein Drittel der Menge an grenzflächenaktiven, ölbindenden und damit emulgierenden Substanzen.

Für technisch separierte Ölphasen liegen weder Daten zur Tröpfchengrößenverteilung, zum spezifischen Gewicht noch zur Membranbeladung vor. Insbesondere wird im Stand des Wissens zur Verfahrensführung bislang kein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Oleosomenmembranen und Prozessparametern hergestellt.

Der Lösungsansatz in dieser Arbeit sieht unter anderem vor, den Wassergehalt der O/W-Emulsion in Tellerseparatoren bis zur Fließgrenze der Emulsion zu reduzieren. Es sollen die löslichen Proteine vor dem Invertieren der O/W-Emulsion möglichst weitgehend separiert werden.

Die Phasenumkehr soll danach unter Dispergierbedingungen in Rotor-Stator-Maschinen vom UT-Typ erfolgen. Ursachen für Ölverluste in Abhängigkeit von den Nasszerkleinerungsbedingungen werden dabei festgehalten und zur Verfahrensoptimierung genutzt.

## 6 Experimentelle Ergebnisse

### 6.1 Voruntersuchungen

Voruntersuchungen wurden zur Rapsschälung und zur wässrigen Extraktion durchgeführt. Untersucht wurden die Teilschritte Schälen, Mischen mit Wasser, Hochdruckhomogenisieren und die Fest-Flüssig-Trennung. Die Schalen- und Extraktionsausbeute wurde unter verschiedenen Prozessbedingungen bestimmt.

#### 6.1.1 Glattwalzenschälung

Bei der Schälung von Raps muss ein Optimum zwischen der Schalenausbeute und dem Kernverlust gefunden werden. Als Rohstoff für die Vorversuche wurde Saatgut der Sorte *Lirabon* (vgl. Material und Methoden) verwendet. Der mittlere Partikeldurchmesser der Saat betrug  $d_{63\%} = 2$  mm, wobei die empirische RRSB-Verteilung zugrunde gelegt wurde. Auffallend ist die hohe Gleichmäßigkeitskennziffer  $n = 18$  der Partikelgrößen-Verteilung. Als Messgrößen zur Ermittlung der Schalenanteile und zur Bilanzierung der Schälausbeute werden der Öl- und der Rohfaseranteil verwendet. Der Massenanteil des Kernmaterials im Kernmehl,  $y_M$ , ergibt sich gemäß Gleichung (6.1) aus den Konzentrationen  $x$  des Messwerts  $i$  in den reinen Schalen (S), im reinen Kernfleisch (KF) sowie im technisch separierten Kernmehl (M):

$$y_M = \frac{x_{i,M} - x_{i,S}}{x_{i,KF} - x_{i,S}} \quad (6.1)$$

Tabelle 6-1 zeigt, dass der Schalenanteil der Ausgangssaat, aus Öl und Rohfasergehalt ermittelt, 16,4 % bzw. 17,0 % betrug; dies stimmt gut mit dem Wert 16,7 % der gravimetrischen Schalenbestimmung aus 5x5 g Saat überein.

Tabelle 6-1: Messgrößen Öl- und Rohfaseranteil und Schalenanteil für *B.napus* Varietät: *Lirabon*.

Raps Lirabon	$x_{i,S}$ [%]	$x_{i,KF}$ [%]	$x_{i,M}$ [%]	$(1 - y_M)$ [%]
Öl in TM	3,2	47,2	40	16,4
Rohfaser in TM	31	4,5	9,0	17,0
gravimetrische Methode (n=5)	n.a.	n.a.	n.a.	16,7

Bild 6-1 zeigt die Massenbilanz und den Ölanteil für die separierten Schalen und Kerne.

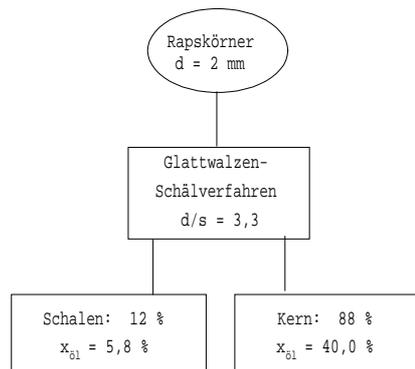


Bild 6-1: Massenbilanz für die Glattwalzenschälung (Walzendurchmesser 250 mm,  $w_U = 10$  m/s).

Für die Schälung mit planparallelen Glattwalzen wird die effektivste Kernaussbeute beim Verhältnis von Korndurchmesser zu Spaltweite ( $d/s$ ) von 3,3 festgestellt. Dabei konnten 12 % der Saat als Schalen (92 % TM) mit 5,8 % Ölgehalt gewonnen werden. Aus der Massenbilanz folgt, dass in der

Fraktion Schälrapsmehl etwa 99 % des Kernmaterials und 29 % der Schalen enthalten waren. Diese Ergebnis ist bezüglich der Ölausbeute besonders positiv.

Eine höhere Schalenausbeute von z.B. 14 g/100 g Rohstoff bringt einen überproportionalen Anstieg der Ölkonzentration auf 14 % in TM in der Schalenfraktion. Die schwarzen Schalen enthalten leicht erkennbare gelbe Kernstücke. Wurde beim Schälen das Verhältnis d/s größer als 3,4 eingestellt, so befanden sich zunehmend mehr Kernbestandteile in der Schalenfraktion. Dies waren dann überwiegend die Keimwurzeln, die aufgrund der stärkeren Deformierung aus dem Kern herausgelöst wurden.

Die Keimwurzeln wurden bei der Untersuchung der Aufschlusskinetik separat betrachtet.

### 6.1.2 Voruntersuchungen zur wässrigen Extraktion

Für orientierende Versuche wurde flockierter Raps, feines Rapsmehl (Partikeldurchmesser < 0,8 mm) und Rapsmehl aus geschälten Körnern eingesetzt.

Tabelle 6-2 zeigt die chemische Zusammensetzung der Ausgangsprodukte. Rapsmehl, das auf dem Laborwalzwerk LRC 250, Fa. Bauermeister, hergestellt wurde, gleicht in seiner Zusammensetzung dem kommerziellen Ölmühlenprodukt "Rapsflocken". Allenfalls ist am Rohproteinanteil ein gewisser Sorteneinfluss zu erkennen. Die Flocken zeigten einen um 2 % kleineren Proteingehalt als das Mehl aus Saatgut der Varietät Lirabon.

Tabelle 6-2: Chemische Zusammensetzung der Rapsmehl Ausgangsprodukte.

	<i>Lirabon</i> [Massen%]	geschälter <i>Lirabon</i> [Massen%]	Flocken <i>gem.</i> <i>Var.</i> [Massen%]
Trockenmasse	92,0	92,0	92,0
Schalen	16,5	5,4	16-17
Rohprotein in TM	22,0	22,0	20,0
Rohöl in TM	40,0	44,8	39,4

Das Rapsmehl, das Rapsmehl aus geschälten Körnern und die Rapsflocken wurden, wie in Bild 4-2 gezeigt, mit Wasser im Verhältnis 1 : 3,5 angemischt und bei 200 bar im HDH einmal homogenisiert. Für die Trennung des Öls aus dem Homogenisat wurden 4 Vorgehensweisen überprüft:

- Trennung in der Laborzentrifuge,
- Trennung in der Dekanterzentrifuge Z1,
- Trennung in der Dekanterzentrifuge Z1 und Naßsiebung des Raffinates in S4 und
- Trennung in der Dekanterzentrifuge Z1 und Waschen des Raffinats in der Laborzentrifuge.

Generell enthält Rapsmehl aus geschälten Körnern die höchste Ölkonzentration (44,8 % Öl in TM) und erreichen in den Voruntersuchungen die höchsten Ölausbeuten.

Bild 6-2 zeigt schematisch die Phasentrennung bei der Separation in Restschalensediment, Kernsediment, wässrige Phase und Ölphase. Die Ölphase besteht aus einer O/W-Emulsion.

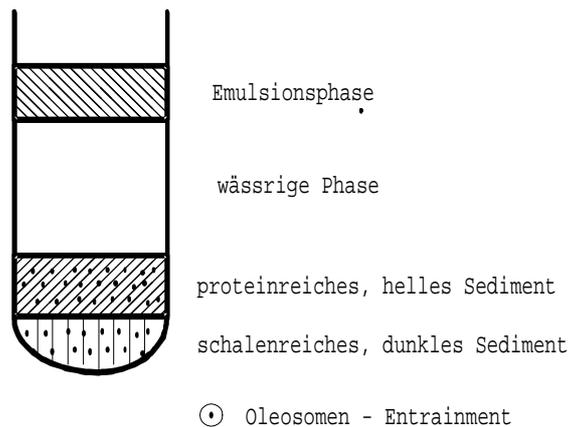


Bild 6-2: Zentrifugenglas mit der typischen Schichtung von Rapsmehlgemisch.

Tabelle 6-3 zeigt die in den Voruntersuchungen gefundenen Ausbeuten an Öl und TM. Ermittelt wird die Extraktionsausbeute als Summe der Ausbeuten in der Emulsions- und in der wässrigen Phase

Tabelle 6-3: TM- und Ölausbeute der Trennverfahren am Beispiel von Rapsmehl aus geschälten Körnern.

Versuch	Ölausbeute [%]	TM - Ausbeute [%]
1	53	51
2	55	58
3	63	59
4	89	80

1: Fest/Flüssig Trennung in Laborzentrifuge 3000 \* g, 20 min  
 2: Dekantereinsatz Westfalia C150, 3000 \*g, Zulauf 300 l/h  
 3: Dekantereinsatz und siebenfache Verdrängungsextraktion mit Laborzentrifuge,  
 4: Dekantereinsatz und anschließend Nasssiebung (Labor)

Der Vergleich der Extraktionsausbeuten von Trockenmasse (TM) und Öl ergab, dass im Dekanter 4 % mehr Öl und 12 % mehr TM als bei der Trennung in der Laborzentrifuge (Versuch 1) in die Extraktphase gelangten. Bei der kontinuierlichen Fest-Flüssig-Trennung im Dekanter fand im zylindrischen Teil der Trommel die Klärung des Extraktes und im konischen Teil der Trommel eine Entwässerung des Raffinats statt (Versuch 2; Tabelle 6-3).

Die effektivere Entwässerung des Feststoffs im Dekanter erzeugte ein Sediment mit 27 % Trockenmasseanteil. Im Vergleich dazu erreichte die Laborabtrennung nur 20 % Trockenmasseanteil im Sediment, da das Sediment weniger stark komprimiert wurde.

Im Versuch 3 wurde der Restölgehalt im Dekanterraffinat aus Versuch 2 durch Waschen mit Wasser reduziert. Dies erfolgte in einer 7-stufigen Kreuzstromextraktion mit jeweiliger Abtrennung der Extrakte mittels Laborzentrifuge. Der Ölgehalt im Raffinat sank dadurch von ursprünglich 48 % auf 42 % Öl in TM. Der Waschaufwand stand somit in keinem wirtschaftlich akzeptablen Verhältnis zur zusätzlichen Ölausbeute.

Der Einsatz von Rapsmehl *Lirabon* bewirkte im Vergleich zum Rapsmehl aus geschälten Körnern eine Reduktion der Ölausbeute von 53 % auf 49 % (Laborzentrifuge). Bei der flockierten Saat, von der bekannt ist, dass etwa 80 % der Zellen aufgeschlossen sind, betrug die Ölausbeute mit der Laborzentrifuge ca. 51 %. Insgesamt wurde beim Einsatz von Rapsmehl aus geschälten Körnern im Rahmen der Voruntersuchungen die höchste Ölausbeute festgestellt.

In Versuch 4 erfolgte die Ölabtrennung aus dem Dekanterraffinat durch Nasssiebung in die

Fraktionen > 20, 63, 100, 180 und 355  $\mu\text{m}$ . Die Siebrückstände größer 20  $\mu\text{m}$  enthielten aufgeschlossene und intakte Zellen. Der Siebdurchschlag (Extrakt) enthielt die löslichen, emulgierten und dispergierten Teile aufgeschlossener Zellen. Die Ölkonzentration (Bild 6-3) in den Partikelgrößenfraktionen betrug für alle Siebrückstände im Mittel 25 % und lag damit unterhalb des Anfangsölgehalts von 44,8 % Öl in TM. Die Ölkonzentration in den Siebrückständen stieg mit wachsender Partikelgröße an, mit Ausnahme des Rückstandes > 355  $\mu\text{m}$ . Diese Fraktion enthielt Restschalen, die die Reduktion des Ölanteils auf 13 % bewirken.

Die Zellen der Siebrückstände waren offenbar nicht ausreichend aufgeschlossen, so dass eine unzureichende Extraktion des Öles mit Wasser stattfand.

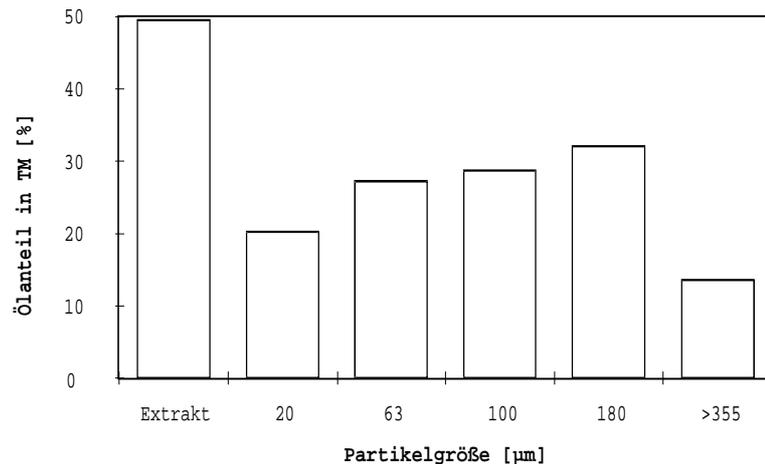


Bild 6-3: Ölgehalte in TM als Funktion der Partikelgröße nach Hochdruckhomogenisierung und Nasssiebung von Rapsmehl aus geschälten Körnern

Bild 6-4 zeigt die Rückstandssummenkurve für Trockenmasse und Öl in den Rückständen der Nasssiebung. Es wurden insgesamt ca. 20 % der eingesetzten TM und ca. 12 % des Öls auf den Sieben größer 20  $\mu\text{m}$  zurückgehalten. Die Differenz zwischen der hohen Ölausbeute von 89 % bei der Nasssiebung und der geringeren Ölausbeute (63 %) beim Zentrifugieren zeigt deutlich, dass der Einschluss von Öl in den Strukturen der Zellpartikel bzw. in den feinen Sedimenten die Ausbeute limitierte. Im Vergleich zu Versuch 3 lag die Ausbeute an Öl absolut um 26 % höher. Dieser Ölanteil konnte nicht durch Zentrifugalverfahren separiert werden.

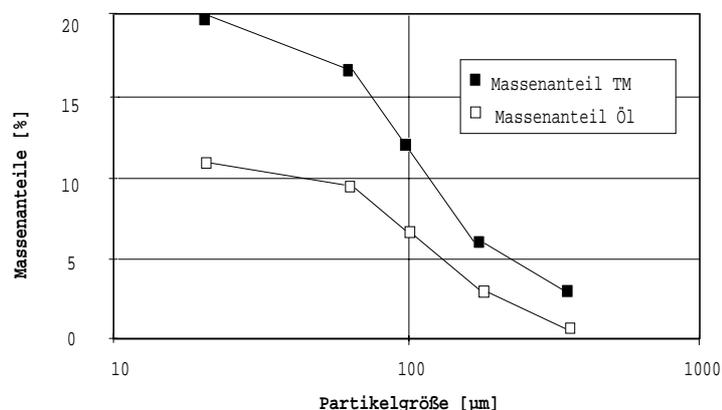


Bild 6-4: Massenanteile von Öl und TM als Funktion der Partikelgröße nach Hochdruckhomogenisierung und Nasssiebung (Tabelle 6-3, Versuch 4).

Die geringe Ölausbeute bei der wiederholt durchgeführten Extraktion verdeutlicht das Problem der Öl-Feststoff-Wechselwirkung bei der Abtrennung der Ölphase im Zentrifugalfeld. Die Ölausbeute bei der Nasssiebung zeigte, dass nach einem einmaligen Aufschluss im HDH bei 200 bar mehr Öl durch Zellaufschluss freigesetzt (89 %) als durch anschließende Zentrifugalabtrennung tatsächlich separiert wurde (63 %).

## 6.2 Zellstrukturaufschluss und Öleinschluss

Wie die Voruntersuchungen zeigen, setzen große Extraktionsausbeuten den möglichst vollständigen Aufschluss der Zellstruktur voraus. In Untersuchungen zur Zellaufschlusskinetik wurden trocken vorzerkleinerte Mehle aus der Glattwalzenschälung mittels Hochdruckhomogenisation bzw. mit einer Rotor-Stator-Maschine (Ultra-Turrax) nass zerkleinert und der Anteil aufgeschlossener Zellen ermittelt. Zur Ermittlung des Extraktionsergebnisses wurde der volumetrische Zellaufschlussgrad nach einer modifizierten Extraktionsmethode für freies Fett bestimmt (vgl. Kap. 4).

### 6.2.1 Charakterisierung der Mehle aus der trockenen Mahlung

Für Rapsmehl aus der Walzenmahlung zeigt Bild 6-5 die Partikelgrößenverteilung nach RRSB. Die Gleichmäßigkeitsziffer  $n$  und die Größe  $d'$  sind charakteristische Verteilungsparameter, die durch Regression ermittelt wurden.

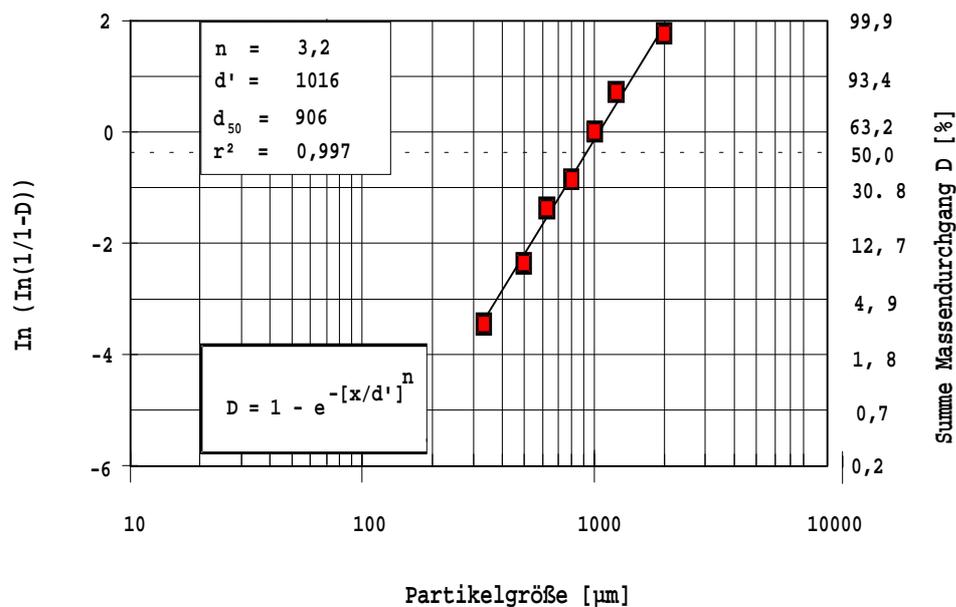


Bild 6-5: RRSB-Verteilung für Rapsmehl aus geschälten Körnern.

Tabelle 6-4 gibt die mittlere Partikelgröße und den volumetrischen Aufschlussgrad für Rapsmehl, Keimblatt- und Keimwurzelmehl aus der Walzenmahlung an. Demnach zeigte das Keimwurzelmehl bei gleichen bzw. größeren Durchmessern bereits nach der Walzenmahlung im Vergleich zum Keimblattmehl einen deutlich größeren Zellaufschlussgrad. Im Keimwurzelmehl welches die dünnwandige Zellstruktur der Keimwurzelbestandteil des Kerns enthält, lag über 70 % der Zellen geöffnet vor. Bei Keimblattmehl 1 waren trotz gleicher Partikelgrößen nur 58,6 % der Zellen mechanisch geöffnet.

Die unterschiedlichen Aufschlussgrade könnten damit erklärt werden, dass die Zellwände der Keimwurzeln im Vergleich zu den Keimblattzellenwänden um den Faktor 6 dünner waren (vgl. Kap. 2.1). Um für die weiteren Untersuchungen über Keimblattmehl mit etwa dem selben Aufschlussgrad

wie beim Keimwurzelmehl zu verfügen, wurde das Keimblattmehl 2 (Schälrapsmehl) weiterverwendet.

Tabelle 6-4: Charakterisierung des Ausgangsprodukts, mittlerer Durchmesser und Aufschlussgrad.

Rapsmehl	Partikel-fraktion [ $\mu\text{m}$ ]	mittl. Durchmesser $d_{50}/\mu\text{m}$	Aufschluss grad [%]
Keimblattmehl 1	600 bis 800	700	58,6
Keimblattmehl 2	< 600	550	69,2
Keimwurzelmehl*	600 bis 800	700	71,3
Rapsmehl	< 1000	902	54,0

\*Keimwurzeln werden aus der Schalenfraktion als 0,8 mm Durchgang separiert

Zur Untersuchung der Nasszerkleinerung von Rapsmehl-Wasser Suspensionen durch HDH wurden Versuchsreihen mit verschiedenen Drücken durchgeführt. In der Trockenmasse wurden die Partikelgrößenverteilung und der Aufschlussgrad ermittelt.

Bild 6-6 zeigt die Massenverteilung beim Siebdurchgang von Schälrapsmehl-Wasser Suspensionen, die bei 30, 60 und 150 bar homogenisiert worden waren. Die dargestellten Partikelgrößenverteilungen waren nach 3 Passagen stabil, das heißt, es wurde in Abhängigkeit vom jeweiligen Homogenisierdruck eine Partikelgrößenverteilung erreicht, die durch weitere Durchgänge durch das Homogenisierventil nicht mehr verändert worden war.

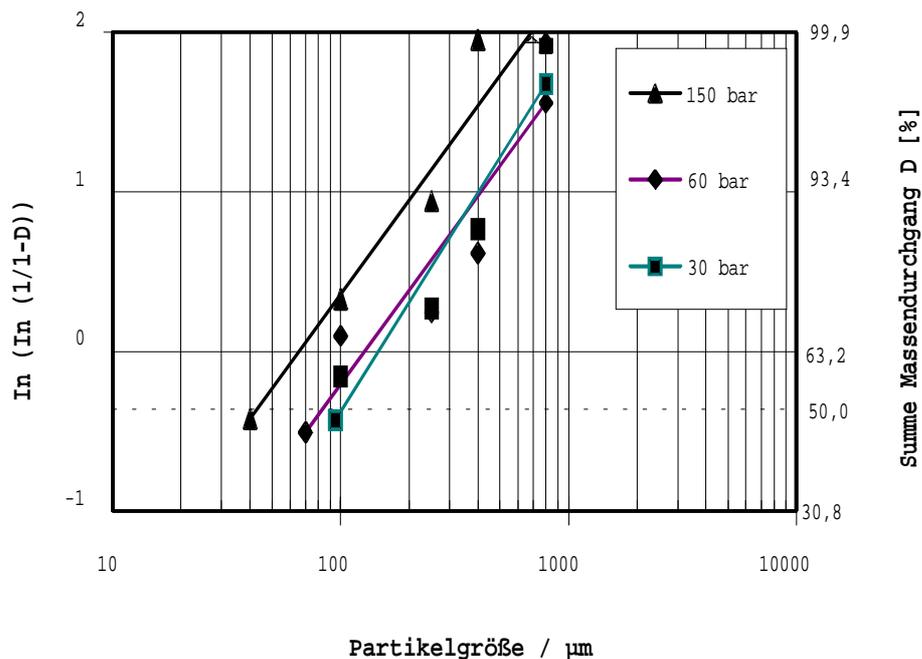


Bild 6-6: RRSB-Darstellung der Partikelgrößen-Summenverteilung von Raps suspension nach Hochdruckaufschluss bei 30, 60 bzw. 150 bar, ( $s/l = 1:4$ ).

Wie in Bild 6-6 dargestellt, erzeugte der Aufschlussdruck von 150 bar feinere Feststoffpartikel als die Drücke 30 und 60 bar. Bei 30 und 60 bar Homogenisierdruck besitzen ca. 30 % der Saatmasse Partikel mehr als 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser; solche Teilchen bestehen aus mehr als 10 Einzelzellen. Wie die Voruntersuchungen zeigten sind Partikel kleiner 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 bis 60  $\mu\text{m}$  anzustreben, wenn eine Reduktion des Ölteils auf 20 bis 30 % in TM erreicht werden soll.

In Tabelle 6-5 werden die Verteilungskenngrößen  $n$ ,  $d_{50}$  und der Regressionskoeffizient  $r^2$

dargestellt. Wenn bei der Siebanalyse gleich der Massendurchgang für das kleinste Sieb oberhalb 50 % liegt kann aus der empirischen RRSB-Gleichung der mittlere Durchmesser  $d_{50}$  der Siebrückstände extrapoliert werden. Wie Tabelle 6-5 zeigt wurden mit zunehmender Leistungsdichte kleinere mittlere Durchmesser erzielt. Die Kennziffer  $n$  zeigt an, dass der HDH-Aufschluss im Vergleich zur Walzenmahlung ( $n > 3$ ) sehr inhomogene Partikelgrößenverteilungen erzeugt.

Tabelle 6-5: Mittlere Partikel-Enddurchmesser für Rapsmehl im HDH-Verfahren.

Druck [bar]	Kennziffer $n$ [-]	mittlerer Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Regressionskoeff. $r^2$ [-]
30	0,99	101	0,91
60	0,85	83	0,78
150	0,85	43	0,82

Um den erreichten Partikel-Enddurchmesser mit dem Homogenisierdruck zu korrelieren, wird in Gleichung 6.2 eine Energiebilanz für die Hochdruckdüse aufgestellt:

$$P_{\text{HDH}} - P_{\text{Düse}} = \frac{\rho}{2} c_{\text{max}}^2 \quad (6.2)$$

Die Energiebilanz geht von den Annahmen aus, dass der Druck  $p_{\text{Düse}}$  dem Dampfdruck von Wasser entspricht und die Druckverluste im Einlauf der Düse gegenüber dem Druckverlust im Homogenisierspalt vernachlässigt werden können. Die minimale Spalthöhe kann mit Gleichung (6.3) beschrieben werden:

$$h = \frac{V_a}{2\pi r_i} \sqrt{\frac{\rho}{2(P_{\text{HDH}} - P_{\text{Düse}})}} \quad (6.3)$$

Bild 6-7 zeigt den berechneten Verlauf der minimalen Spaltweite  $h$  als Funktion des Homogenisierdruckes nach Gleichung (6.3) und die mittlere Partikelgröße der in Bild 6-6 gezeigten Partikelgrößenverteilung für die homogenisierten Rapsmehle.

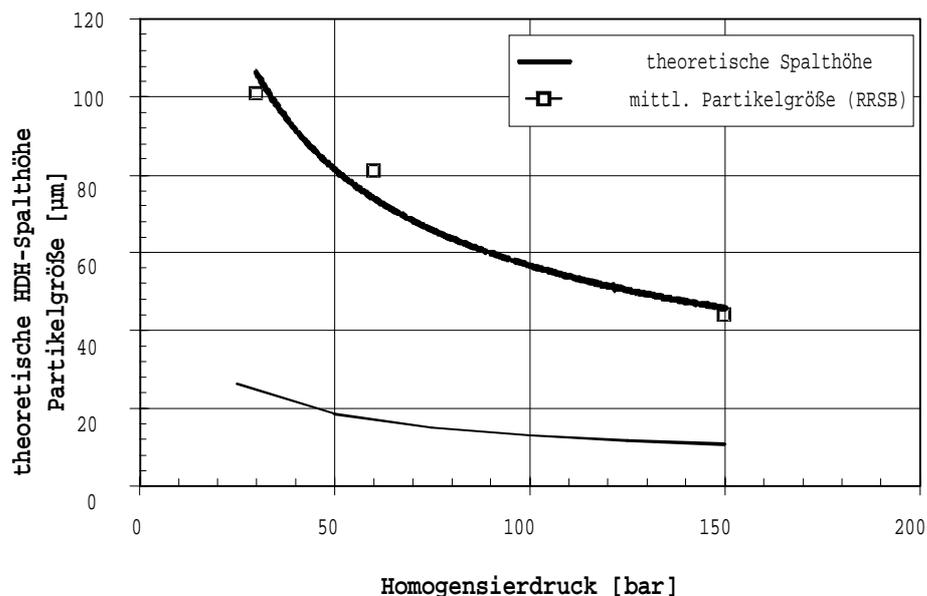


Bild 6-7: Partikeldurchmesser als Funktion des Homogenisierdruckes.

Wie in Bild 6-7 dargestellt, entsprach der Verlauf der theoretischen Spalthöhe  $h$  den experimentell festgestellten mittleren Partikelgrößen für homogenisiertes Rapsmehl. Die mittlere Partikel-Endgröße war jedoch um den Faktor 2 bis 3 größer als die theoretische Spalthöhe des Homogenisierventils.

Aus dem Verlauf der Druckabhängigkeit der Partikel-Endgröße kann durch Regressionsanalyse folgender Zusammenhang ermittelt werden:

$$d_{p,HDH} = 632,4 \times \Delta p^{-0,524} \quad (6.4)$$

Der Exponent -0,524 kommt dem theoretischen Exponenten -0,5 in Gleichung (6.3) nahe. Anstelle des Drucks kann in Gleichung (6.4) mit Gleichung (5.10) die Leistungsdichte eingeführt werden:

$$d_{p,HDH} \approx \varepsilon_{HDH}^{-0,35} \quad (6.5)$$

Bei der Homogenisierung von Emulsionen wird, wenn die Leistungsdichte  $\varepsilon$  zwischen 100 W/kg und 100 kW/kg beträgt, ein stabiler Partikeldurchmesser proportional  $\varepsilon^{-0,4}$  festgestellt [Karbstein 1994, Kiefer 1977]. Der Exponent in der empirischen Gleichung (6.5) ist kleiner als dieser Wert, aber größer als der Wert -0,25, der in der Literatur für Leistungsdichten oberhalb etwa  $10^6$  W/kg mitgeteilt wird.

### 6.2.2 Partikelgrößenverteilung nach Rotor-Stator Nasszerkleinerung

Mit dem Ultra Turrax (UT) wurden Ansätze (250 ml) aus Schälrapsmehl und Wasser im Massenverhältnis 1 : 10 in einem temperierten Behälter 10 bis 20 min lang bei verschiedenen Drehzahlen (8000 bis 13500 rpm) behandelt.

Die Feststoffpartikel wurden unter diesen Bedingungen auf eine stabile Partikelgröße zerkleinert, die wiederum mit der massenspezifischen Leistungsdichte korreliert.

Bild 6-8 zeigt die Partikelgrößenverteilung für verschiedene UT-Behandlungen. Analog zu Rühr- und Dispergierprozessen wurden durch UT-Behandlung logarithmisch normalverteilte Partikelgrößen erzeugt.

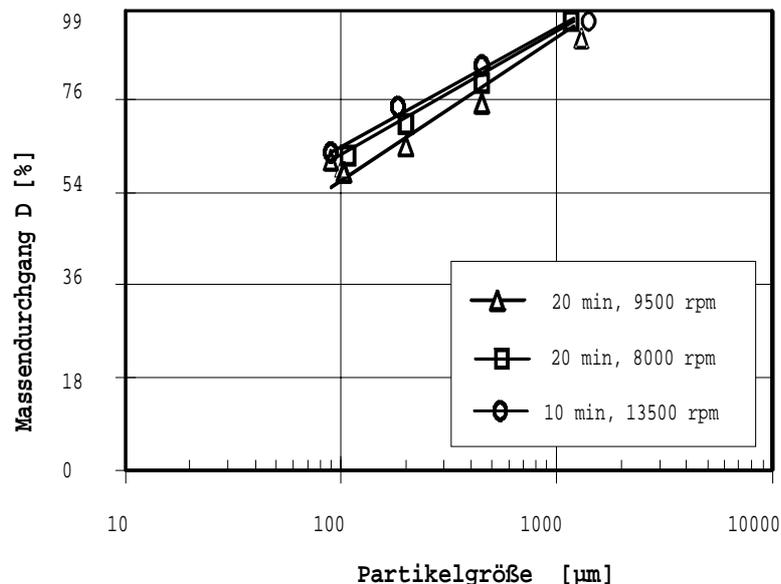


Bild 6-8: Massenverteilung für Rapsmehl nach UT-Nassaufschluß bei variiertener Leistungsdichte.

Die Nasszerkleinerung mit dem UT erzeugte mit steigender Drehzahl kleinere Partikel und eine breitere Verteilung der Durchmesser. Die Partikelgrößenverteilung aus dem UT-Aufschluss enthielt im Vergleich zum HDH-Aufschluss mehr Feinanteil kleiner 100 µm.

Tabelle 6-6 gibt den mittleren Durchmesser, die logarithmierte Varianz und den Regressionskoeffizienten der Verteilung aus Bild 6-8 an.

Tabelle 6-6: Mittlere Partikel-Enddurchmesser für Keimblattmehle aus dem UT-Aufschluss (Werkzeug UT 25, G18).

Drehzahl [rpm]	log. Varianz [-]	mittlerer Durchmesser [µm]	Regressionskoeff. r <sup>2</sup> [-]
8000	1,12	58	0,95
9500	1,31	32	0,97
13500	1,35	27	0,97

Der mittlere Durchmesser nach UT-Nasszerkleinerung war im Vergleich zum Hochdruckaufschluss kleiner. Im Mittel konnten bei der größten untersuchten Leistungsdichte Partikelgrößen erzeugt werden, die der Größe einzelner Kernzellen der Saat entsprachen.

HDH-Aufschluss und UT-Aufschluss unterscheiden sich durch ihre zerkleinerungswirksamen Mechanismen. Dies erklärt die Unterschiede in der Charakteristik der Partikelgrößenverteilungen, die bei den beiden Verfahren gefunden wurden.

Beim UT-Verfahren werden die Zerkleinerungskräfte von Flüssigkeitswirbeln auf die Partikel übertragen.

Im grobturbulenten Bereich der Wirbelströmung sind die dispersen Partikel viel größer als die charakteristischen Wirbeldurchmesser  $l_D$  nach Kolmogoroff (vgl. Kap. 5.2.2). Die massenspezifische Zerkleinerungsarbeit wird durch die Behandlungsdauer bestimmt (vgl. Kap. 5). Für die Beschreibung der mittleren Partikelgröße im Rapshomogenisat wird für grobturbulente Strömungsverhältnisse Gleichung (6.6) verwendet.

$$d_{p,\max} \propto \frac{\sigma^{3/5}}{\rho_c^{3/5} \varepsilon^{2/5}} \quad (6.6)$$

Im grobturbulenten Bereich wird die eingesetzte mechanische Energie effizienter zur Zerkleinerung genutzt; die Partikelgröße korreliert hier mit der Leistungsdichte mit dem Exponenten -0,4.

Demgegenüber muss zur Korrelation der Partikelgröße im feinturbulenten System die Leistungsdichte mit dem Exponenten -0,25 angesetzt werden.

Bild 6-9 zeigt für fein- und grobturbulente Verhältnisse den Zusammenhang zwischen Leistungsdichte und mittlerer Partikelgröße für den UT-Aufschluss.

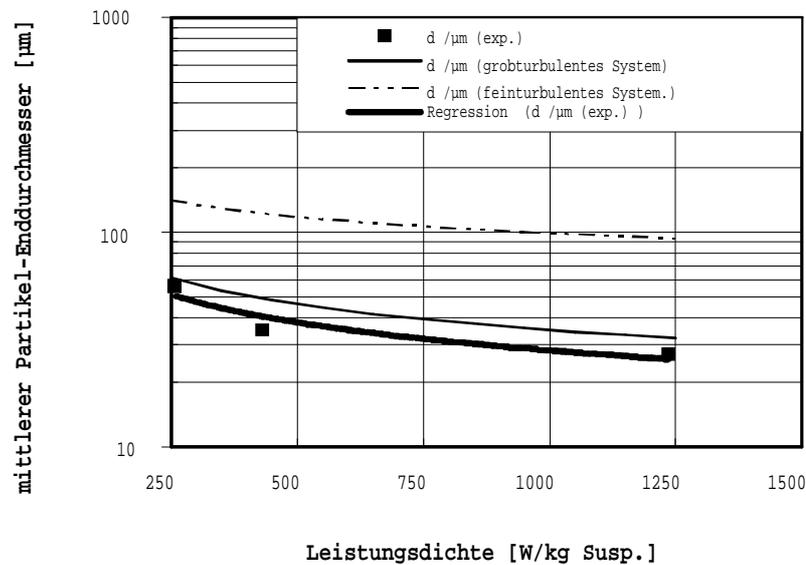


Bild 6-9: Vergleich von Theorie und Experiment zur fein- und grobturbulenten UT-Nasszerkleinerung.

Aus der Regressionsanalyse folgt die empirische Gleichung (6.7) zur Beschreibung der Partikel-Enddurchmesser als Funktion der mittleren Leistungsdichte im UT-Werkzeugspalt:

$$d_{p,UT} = 558,07 \times \varepsilon^{-0,4324} \quad (6.7)$$

Für Rapsmehl in Wasser lag, wie der Exponent der Leistungsdichte zeigt, ein grobturbulentes System der Nasszerkleinerung vor. Im Vergleich zur Theorie war eine Verstärkung der Zerkleinerungswirkung im Bereich geringer Leistungsdichten (30 bis 60 W/kg) offensichtlich. Hierfür dürften zusätzliche Prallereignisse von großen Partikeln am Werkzeug verantwortlich sein.

### 6.2.3 Zellaufschlussgrad $Z_{OG}$ beim HDH- und UT-Verfahren

Um den Einfluss der Nasszerkleinerungsverfahren (UT, HDH) und der dissipierten mechanischen Energie auf die Extraktion analytisch zu erfassen, wurde die Abhängigkeit des Zellaufschlussgrades ( $Z_{OG}$ ) von der Anzahl der HDH-Passagen bei verschiedenen Aufschlussdrücken bzw. von verschiedenen Leistungsdichte-Zeit-Belastungen im UT-Verfahren untersucht. Der Aufschlussgrad wurde für den UT- und HDH-Aufschluss als Funktion der eingesetzten Aufschlussarbeit bestimmt.

Für die Ermittlung des Zellaufschlussgrades ( $Z_{OG}$ ) wurde das mit Methanol/Chloroform und Wasser aus den freien, offenen Zellen extrahierbare Öl bestimmt (vgl. Kap. 4). Der volumetrische Zellaufschlussgrad ( $Z_{OG}$ ) wurde als Verhältnis der extrahierbaren Ölmenge zur Gesamtölmenge pro Liter Suspension berechnet.

Bild 6-10 zeigt den volumetrischen Zellaufschlussgrad für mittels HDH-Verfahren aufgeschlossene Raps-Keimblattmehl-Suspensionen als Funktion der Passagenzahl bei variiertem Aufschlussdruck.

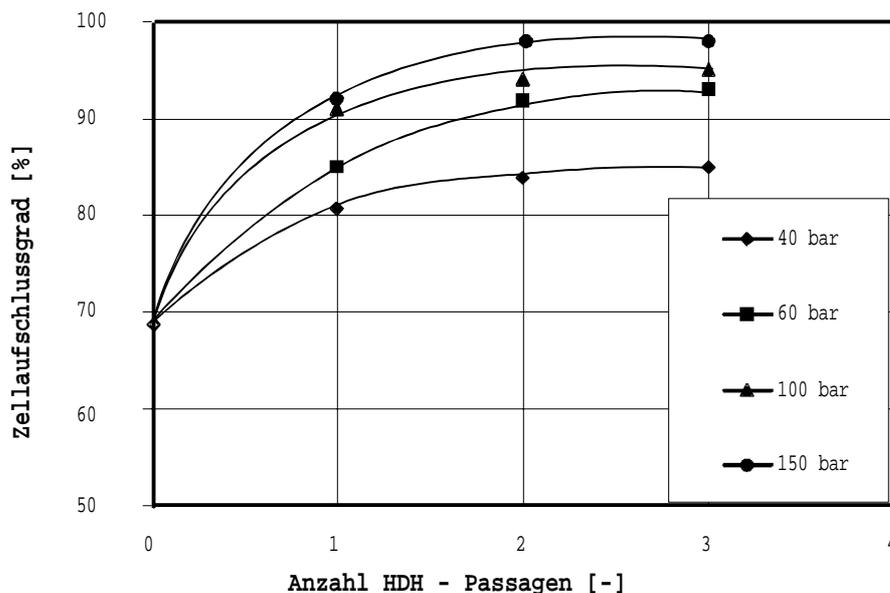


Bild 6-10: Volumetrischer Zellaufschlussgrad im HDH-Verfahren am Beispiel Keimblattmehl 2; pH 6, 25 °C.

Ausgehend von einem Zellaufschlussgrad von 69,2 % (vgl. Tabelle 6-4) erreichte der HDH-Aufschluss bei 40 bis 150 bar nach einer Passage 80 bis 92 %. Durch weitere Durchgänge durch das Homogenisierventil konnte der Aufschlussgrad bei 150 bar auf 98 % gesteigert werden.

Bild 6-11 zeigt den Zellaufschlussgrad für Keimwurzelmehle als Funktion der Passagenzahl für variierte Drücke.

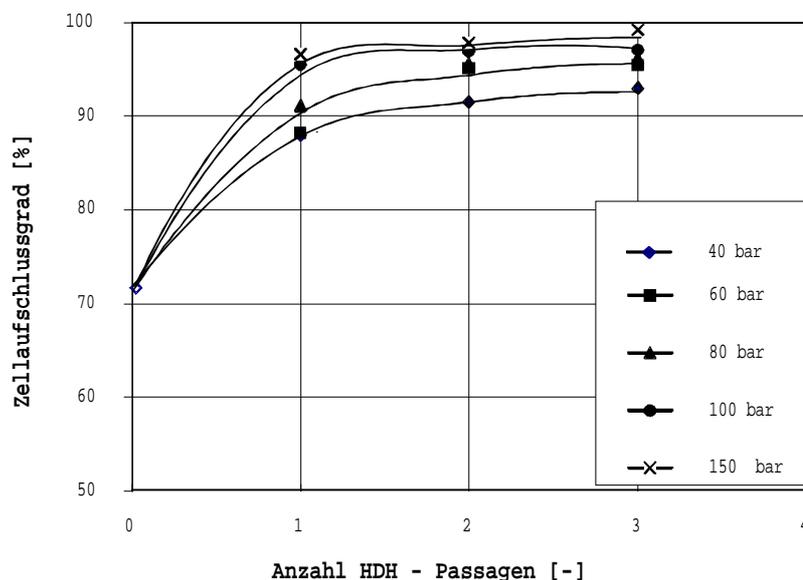


Bild 6-11: Volumetrischer Zellaufschlussgrad im HDH-Verfahren am Beispiel Keimwurzelmehle; pH 6,25 °C.

Im Ausgangsmehl waren bereits 71,3 % der Keimwurzelzellen aufgeschlossen (vgl. Tab. 6-4). Nach einer HDH-Passage oberhalb 80 bar lagen über 90 % der Zellen aufgeschlossen vor. Bei

Keimwurzelmehl konnte mit Homogenisierdrücken von 100 bis 150 bar bereits nach einer Passage ein Zellaufschlussgrad von über 95 % erreicht werden. Mit weiteren Passagen wurden nur noch geringe Verbesserungen erzielt. Keimblattzellen können offensichtlich wegen ihrer großen Zellwanddicke leichter den mechanischen Kräften im Hochdruckaufschluss standhalten als die dünnwandigen Keimwurzelzellen.

Der spezifische Energieeinsatz beim HDH-Verfahren wird als Funktion von Homogenisierdruck, Passagenzahl und Dichte der Suspension durch Gleichung (6.8) beschrieben:

$$W_{\text{HDH}} = \frac{\Delta p \cdot n}{\rho_{\text{Susp}}} \quad (6.8)$$

Zum Beispiel wurde bei 100 bar Homogenisierdruck pro Passage ca. 2,5 Wh Zerkleinerungsarbeit pro kg Suspension (Dichte: 1100 kg/m<sup>3</sup>) angewendet.

Bild 6-12 zeigt den spezifischen Energieaufwand für den Zellaufschluss im HDH-Verfahren für Keimblatt- und Keimwurzelzellen sowie für Rapsmehl in wässriger Suspension.

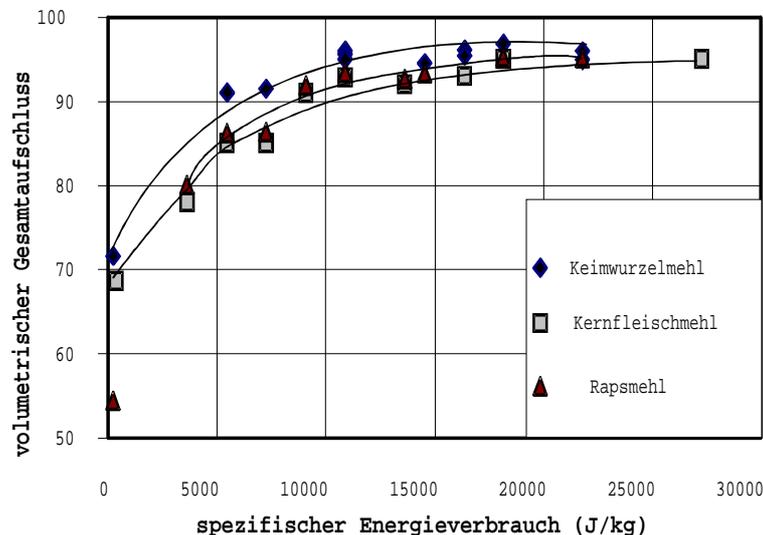


Bild 6-12: Spezifischer Energieaufwand und Zellaufschlussgrad im HDH-Verfahren.

Wie Bild 6-12 zeigt, unterscheiden sich für gleiche Energieaufwendungen die Aufschlussgrade von Rapsmehl, Keimwurzelmehl und Keimblattmehl. Der Aufschlussgrad der Keimwurzelzellen ist größer als der von Keimblattmehl. Der Aufschlussgrad von Rapsmehl ergibt sich aus den Massenanteilen von 20 % Keimwurzel und 80 % Keimblatt im Saatkorn; er liegt erwartungsgemäß dichter an der unteren Kurve in Bild 6-12. Für Rapsmehl wurde ein Gesamtaufschlussgrad von mehr als 95 % erreicht; hierfür mußte eine Zerkleinerungsarbeit von ca. 20 bis 30 kJ/kg Suspension eingesetzt werden. Dieses Aufschlussresultat stellte sich bei Rapsmehl z.B. durch 1 bis 2 Passagen bei 200 bar Homogenisierdruck ein. Die Erwärmung des Suspension ist im HDH-Verfahren gering; pro 100 bar Druck wird bei einer Suspensionsdichte von 1100 kg/m<sup>3</sup> adiabatisch ein Temperaturanstieg um ca. 2,2 K erzeugt.

Für das UT-Verfahren wird der spezifische Energiebedarf zur Zerkleinerung durch Gleichung (6.9) angegeben. Der Aufschlussgrad des eingesetzten Rapsmeihls betrug 54 %.

$$W_{\text{UT}} = \frac{P_{\text{mech}} \cdot t_v}{m_{\text{Susp}}} \quad (6.9)$$

Bild 6-13 zeigt den Aufschlussgrad von Rapsmehl als Funktion der eingesetzten

Zerkleinerungsarbeit, die durch Drehzahlvariation und Behandlungszeit des Batchansatzes verändert wurde.

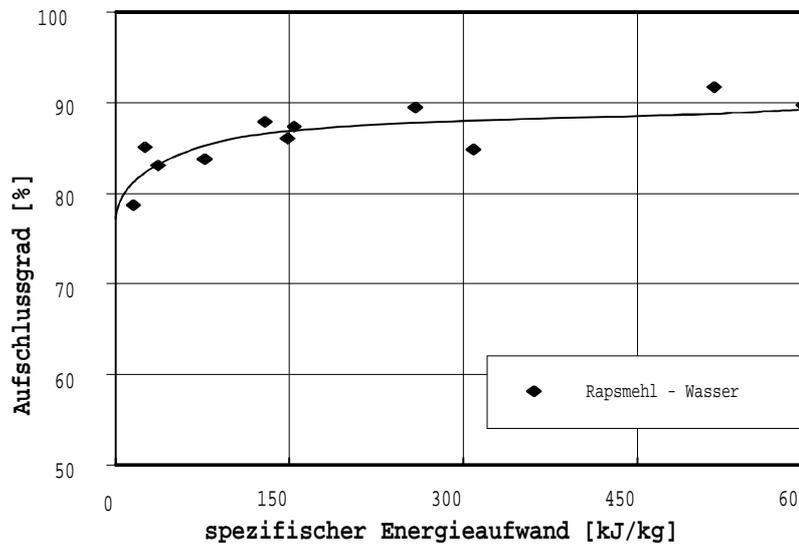


Bild 6-13: Spezifischer Energieaufwand beim Zellaufschluss im UT-Verfahren (S:L = 1:4, pH 6, T = 25 bis 30 °C, 50 g Suspension).

Das UT-Verfahren erreichte bei den gewählten Parametern (Dispergierwerkzeug G18) einen Zellaufschluss von maximal 90 %. Der UT-Aufschluss erforderte im Vergleich zum HDH-Verfahren für dasselbe Aufschlussergebnis einen um mehr als eine Zehnerpotenz größeren Energieeintrag. Der Kurvenverlauf in Bild 6-13 zeigt, dass oberhalb von 80 % der Energiebedarf für den weiteren Zellaufschluss stark zunahm. Aufschlussgrade oberhalb 90 % wurden nicht erreicht. Die Temperaturerhöhung war beim UT-Verfahren bezüglich der thermischen Proteindenaturierung relevant, wenn der Batchansatz nicht gekühlt wurde. Die Erwärmung lag bei gleichem Aufschlussgrad im adiabaten Fall um ca. 40 K höher als im HDH-Verfahren.

#### 6.2.4 Einfluss der verfahrenstechnischen Parameter auf den Aufschlussgrad

Nachfolgend wird der Einfluss der Verfahrensparametern Rapsmehl-Wasser-Verhältnis, Temperatur, pH-Wert und Quellzeit auf den Aufschlussgrad im HDH-Verfahren untersucht.

##### **Mischungsverhältnis Mehl:Wasser**

Aus prozesstechnischer und energetischer Sicht ist es günstig, den Prozesswassereinsatz zu minimieren. Deshalb wurden Mehl:Wasser-Mischungen von 1:3,5 bis 1:15 Gewichtsanteilen bei 40 bar im Laborhomogenisator [Hölzl 1990] untersucht. Es zeigte sich, dass das Ergebnis nicht vom Mehlanteil in der Suspension abhing. Somit entscheidet die Pumpfähigkeit der Suspension über den maximalen Mehlanteil. Zusätzlich durfte zur Gewährleistung der Pumpen- und Homogenisierventilfunktion eine maximale Partikelgröße von ca. 1 mm nicht überschritten werden. Als maximales Feststoff:Wasser-Verhältnis zum Pumpen der Suspension wurde ein Wert von S/L = 1:3,6 ermittelt. Bei diesem Wert war die Funktionsfähigkeit des Hochdruckhomogenisators noch gesichert.

##### **Homogenisiertemperatur**

Es wurden Rapsmehlsuspensionen mit 20 % TM bei 100 bis 200 bar und verschiedenen Temperaturen mit dem Laborhomogenisator behandelt. Im Temperaturbereich zwischen 25 und 50 °C war kein Einfluss auf das Aufschlussergebnis erkennbar. Bei 15 °C Suspensionstemperatur wurde bei 200 bar eine geringe Reduktion des Zellaufschlussgrades um ca. 5 % auf 90 % festgestellt.

### **pH-Wert**

Der pH-Wert der Suspension wurde zwischen pH 3,5 und pH 8,5 variiert. Der niedrigste Zellaufschlussgrad wurde bei pH 3,5 gefunden. Bei diesem pH-Wert wurden nur 85 % der Zellen geöffnet. Zwischen pH 6 und pH 9 wurden bei dieser Versuchsreihe nahezu konstante Zellaufschlussgrade von ca. 94 % bestimmt.

Oberhalb pH 9 sank der analytisch ermittelte freie Ölanteil in der Suspension. Bei hohen pH-Werten bildet sich unter der freien Ölphase eine dünne Emulsionsschicht aus, die zu Verlusten an freier Ölphase führte. Die Stabilität der Emulsion beruhte auf der reduzierten Grenzflächenspannung bei alkalischen Proteinlösungen. Für die geringeren Analysenwerte beim Zellaufschlussgrad bei sauren pH-Werten waren die Strukturveränderungen der Proteine im Inneren der Zellen verantwortlich. Es bilden sich in den Zellen unlösliche Proteinagglomerate, die die analytische Ölextraktion behinderten.

### **Quellzeit**

Es wurden Quellzeiten von 5, 60 und 200 min eingestellt und das Mehl bei 40 bar homogenisiert. Die Änderung der Mehlfuchte wurde als Funktion der Zeit bestimmt. Durch Abblasen der Partikeloberflächen mit Druckluft wurde das Wasser im Lückenvolumen des Siebrückstands (63 µm) eliminiert. Die Mehle wiesen nach den untersuchten Zeiten unterschiedliche Wassergehalte auf:

- |   |       |                   |
|---|-------|-------------------|
| – | 6 min | 40 % Wasseranteil |
| – | 1 h   | 46 % Wasseranteil |
| – | 3,5 h | 50 % Wasseranteil |
| – | 16 h  | 70 % Wasseranteil |

Eine signifikante Beeinflussung des Zellaufschlussgrades durch die Quellzeit konnte nicht festgestellt werden.

### 6.3 Spontane Extraktion und Separation

Zur Beschreibung des Extraktionsverhaltens wurden für das Verfahrenskonzept in Bild 6-14 zwei Bilanzräume definiert. Bilanzraum I betrachtet den Stoffübergang aus den Zellen in die flüssige Extraktionsphase; im Bilanzraum II wurde die Abtrennung der Endprodukte (Öl, Protein) aus dem Siebdurchgang des Bilanzraums I im Zentrifugalfeld ermittelt.

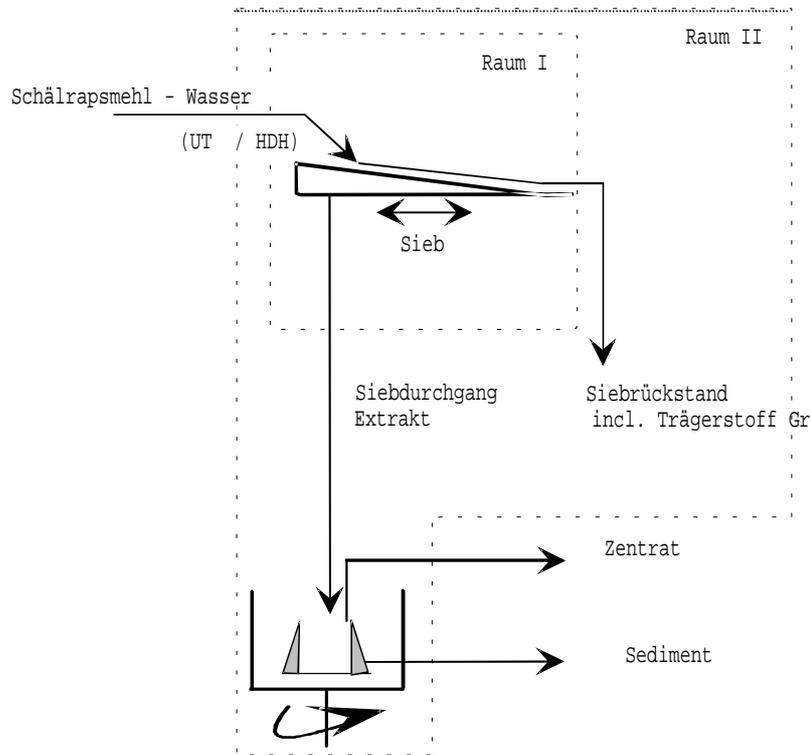


Bild 6-14: Bilanzräume zur Ermittlung von Aufschluss- und Phasentrenneffekten.

**Bilanzraum I:** Für den Bilanzraum I diente der volumetrische Aufschlussgrad zur Beschreibung der maximalen Ölausbeute. Ausbeuteeinbußen resultieren aus der Behinderung der wässrigen Verdrängungsextraktion von Öl und ölfreier Trockenmasse durch noch intakte Zellstrukturen. In der Untersuchung wurde die Nasssiebung  $> 20 \mu\text{m}$  als (technisch nicht anwendbares) Trennverfahren verwendet. Dadurch wurden theoretische, Zellaufschluss-limitierte Ausbeuten für Öl und ölfreie TM bestimmt.

**Bilanzraum II:** In den Bilanzraum II wurde der Siebdurchgang des Bilanzraums I aufgegeben und die Trennung von Öl und ölfreier TM im Zentrifugalfeld erfasst. Die Menge der löslichen und spezifisch leichteren Inhaltsstoffe im Zentrat wurde bestimmt und auf die in der Suspension eingesetzte Stoffmenge bezogen. Dadurch wurden Ausbeuten bestimmt, die durch die Bindung von Öl und ölfreier Trockenmasse an Sediment-Feingut (Zellbruchstücke) limitiert waren.

#### 6.3.1 Extraktionsverhalten homogenisierter Suspensionen

UT- bzw. HDH-behandelte Suspensionen wurden zunächst durch Nasssiebung mit einer Maschenweite von  $20 \mu\text{m}$  auf die theoretische, d.h. durch den erreichten Zellaufschluss maximal mögliche Extraktionsausbeute an Öl und ölfreier TM untersucht. Technisch anwendbare Separationsverfahren blieben dabei zunächst unberücksichtigt. Diese theoretische Ausbeute wurde als Funktion des pH-Werts und für unterschiedliche Temperaturen ermittelt. Bild 6-15 zeigt die theoretische Ölausbeute und das Verhältnis von Öl zu ölfreier TM als Funktion des pH-Werts für 40 und  $60^\circ\text{C}$ . Beim UT-Aufschluss beträgt die theoretische Ölausbeute 60 bis 75 %, durch alkalische

Extraktion bei pH 8 wurde mit 75 % Ölausbeute ein relatives Maximum erreicht. Das Minimum der Ölausbeute lag zwischen pH 5 und 6 und fällt mit dem Minimum der Proteinlöslichkeit zusammen. Bezogen auf den Aufschlussgrad 90 % blieben bei pH 5 ca. 25 % des Öls im Sediment gebunden.

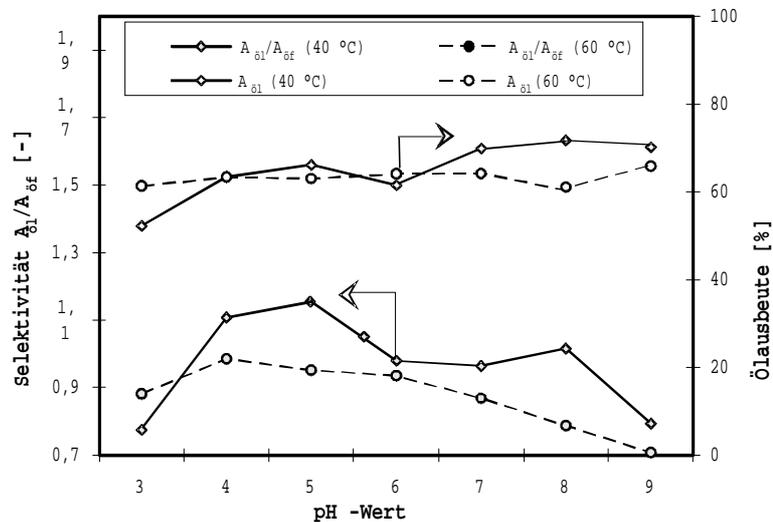


Bild 6-15: Bilanzraum I:

Theoretische Öl- und ölfreie TM-Ausbeute als Ergebnis des Zellaufschlusses; Einfluss von pH-Wert und Temperatur; S/L = 0,1; UT-Verfahren:  $Z_{OG} = 90\%$ .

Wesentlich stärker wirken pH-Wert und Temperatur auf die Selektivität ( $A_{oi}/A_{of}$ ) der simultanen Extraktion. Im Bilanzraum I bestand die TM der Extrakte (wässrige Phase und Emulsionsphase) zu ca. 56 % aus Öl und zu ca. 44 % aus ölfreier TM. Ca. 50 % der ölfreien TM waren Proteine. Im Fall des UT-Aufschlusses erreichte die Selektivität am Löslichkeitsminimum der Proteine (pH 5, 40 °C) ein relatives Maximum. Mit wachsendem pH-Wert steigt die Löslichkeit der Proteine an, so dass die Selektivität der Extraktion reduziert wurden. Durch eine Temperaturerhöhung auf 60 °C sank die Selektivität um ca. 10 bis 20 %, weil mit zunehmender Temperatur mehr Polysaccharide in Lösung gingen. Bild 6-16 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf den Proteinanteil im separierten Extrakt.

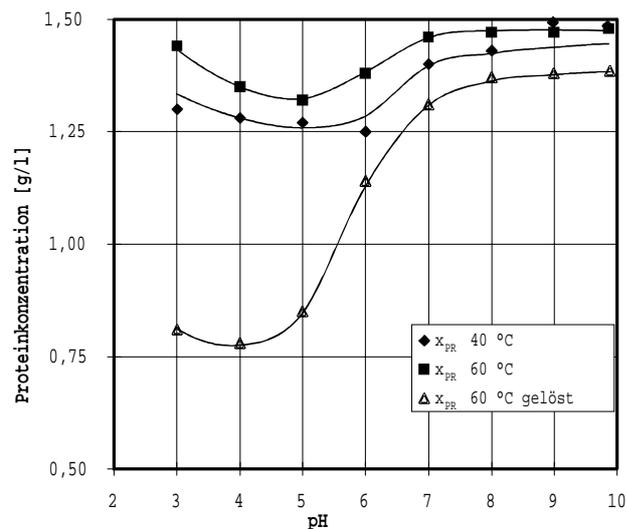


Bild 6-16: Proteinkonzentration  $x_{PR}$  im Extrakt (Siebdurchgang Bilanzraum I) und im Zentrat (Bilanzraum II) für 40 und 60 °C; S/L = 0,1.

Durch Nasssiebung wurde ein Extrakt mit 1,4 g/l Protein separiert, was einer Ausbeute von 75 % der Proteine entsprach. Nur ca. 10 % der Proteine blieben bei der anschließenden Zentrifugation im Sediment gebunden. Am Beispiel des bei 60 °C gewonnenen Zentrats folgte der Verlauf der Proteinkonzentration in Bild 6-16 der Proteinlöslichkeit als Funktion des pH-Werts. Deutlich zu erkennen war der Einfluss des Löslichkeitsminimums der Rapsproteine (im Säuren ab pH-Wert 5).

Zum Vergleichen des Extraktionsverhaltens nach HDH-Aufschluss bei verschiedenen Drücken und nach UT-Aufschluss wurden jeweils drei Homogenisate mit vergleichbaren Aufschlussgraden extrahiert und die Ausbeuten und Selektivitäten nach dem Zentrifugieren ermittelt. Die Tabelle 6-7 und Tabelle 6-8 zeigen das Extraktionsverhalten bei jeweils vergleichbaren Aufschlussgraden (gering/mittel/hoch). Mit Blick auf die Verfahrensumsetzung wurde ein S:L-Verhältnis von 1:4 gewählt.

Tabelle 6-7: Ausbeute an Öl und ölfreier TM im HDH-Verfahren (S/L = 1:4, pH 7).

Aufschlussgrad [%]	Ausbeute $A_{\text{öl}}$ [%]	Ausbeute $A_{\text{öf}}$ [%]	Selektivität $A_{\text{öl}}/A_{\text{öf}}$ [-]
81	55	55	1,0
93	60	65	0,8
98	65	68	0,9

Mit dem Homogenisat aus dem einstufigen HDH-Aufschluss wurde, je nach Aufschlussgrad, eine Gesamtölausbeute zwischen 55 und 65 % erreicht. Trotz der zu 98 % aufgeschlossenen Zellen waren maximal 65 % des gesamten Öls bei den gewählten Bedingungen im Zentrifugalfeld abtrennbar. Von der ölfreien TM waren im einstufigen Prozess 55 bis 68 % zentrifugal abtrennbar. Mit steigendem Aufschlussdruck sank die Selektivität unter den Wert 1. Das bedeutet, dass zunehmende Mengen von Öl an den Feststoff gebunden wurden.

Günstiger gestaltete sich die Ölausbeute nach dem UT-Aufschluss. Bei einem Aufschlussgrad von 87 % betrug die Ölausbeute bereits 64 %.

Tabelle 6-8: Ausbeute an Öl und ölfreier TM nach UT-Aufschluss (S/L = 1:4, pH 7).

Aufschlussgrad [%]	Ausbeute $A_{\text{öl}}$ [%]	Ausbeute $A_{\text{öf}}$ [%]	Selektivität $A_{\text{öl}}/A_{\text{öf}}$ [-]
84%	61 %	61 %	1
87%	64 %	63 %	1
96 %*)	83 %	84 %	1

\*) dreifache Aufschlusswiederholung nach Extraktion

Die Ölbindung offener Zellen war geringer als beim HDH-Verfahren und betrug 23 % des Gesamtöls. Bei dreifacher Rückführung erreicht man eine Ölausbeute von 83 %. Die Selektivität des UT-Verfahrens besaß unabhängig vom Aufschlussgrad den Wert 1.

### 6.3.2 Ausbeutesteigerung bei der spontanen Extraktion

Wie bereits gezeigt konnte im UT-Verfahren, wenn mehrfach extrahiert (Bilanzraum II) und homogenisiert wurde, eine Steigerung der Ölausbeute erreicht werden. Im folgenden wird eine Variation der Prozessparameter

- Quellen der Saat vor dem Aufschluss
- Dämpfen zur Inaktivierung der Myrosinase (5 Minuten, 90 °C) und
- pH-Wert (7 und 9)

untersucht und die Ausbeuten an Öl und ölfreier TM in den Bilanzräumen I und II ermittelt.

Bild 6-17 zeigt das Vorgehen: das Homogenisat wurde nach dem UT-Aufschluss einer Siebtrennung und einer Laborzentrifugation unterzogen. Der Siebrückstand und das wässrige Extrakt wurden gesammelt und wiederholt dem UT-Aufschluss zugeführt.

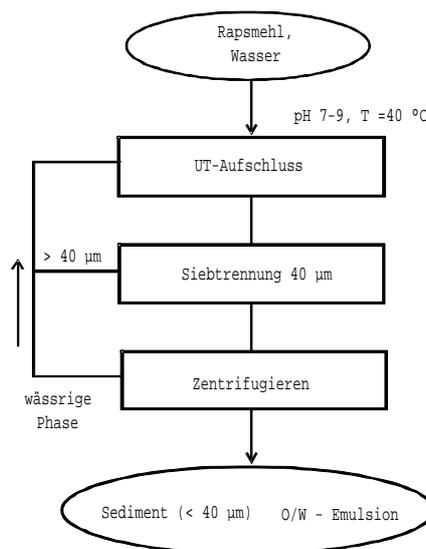


Bild 6-17: Extraktion und Grobgutrückführung in den UT-Aufschluss.

Bereits nach dreimaliger Wiederholung des UT-Aufschluss wurde keine weitere O/W-Emulsion extrahiert. Es wird ein Aufschlussgrad von 96 % erreicht.

Tabelle 6-9: Extraktionsausbeute nach 3-stufigem UT-Aufschluss bei Variation von pH-Wert und mechanischer Mehlkonditionierung; Aufschlussgrad  $Z_{OG} = 96\%$ .

Dreifacher UT-Aufschluss	Ölausbeute Bilanzraum I (Siebung)	Ölausbeute Bilanzraum II (Zentrat)	Verluste in Partikeln > 40 µm	Rest in feinem Sediment < 40 µm
	Öl [%]	Öl [%]	Öl [%]	Öl [%]
Dämpfen pH 7	73	56	23=96-73	17=73-56
Quellen pH 7	83	73	13	10
pH 7	83	73	13	10
pH 9	93	88	3	5
	ölfreie TM [%]	ölfreie TM [%]	ölfreie TM [%]	ölfreie TM [%]
Dämpfen pH 7	83	28	13	55
Quellen pH 7	83	20	13	63
pH 7	83	29	13	54
pH 9	70	44	26	26

Im Bilanzraum I wurde bei pH 9 die maximale Ölausbeute von 93 % erreicht. Die Ölbindung in Partikeln > 40 µm betrug nach der abschließenden Siebung nur 3 %. Im Bilanzraum II traten Ölverluste durch Bindung an feinem Sediment auf. So wurden bei pH 9 ca. 5 % des Öls gebunden, zusammen wurden 88 % des Öls der Saat als (O/W)-Emulsion extrahiert und separiert. Simultan wurden ca. 70 % der ölfreien Trockenmasse durch Nasssiebung als Siebdurchgang separiert; durch Zentrifugation (Bilanz II) wurden 44 % in das Zentrat überführt.

Randbedingungen für eine gute Produktqualität ohne Lysinalanin-Bildung, Fettverseifung und Farbänderung schränken den pH-Wert ein, so dass technisch nicht bei pH 9 extrahiert werden kann. Generell werden bei pH 7 hellere Proteine gewonnen und Nebenreaktionen vermieden. Nach dem mehrstufigen Aufschluss wurde bei pH 7 allerdings eine um 15 % geringere Ölausbeute als bei pH 9 erreicht.

Das Dämpfen der Saat führte, bezogen auf den Versuch ohne Dämpfen bei pH 7, zur Reduktion der Ölausbeute. Das Dämpfen der Saat verursachte eine Proteindenaturierung, die zur Reduktion

der Proteinlöslichkeit und damit zur Steigerung der Sedimentausbeute führte. Zusätzlich wurde durch denaturiertes Protein Öl im feinen Sediment gebunden. Es wurden 7 % weniger Öl aus den feinen Sedimenten < 40 µm extrahiert.

Das Quellen der Saat vor dem Aufschluss und die Extraktion bei pH 7 wirkte sich günstig auf die Selektivität der Extraktion aus. Die Selektivität erreichte im Zentrat nach dem Quellen mit 13,6 den höchsten Wert der Versuchsreihe. Durch das Quellen können die Öltröpfchen besonders rein extrahiert werden, wenngleich das Quellen die Ölausbeute durch Bindung in Partikeln > 40 µm um 12 % und durch Bindung im feinen Sediment um 10 % reduzierte.

Ergänzend wurde die Extraktionsausbeute der Bilanzräume I und II für das HDH-Verfahren untersucht. Tabelle 6-10 zeigte die Ausbeute für Öl und ölfreie TM für den dreimaligen HDH-Aufschluss bei 150 bar (Aufschlussgrad 98 %) und pH 8. Im Bilanzraum I erreichte die Suspension mit 90 % eine gute Ölausbeute, die mit der aus dem UT-Verfahren vergleichbar ist. Die Extraktionsausbeute im Bilanzraum II lag allerdings mit 62 % bezogen auf pH 9 um 26 % unterhalb der des UT-Verfahrens. Als Hauptgrund wird die Ölbindung in den feinen Sedimenten angesehen.

Tabelle 6-10: Extraktausbeute, Zentratausbeute und Verluste nach 3-stufigem HDH-Aufschluss (Zentratdichte: 1006 g/l; Aufschlussgrad  $Z_{OG}$ : 98 %, pH 8).

Dreifacher HDH-Aufschluss	Ölausbeute Bilanzraum I (Siebung) [%]	Ölausbeute Bilanzraum II (Zentrat) [%]	Verluste in Partikeln > 40 µm [%]	Rest in feinem Sediment < 40 µm [%]
Öl	90	62	7	28
ölfreie TM	90	62	7	28

Wie die Ergebnisse belegen, bedarf es bei der Extraktion durch Hochdruckaufschluss eines zusätzlichen Schrittes, der den Ölanteil der offenen Zellen durch zusätzlichen mechanischen Energieeintrag abtrennbar macht. Als zusätzlicher Schritt zur Verbesserung der Ölausbeute wurde untersucht:

- mehrfacher HDH-Aufschluss und anschließende 1- und 3-stufige Extraktion bei Variation der Dichtedifferenz zwischen Ölphase und Extrakt,
- einfacher HDH-Aufschluss und Kreuzstromextraktion (1, 2 und 4 Stufen) bei pH 4,
- einfacher HDH-Aufschluss und Durchmischung in einer turbulenten Strömungsdrossel.

Bild 6-18 zeigt für die einfache und dreifache Passage bei jeweils 150 bar die Extraktionsausbeute nach dem Zentrifugieren (Bilanzraum II). Nach der ersten Passage waren 92 % und nach der zweiten Passage 98 % der Zellen aufgeschlossen.

Die Ölausbeute betrug für die 1- und 3-stufige Extraktion nach einer HDH-Passage 62 %. Mehrfache HDH-Passagen brachten bei der 1-stufigen Extraktion keine Steigerung der Extraktionsausbeute.

Die Dichte beeinflusste die Abtrennung der Ölphase insbesondere dann, wenn die Wasserphase wie im HDH-Verfahren stark mit ölfreier TM beladen worden. Ein Teil der ölfreien TM wurde über die Emulsionsphase extrahiert, was zur Reduktion der Selektivität führte. Die natürliche Dichte der Oleosomen liegt zwischen der Dichte von Öl (920 g/l) und der Extraktichte von ca. 1006 g/l. Eine zusätzliche Beladung mit ölfreier TM (Proteine) führte zur Erhöhung der für die Abtrennung relevanten Dichtedifferenz.

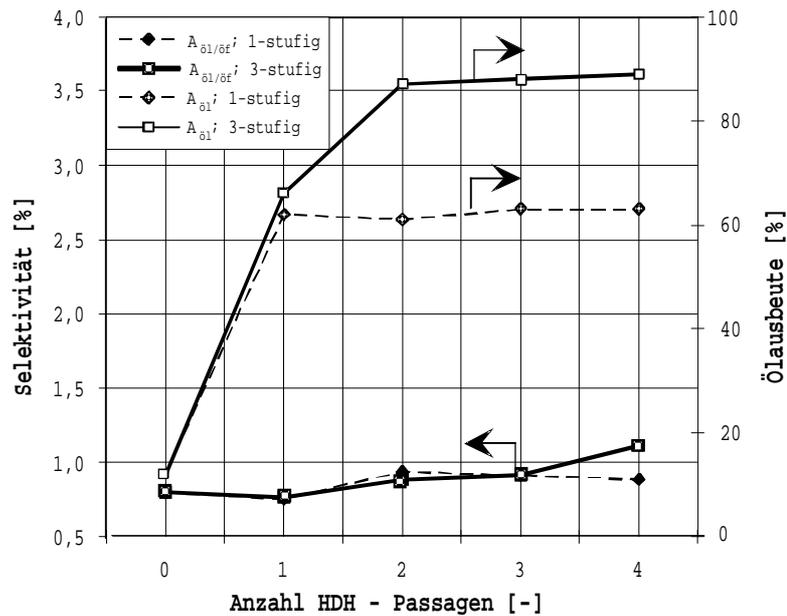


Bild 6-18: Selektivität als Funktion der Anzahl der HDH-Passagen bei 150 bar (pH 8, S/L = 0,2).

Die dreifache Extraktion bei der Extraktichte 1050 g/l, die durch zusätzliches Lösen von Zucker eingestellt worden war, bewirkte eine Steigerung der Gesamtausbeute auf 90 % Öl. Die Ölbindung im feinen Sediment betrug dann lediglich 8 %. Für das Erreichen dieser Ölausbeute war bei der Abtrennung des Zentrates die Justierung der Dichte auf 1050 g/l wichtig, da ohne diese Maßnahme die Ölausbeute nur 62 % betrug.

Die Selektivität wurde durch das mehrfache Homogenisieren und dreifache Extrahieren nicht verändert. Die Trockenmasse der Extraktphase bestand - nach Abzug der Zuckermenge für die Justierung der Dichte - zu ca. 48 % aus Öl und zu 52 % aus ölfreier TM. Untersuchungen zum Dichteeinfluss zeigten, dass im Bereich zwischen 1006 und 1050 g/l die Ausbeute um 30 % gesteigert werden konnte. Die vergrößerte Dichtedifferenz führte auch dazu, dass anteilig mehr ölfreie TM extrahiert wurde. Dies wäre für die anschließende Ölgewinnung nicht von Vorteil.

Alternativ zum Zellenaufschluss durch mehrfache Hochdruckpassage und Extraktion bei vergrößerter Dichte wurde das HDH-Verfahren bei pH 4 erprobt, da bei diesem pH-Wert im UT-Verfahren (Bild 6-15) eine hohe Selektivität von 1,1 in Bilanzraum II erreicht worden war.

Das Homogenisieren erfolgte einfach bei 150 bar. Das Homogenisat wurde vor der Abtrennung 30 min gerührt. Für die Fest-Flüssig-Trennung wurde ein kontinuierlich arbeitender Klärdekanter CA 150 verwendet. Bild 6-19 zeigt die Ausbeute an Öl und die Selektivität für eine 1-, 2- und 4-stufige Kreuzstromextraktion.

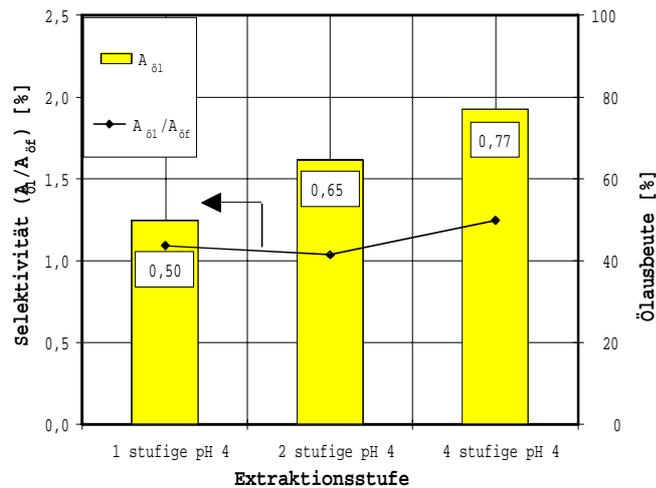


Bild 6-19: Mehrstufige simultane Extraktion im Kreuzstrommodus nach HDH-Aufschluss (150 bar; S/L = 1:3,5; pH 4).

Die Ölausbeute stieg, ausgehend von ca. 50 % nach einstufiger Extraktion, bei der zwei- und vierstufigen Extraktion auf 65 % bzw. 77 % an. Parallel dazu stieg die Selektivität der spontanen Extraktion von ca. 1 auf 1,3 an. Beim HDH-Verfahren enthielten die Extrakte nach mehrstufiger Extraktion 60 % Öl in TM. Die Selektivität der mehrfachen Extraktion (nach einem einmaligen HDH-Aufschluss) war größer als die Selektivität nach mehrfachen HDH-Passagen und einer einstufigen Extraktion.

Als dritte Variante wurde der Einfluss einer Strömungsdrossel bei 2 bar auf das Extraktionsverhalten im Bilanzraum II untersucht. Nach einfachem Homogenisieren bei 100 bar ( $Z_{\text{OG}} = 92\%$ ) durchströmte die Suspension ein Flachventil mit 2 bar Druckverlust. Bild 6-20 zeigt die Vergrößerung der Ölausbeute nach ein- und mehrfacher Passage der homogenisierten Suspension durch diese Strömungsdrossel.

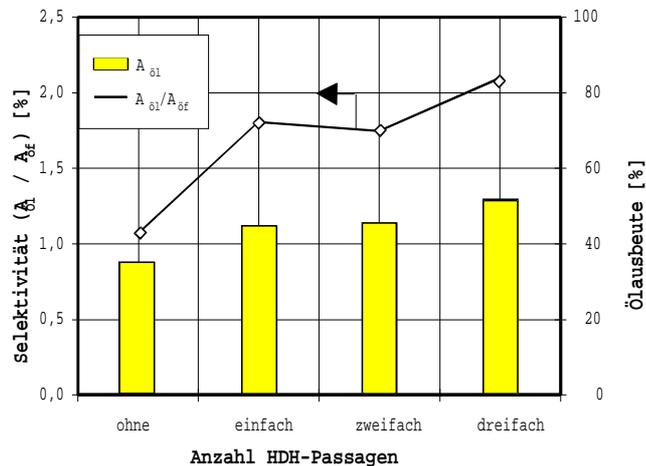


Bild 6-20: Extraktionsversuch mit turbulenter Strömungsdrossel, 2 bar Druckverlust (pH 8, s/l = 0,2).

Die Ölausbeute im zentrifugierten Extrakt (Bilanzraum II) konnte maximal von 38 % auf 53 % erhöht werden. Die Selektivität stieg mit zunehmender Passagenzahl von ca. 1 auf über 2 an. Damit erreichte die Versuchsanordnung mit der Strömungsdrossel in Kombination mit dem HDH-Aufschluss die höchste Selektivität. Allerdings lag das Niveau der Ölausbeute unter 60 %.

Der Extrakt aus der einstufigen Trennung enthielt mit 70 % Öl in TM eine im Vergleich zum UT-Verfahren ähnlich große Ölkonzentration. Die Ausbeuterelation stieg parallel mit der Ölausbeute an. Die turbulente Strömung fördert die selektive Extraktion der Oleosome. Die Ausbeute der ölfreien Trockenmasse blieb konstant.

### Zusammenfassung zum Extraktionsverhalten:

Die Ölbindung an offenen Rapszellen aus dem HDH-Aufschluss war im Vergleich zum UT-Aufschluss größer. Die Partikel wurden durch den HDH-Aufschluss weniger stark zerkleinert als durch den UT-Aufschluss. Der Hochdruckhomogenisator erreichte mit geringerem Energieeintrag einen größeren Zellaufschlussgrad als der Ultra-Turrax, aber es konnten offene Zelleninhalte nur schwerer aus der Matrix extrahiert werden. Insbesondere war für das HDH-Verfahren zur Unterstützung der spontanen Ölextraktion das Rühren der Suspension notwendig.

Die mehrfache Hochdruckhomogenisierung (vgl. Bild 6-18) stellt keine technische Alternative dar. Durch das mehrfache Homogenisieren und nachfolgender 30-minütiger Extraktion konnte selbst unter Rühren die Ölausbeute nur vergrößert werden, wenn die Dichte des Extraktes auf 1050 g/l erhöht wurde. Bei sich frei einstellender Suspensionsdichte (1006 g/l), wurden bei der einstufigen Extraktion nur 62 % des Öles und 62 % der ölfreien Trockenmasse extrahiert.

Für die Trennung der Ölphase vom feinen Sediment waren sowohl das Rühren als auch die mehrfache Passage durch eine Strömungsdrossel von Vorteil: bei erhöhter Selektivität (1,3) konnte die Ölausbeute auf bis zu 77 % gesteigert werden.

#### 6.3.3 Partikelgrößenverteilung in der Ölphase

HDH- bzw. UT-Aufschluss sowie pH-Wert und Temperatur beeinflussen die Ölausbeute. Im folgenden wurde die Partikelgrößenverteilung in der Emulsionsphase und das Aufnahmeverhalten bei verschiedenen pH-Werten nach HDH- und nach UT-Aufschluss untersucht. Für die Analyse der Partikelgrößen wurde die Coulter Counter-Analytik (CCA) mit Isoton als Elektrolyt verwendet; die untere Nachweisgrenze liegt beim Partikeldurchmesser "größer 0,7 µm".

Bild 6-21 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Partikelgrößenverteilung der Ölphase für UT-aufgeschlossene Extrakte, die durch Nasssiebung und Kurzzeit-Zentrifugation gewonnen wurden (Bilanzraum I). Die Kurzzeit-Zentrifugation diente dem Entfernen der Partikel > 30 µm, um das Verstopfen der Messkapillaren-Öffnung bei der CCA zu verhindern. Die untersuchten Extrakte enthielten 2,0 bis 2,4 % Volumenanteile Öl als disperse Phase.

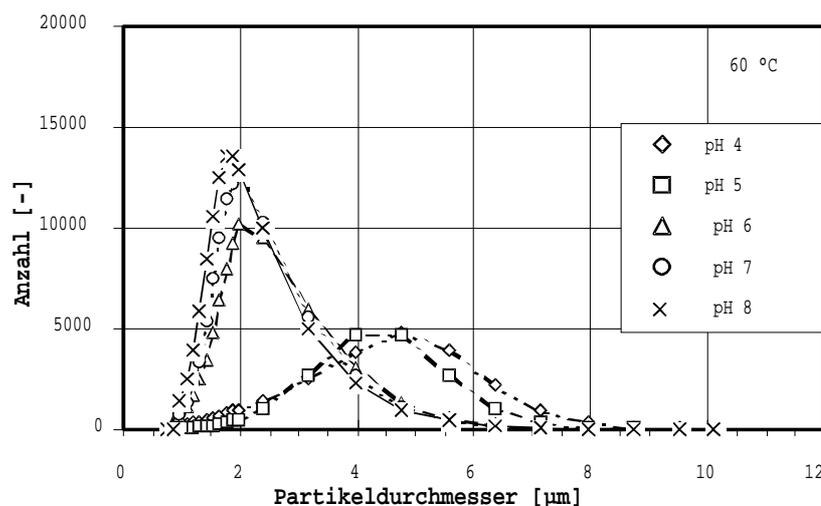


Bild 6-21: Anzahlverteilung der Oleosome im Extrakt der Nasssiebung bei verschiedenen pH-Werten und 60 °C.

Form und Maximum der Partikelgrößenverteilung isolierter Oleosome wurde vom pH-Wert bei der Extraktion wesentlich beeinflusst. Bei saurem pH-Wert traten die Oleosome breit verteilt als Partikel mit 3 bis 6 µm Durchmesser auf. Bei alkalischem pH-Wert lag eine engere Verteilung und ein wesentlich kleineres Verteilungsmaximum (ca. 1,7 bis 2 µm) vor; der Öltröpfchen-Durchmesser lag damit sehr nahe am in vivo-Durchmesser der Oleosome von 0,66 bis 2 µm [Huang 1993].

Als Ursache für die großen Oleosome bei sauren pH-Werten ist die Bildung von Agglomeraten zu sehen. Die Agglomerate werden durch positiv geladene Speicher- und Membranproteine (positiver Ladungsüberschuss bei  $\text{pH} < \text{IEP}$ ) sowie durch dissoziierte Fettsäuren und saure Phospholipide stabilisiert. Unterhalb des IEP's der Rapsglobuline, d.h. unterhalb  $\text{pH} 7$ , nehmen Löslichkeit und negativ geladene Molekülanteile stetig ab. Ab  $\text{pH} 5$  bilden die Oleosome Agglomerate, die über hydrophobe Bindungen oder durch Komplexierung mit Polyanionen (Phytinsäure) oder Fettsäuren stabilisiert werden.

Liegt der pH-Wert oberhalb des IEP der Proteine in der Emulsionsphase, findet eine Auflösung der Protein-Öl-Protein-Agglomerate statt, da sich die dann vorhandenen gleichnamigen Ladungen abstoßen. Bild 6-21 und Bild 6-22 zeigen für 20 und 60 °C den Einfluss des pH-Wertes auf die Partikelgrößenverteilung. Bild 6-22 zeigt, dass durch die Temperaturabhängigkeit der Proteinlöslichkeit die Agglomeratbildung der Oleosomen bereits bei  $\text{pH} 7$  einsetzt hatte.

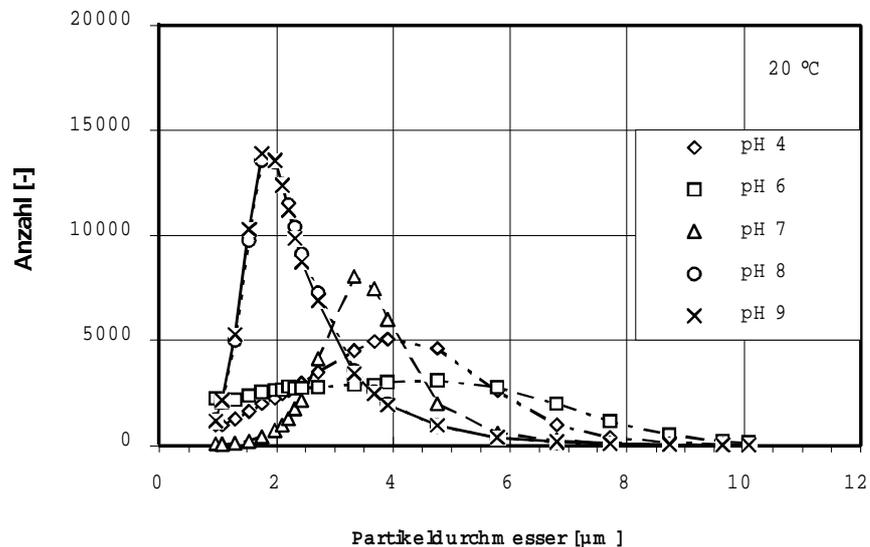


Bild 6-22: Anzahlverteilung der Oleosome im Extrakt der Nasssiebung bei verschiedenen pH-Werten und 20 °C.

Bei 60 °C setzte die Agglomeratbildung unterhalb  $\text{pH} 5$  ein, dagegen setzte bei 20 °C die Bildung der Agglomerate bereits unterhalb  $\text{pH} 7$  ein. Für das Abtrennen der Ölphase mit Hilfe von Zentrifugen ist die Agglomeratbildung von Vorteil, weil die Trenngeschwindigkeit dem Quadrat des Partikeldurchmessers proportional ist (Stokes'sches Gesetz). Bild 6-23 zeigt den Sauter-durchmesser der Oleosome, die mittels UT-Verfahren isoliert wurden, als Funktion des pH-Werts.

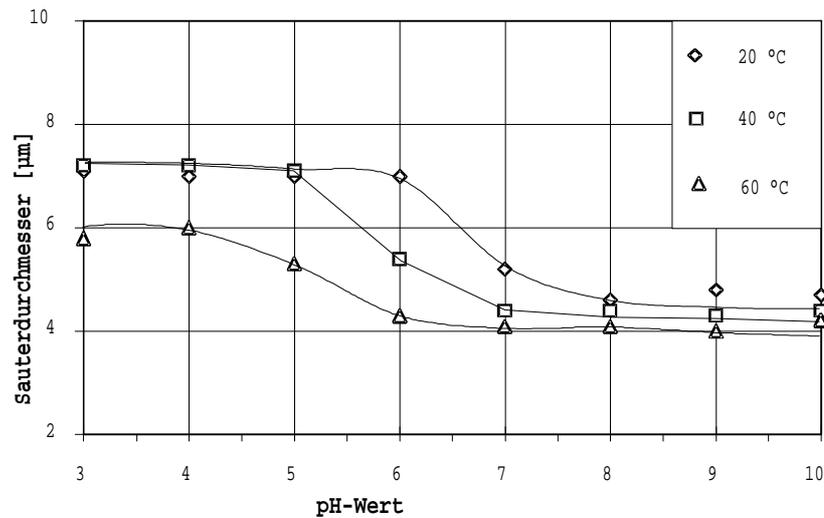


Bild 6-23: Sauterdurchmesser der Oleosome als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Temperaturen (UT-Verfahren).

Auch mit Hilfe des Sauterdurchmessers konnte das proteinladungs- und -löslichkeitsbedingte Agglomerationsverhalten der Oleosomen gezeigt werden: Im sauren pH-Bereich und im alkalischen pH-Bereich bildeten sich Plateaus aus. Zwischen den Plateaus lag ein Übergangsbereich, der bei den untersuchten Temperaturen jeweils zwei pH-Wert-Intervalle umfasst. Bei 20 °C beginnt der Übergangsbereich bei pH 6 und endet bei pH 8. Steigt die Temperatur des Extraktes um 20 K an, findet eine Verschiebung des Übergangsbereichs um eine pH-Stufe statt. Dies entspricht der Temperaturabhängigkeit der Lage des Löslichkeitsminimums der Rapsproteine. Der IEP von Oleosin und der Globulinfraktion liegt zwischen pH 6 und pH 7. Oberhalb pH 7 tragen beide Proteine einen negativen Ladungsüberschuss, der eine Abstoßung von Oleosome und Globulinen verursacht. Zwischen pH 5 und pH 6 lösen sich die Öltröpfchen aus den Agglomeraten heraus und liegen mit steigendem pH-Wert zunehmend als Einzeltropfen vor (Bild 6-23). Unterhalb des IEP sind die Globuline unlöslich und bilden eine Bindungsmatrix für die Oleosome aus.

Im folgenden wird die Partikelgrößenverteilung der HDH- und UT-Extrakte verglichen. Bild 6-24 zeigt die Anzahlverteilung in den Extrakten aus dem HDH-Aufschluss unter Bedingungen der Agglomeration (pH 5, 20 °C). Der Aufschlussdruck wurde zwischen 50 und 180 bar variiert.

Bild 6-24 zeigt, dass beim HDH-Aufschluss die "sauren Agglomerate" nicht bzw. erst bei höheren Aufschlussdrücken extrahiert wurden. Mit steigendem Homogenisierdruck nahm die Anzahl der Agglomerate mit 3 bis 4 µm Partikelgröße leicht zu. Allerdings entsprach ihre Anzahl nur 30 bis 50 % der im UT-Verfahren gewonnenen Ölpartikel des selben Größenbereichs (Bild 6-25). Wie bereits in Kapitel 6.3.2 festgestellt, wurden die Agglomerate hauptsächlich im feinen HDH-Sediment gebunden.

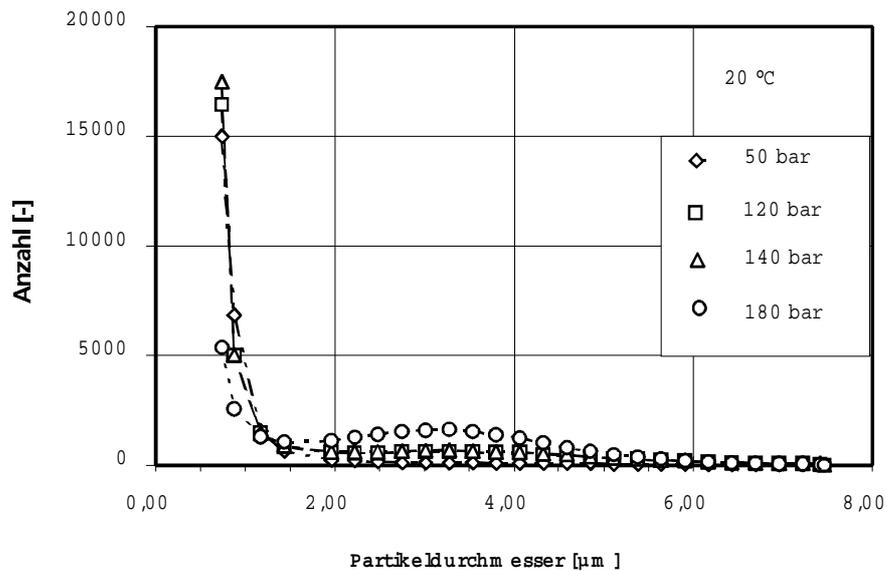


Bild 6-24: Partikelgrößenverteilung in der Emulsionsphase nach HDH-Aufschluss bei verschiedenen Aufschlussdrücken (20 °C, pH 5).

Bild 6-25 zeigt die entsprechende Partikelgrößenverteilung für den UT-Aufschluss.

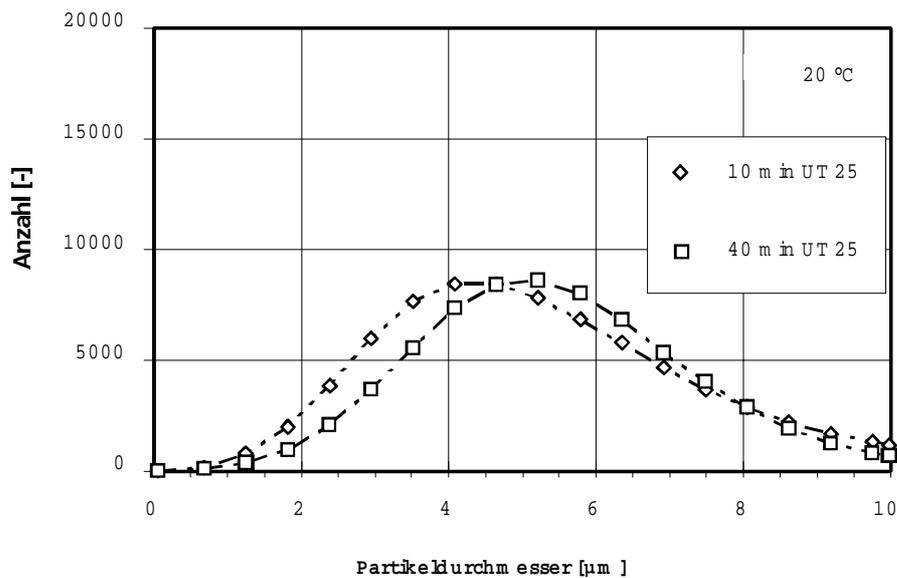


Bild 6-25: Partikelgrößenverteilung in der Emulsionsphase nach UT-Aufschluss bei verschiedenen Aufschlusszeiten (20 °C, pH 5).

Die Extraktion von großen Partikeln wurde durch den UT-Aufschluss gefördert. Da nach dem UT-Verfahren in der Partikelgrößenverteilung die Feinpartikelfraktion kleiner 1 µm fehlten kann man davon ausgehen, dass im HDH-Verfahren Agglomerate zerkleinert werden. Dies trat im UT-Verfahren wegen der dort herrschenden, wesentlich kleineren Leistungsdichten nicht auf. Als Indiz wird die mit dem Sauterdurchmesser gebildete volumenspezifische Oberfläche  $a$  [ $\text{m}^2$  Phasengrenzfläche/  $\text{m}^3$  Ölvolumen] der Oleosomen angeführt:

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_{p,i}^3}{\sum n_i d_{p,i}} \quad (6.10)$$

$$a = \frac{6}{d_{32}} \quad (6.11)$$

Die volumenspezifische Oberfläche der Öltröpfchen beträgt im Extrakt bei pH 4 bis 5 beim UT-Verfahren 750 m<sup>2</sup>/l und beim HDH-Verfahren 1100 m<sup>2</sup>/l.

## 6.4 Ölgewinnung aus der Emulsionsphase

Im folgenden wurden die Grundlagen zur kontinuierlichen zentrifugalen Gewinnung der Ölphase aus dem Extrakt untersucht. Das Aufrahmverhalten, die Agglomeratbildungen und die Koaleszenz sind wichtige Eigenschaften der Ölphase, die für die Optimierung der Ausbeute genutzt werden müssen. Die Partikelgrößenverteilung der Ölphase im Extrakt wurde sowohl vom Aufschlussverfahren als auch von den gewählten Prozessparametern, vor allem pH-Wert und Temperatur, beeinflusst.

### 6.4.1 Zentrifugales Abtrennen der Ölphase unter Laborbedingungen

Die Aufrahmgeschwindigkeit der Ölphase konnte aus der Auftragung der Konzentrationsabnahme an Öl in der wässrigen Phase über der Abtrennzeit in der Laborzentrifuge ermittelt werden. Die Probenahme erfolgte in der gesamten wässrigen Phase des Probenglases. Bild 6-26 zeigt den separierten Volumenanteil der wässrigen Phase nach CCA als Funktion der Zentrifugierzeit für verschiedene Abtrennbedingungen. Die Aufrahmgeschwindigkeit wurde aus der Anfangssteigung der Kurven bestimmt.

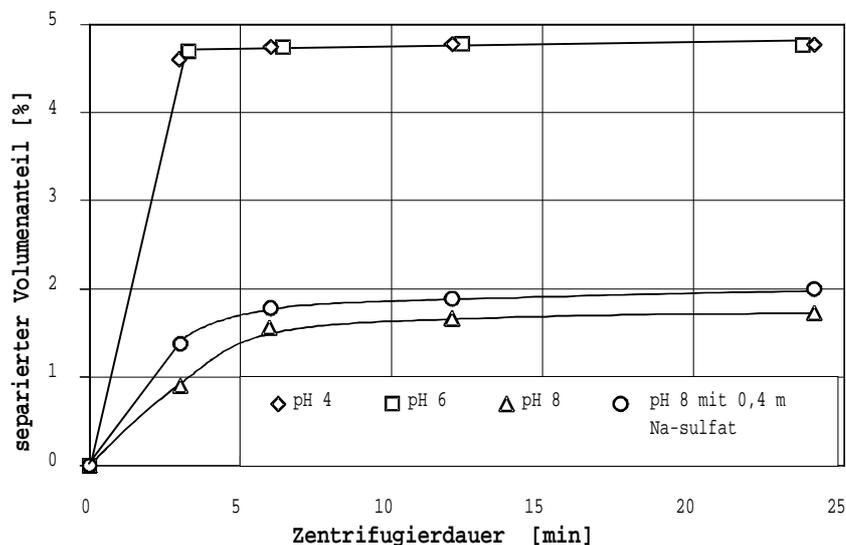


Bild 6-26: Trennrate der Ölphase bei 2800 \*g in der Laborzentrifuge (Raumtemperatur)

Für die "sauren Agglomerate" lag innerhalb der ersten Minuten eine konstant hohe Aufrahmgeschwindigkeit von 1,6 Vol%/min vor. Eine Aufrahmrage für kleinere Tröpfchen (große Trennzeiten) war nicht ermittelbar, weil ihr Volumenanteil vernachlässigbar klein war.

Bei pH 8 waren zwei charakteristische Aufrahmgeschwindigkeiten erkennbar: ca. 0,25 Vol%/min zu Beginn des Trennvorgangs und ca. 0,01 Vol%/min für lange Trennzeiten. Deutlich wird, dass die Volumenausbeute beim Vorliegen der sauren Agglomerate über der Volumenausbeute an Öl bei pH 8 liegt.

Tabelle 6-11 zeigt die Öl- und Proteinkonzentration in den Zentraten aus Bild 6-26.

Tabelle 6-11: Öl- und Proteinkonzentration der wässrigen Zentrates gem. Bild 6-26 (g/100 g).

Probe	pH 4		pH 5		pH 8		pH 8 0,4 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	Öl	Prot.	Öl	Prot.	Öl	Prot.	Öl	Prot.
Zeit [min]								
0	1,6	1,5	1,6	1,5	1,8	1,6	1,8	1,6
3	0,05	0,6	0,09	0,66	1,2	1,6	0,9	1,5
6	0,04	0,6	n.b.	0,66	1,0	1,5	0,3	1,4
12	0,01	0,6	0,08	0,58	0,8	1,4	0,3	1,4
24	0,01	0,6	n.b.	0,60	0,7	1,3	0,2	1,4

Die sauren Zentrates enthielten bereits nach 3 min Trennzeit nur noch ca. 0,05 g/100g Öl; es wurden innerhalb von 3 min mehr als 99 % der Ölphase abgetrennt. Bei pH 8 enthielten die Zentrates nach 3 min Trennzeit 1,2 g/100g Öl, das sind 39 % der extrahierten Ölphase. Erst die Zugabe von 0,4 Mol/l Salz zur Vergrößerung der Dichtedifferenz erhöhte die Ölausbeute auf 88 %. Allerdings wurde dafür die doppelte Trennzeit (6 min) im Vergleich zu den Verhältnissen bei sauren pH-Werten benötigt.

Bei Werten oberhalb pH 7 stimmte der chemisch analysierte Ölanteil mit dem mittels CCA bestimmten Volumenanteil der Ölpartikel überein. Es wurde festgestellt, dass für die sauren Agglomerate der berechnete Volumenanteil um das Drei- bis Vierfache über dem analysierten Ölgehalt lag. Der hohe Volumenanteil des "sauren Agglomerats" entstand aus den größeren Partikeldurchmessern. Die größeren Partikel bewirken die schnellere Aufnahmegeschwindigkeit ( $\sim d^2$ , Stoke'sches Gesetz). Die Konzentration der Proteine sank bei sauren pH-Werten um 60 % ab. Bei alkalischem pH blieben sie konstant hoch. Die gleichnamigen Nettoladungen der Oleosome und Globuline wirken mit den sauren Albuminen stabilisierend auf die Emulsion. Die Salzzugabe beeinflusste ab 0,4 mol/l die elektrische Doppelschicht zwischen Ölphase und Extrakt und führte durch die Vergrößerung der Dichtedifferenz zur Beschleunigung der Trennung und zur Reduktion der Öl-Restkonzentration.

Unter alkalischen Bedingungen würde man unter kommerziellen Bedingungen bei der kontinuierlichen Separation im Zentrifugalfeld keine ausreichende Ölausbeute erreichen können. Bei sauren pH-Wert (pH 4-5) können die Öltröpfchen in Form der Agglomerate nahezu vollständig gewonnen werden. Allerdings hafteten die bei pH 4-5 unlöslichen Proteine an der Ölphase.

#### 6.4.2 Kontinuierliche Ölseparation

Die Laborergebnisse zum diskontinuierlichen Abtrennen der Ölphase wurden in den kontinuierlichen Prozess übertragen. Dazu wurde das emulgierte Öl aus den Extrakten der Fest-Flüssig-Trennung mit Hilfe eines Tellerseparators (Modell TA 1, Fa. Westfalia Separator AG, Oelde) gewonnen. Das Bild 6-27 zeigt eine Tellereinsatz nach der Trennung von emulgierter Ölphase und Extrakt.



Bild 6-27: Zentrifugen-Teller TA01 nach Abtrennung der konzentrierten Ölphase als (O/W)-Emulsion pH 6,4, 50 °C

Für die kontinuierliche Gewinnung der Ölphase wurden zwei apparative Varianten untersucht. In Versuch 1 wurde zur Fest-Flüssig-Trennung ein Tellerseparator TA 1 mit Greifer verwendet, der die Extraktphase gegen einen von außen angelegten Druck fördert. In Versuch 2 wurde der Extrakt über eine Wehrscheibe frei abgeführt. Die Wehrscheibe bewirkt im Vergleich zum Greifer eine geringere mechanische Scherbelastung der Öltröpfchen in der Extraktphase.

Anhand der mit Gleichung 6.12 ermittelten abtrennbaren Grenzdurchmesser wurde die volumetrische Durchsatzleistung und die Maschinendrehzahl variiert. Dabei wurde das Verhältnis aus dem Quadrat der Winkelgeschwindigkeit und dem Volumenstrom konstant gehalten.

$$d_{\text{grenz}} = \sqrt{\frac{27 \dot{V} \rho_{\text{konti}} \tan \theta}{\pi \left(1 - \left(\frac{r_t}{r_a}\right)^3\right) N r_a^3 \Delta \rho \omega^2}} \quad (6.12)$$

Wie das Gleichungssystem 6.13 beschreibt, ist oberhalb des Grenzdurchmessers aufgrund der vollständigen Trennung theoretisch eine 100 %ige Ausbeute zu erwarten. Unterhalb des Grenzdurchmessers wird der Ausbeuteverlauf durch eine parabolische Gleichung beschrieben.

$$\Phi(d) = \begin{cases} \left(\frac{d}{d_{\text{grenz}}}\right)^2 & \text{für } d \leq d_{\text{grenz}} \\ 1 & \text{für } d > d_{\text{grenz}} \end{cases} \quad (6.13)$$

Bild 6-28 und Bild 6-29 zeigen den in den Versuchen 1 und 2 erreichten Trenngrad. Die mittels CCA analysierten Durchmesserklassen zwischen 1 und 4 µm werden auf den Grenzdurchmesser 1 µm bezogen und in dimensionsloser Form als Abszissenwerte dargestellt. Die Ordinate stellt den erzielten Trenngrad in den einzelnen Durchmesserklassen dar.

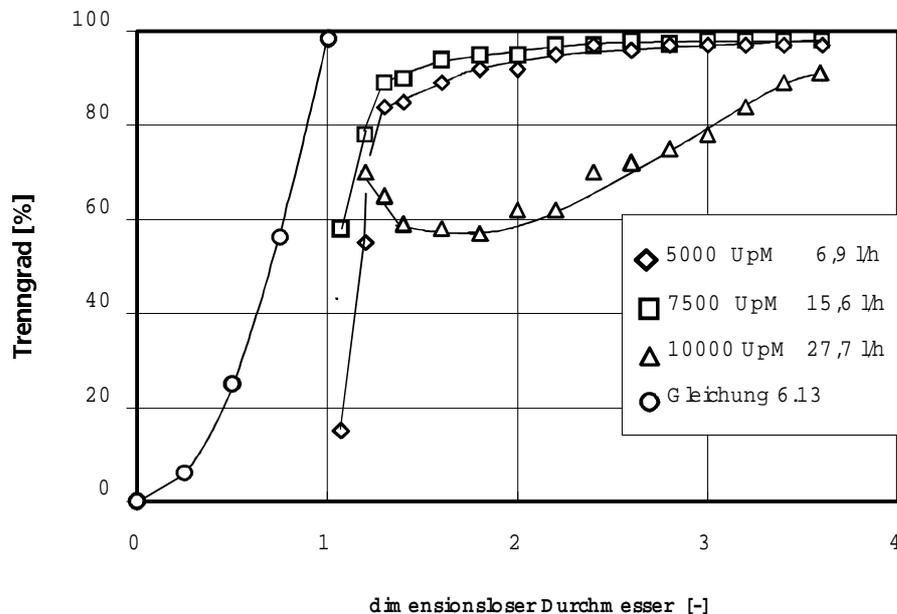


Bild 6-28: Trenngrad als Funktion des normierten Durchmessers  $d/d_{\text{grenz}}$  ( $d_{\text{grenz}}=1\mu\text{m}$ ) für verschiedene Volumenströme und Trommeldrehzahlen bei Versuchsreihe 1, (pH 7, 60 °C).

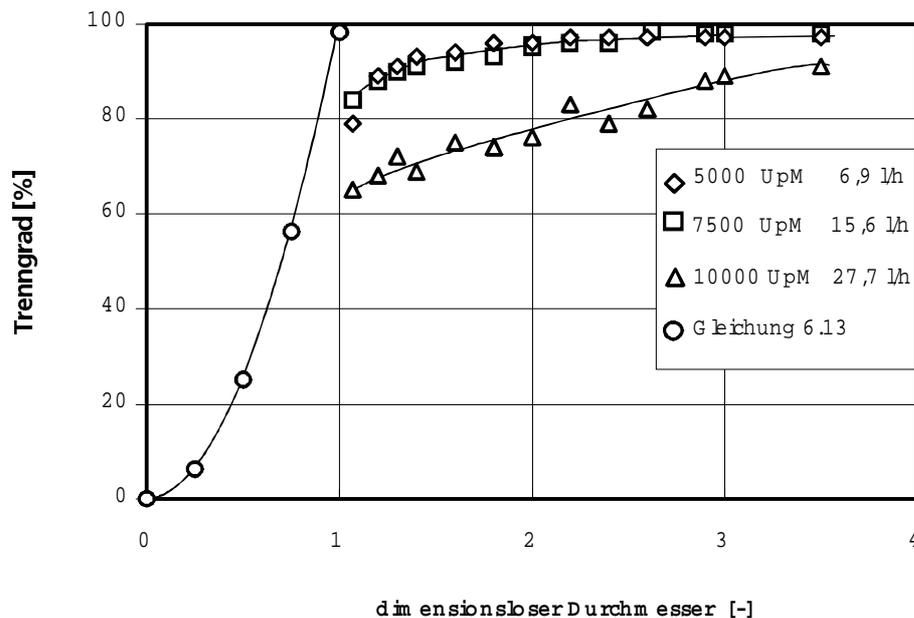


Bild 6-29: Trenngrad als Funktion des normierten Durchmessers  $d/d_{\text{grenz}}$  ( $d_{\text{grenz}}=1\mu\text{m}$ ) für verschiedene Volumenströme und Trommeldrehzahlen bei Versuchsreihe 2, (pH 7, 60 °C).

Bild 6-28 bestätigt, dass Partikel, die größer als der Grenzdurchmesser sind, nicht vollständig abgetrennt worden waren. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser steigt der Trenngrad an; er erreichte aber erst ab dem doppelten theoretischen Grenzdurchmesser den Wert 100%. Ein besonders schlechter Trenngrad von 60 % wurde in Versuch 1 bei 10.000 UpM und einem Durchsatz von 27,7 l/h festgestellt. Dagegen lagen die Trennkurven für 5.000 und 7.500 UpM dicht beieinander und erreichen je nach Partikelfraktion für  $d > d_{\text{grenz}}$  Trenngrade von 90 bis 99 %.

Bild 6-28 und Bild 6-29 zeigen auch, dass die Trennkurve für 10.000 UpM im Versuch 2 oberhalb der entsprechenden Kurve für Versuch 1 liegt. Bei Versuch 2 konnten beim doppelten theoretischen Grenzdurchmesser ca. 78 % der Partikel separiert werden, im Gegensatz zu ca. 60 % bei Versuch 1. Die Abtrennung des Extraktes mittels Wehrscheibe wirkte sich somit positiv auf das Abscheideverhalten der Ölphase in der Flüssig-Flüssig-Trennung aus. Das verschlechterte Abtrennverhalten der Öltröpfchen nach vorangehender Scherbelastung könnte durch das Einbauen von Speicherproteinen oder durch das Auffalten der eingebauten Proteine verursacht werden.

Die schlechteste Trennleistung wurde in beiden Versuchen bei der Trommeldrehzahl 10.000 UpM und bei der größten Durchsatzleistung beobachtet. Hierfür könnten Sekundärströmungen (Taylorwirbel) im Tellerpaket des Separators verantwortlich sein, die bei dieser Drehzahl auftreten. Die Reynoldszahl für die radiale Spaltströmung im Tellerpaket wird in Tabelle 6-12 angegeben. Eine Beurteilung auftretender Sekundärströmungen erfolgte anhand der kritischen Re-Zahl ( $Re^*$ ) von 0,64.

Tabelle 6-12: Kennwerte für die Abtrennung der Ölphase im Tellerseparator.

Trommeldrehzahl [1/min]	5000	7500	10000
$\omega$ [1/s]	523,6	785,4	1047,2
rcf [-]	1747,2	3931,2	6988,8
Volumenstrom [l/h]	6,9	15,6	27,7
Verweilzeit <sup>(1)</sup> [s]	203	90	50
$Re^*$	0,15	0,34	0,61

<sup>(1)</sup> Trommel mit 42 Tellern, max. Durchmesser im Inneren der Trommel 0,125 m; freies Trommelvolumen: 0,39 l

Für die ersten zwei Drehzahlen liegt  $Re^*$  deutlich unterhalb ihres kritischen Werts. Bei der Drehzahl 10.000 UpM beträgt  $Re^* = 0,61$  und erreichte damit den kritischen Wertebereich für das Auftreten von Sekundärströmungen im Tellerspalt. Unter diesen Strömungsbedingungen wurden bereits abgeschiedene Öltropfchen in die Trägerphase zurücktransportiert.

Bild 6-28 und Bild 6-29 belegen, dass für  $d_{\text{grenz}} = 1\mu\text{m}$  bei 10.000 UpM und 27,7 l/h Durchsatz strömungsmechanische Grenzen für eine effektive Ölabtrennung aus den Extrakten erreicht wurden.

### 6.4.3 Waschen der Emulsionsphase

Das Waschen der separierten Emulsionsphase sollte die ölfreie Trockensubstanz reduzieren, um negative Trenneffekte, die von den löslichen Proteinen ausgehen, zu minimieren. Das Waschen wurde bei alkalischem pH-Wert durchgeführt, da hier mit der höchsten Proteinlöslichkeit zu rechnen war. Bild 6-30 zeigt schematisch das experimentelle Vorgehen zur Reduktion des Proteinanteils in der Emulsionsphase für den UT- und den HDH-Aufschluss.

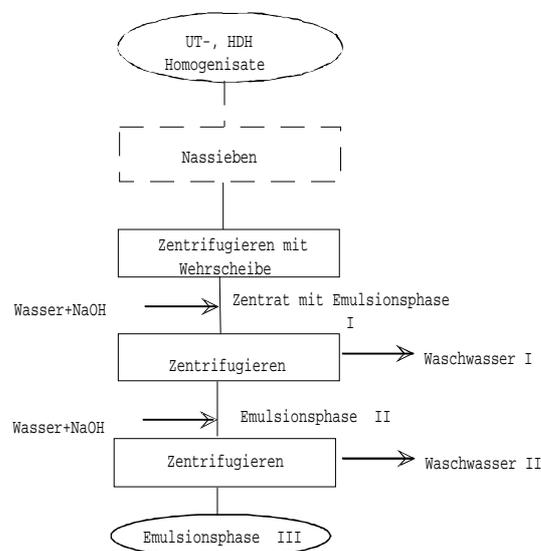


Bild 6-30: Verfahrensfließbild zur Gewinnung der Emulsionsphase mit reduziertem Proteinanteil.

Pro Waschstufe wurde die 4fache Waschwassermenge zugegeben. Die Zenträte und die Emulsionsphase unterschieden sich je nach Aufschlussverfahren im Gehalt und in der Zusammensetzung der Trockensubstanz. Die gewaschene Emulsionsphase wurde mittels Laborzentrifuge abgetrennt. Tabelle 6-13 zeigt die analysierte Zusammensetzung der Emulsionsphase und der Zenträte für die betrachteten UT- und HDH-Aufschlussverfahren.

Aus dem einstufigen UT-Aufschluss wurden, bezogen auf den Rohstoff, 59 % Öl- und 53 % Proteinausbeute erhalten. Nach dem Waschen enthielt die Emulsionsphase III noch 56 % Öl und 8 % Proteine. Beim Waschen wurden nur 3 % des Saatöles und 45 % des Proteins über das Waschwasser abgetrennt.

Tabelle 6-13: Trockensubstanzkonzentration und Anteile von Öl und Protein in den Emulsionsphasen nach Waschschritten (für UT- und HDH-Aufschluss).

	Trockensubstanzkonzentration [%]	Öl in TM [%]	Protein in TM [%]
Zentrat (UT)	6	50,0	23,3
Emulsionsphase I (UT)	70	75,0	4,6
Emulsionsphase II (UT)	70	94,7	3,0
Emulsionsphase III (UT)	70	95,0	2,2
Zentrat (HDH)	8,7	45,0	28,0
Emulsionsphase I (HDH)	27	61,0	22,0
Emulsionsphase II (HDH)	27	64,0	20,0
Emulsionsphase III (HDH)	27	70,0	17,0

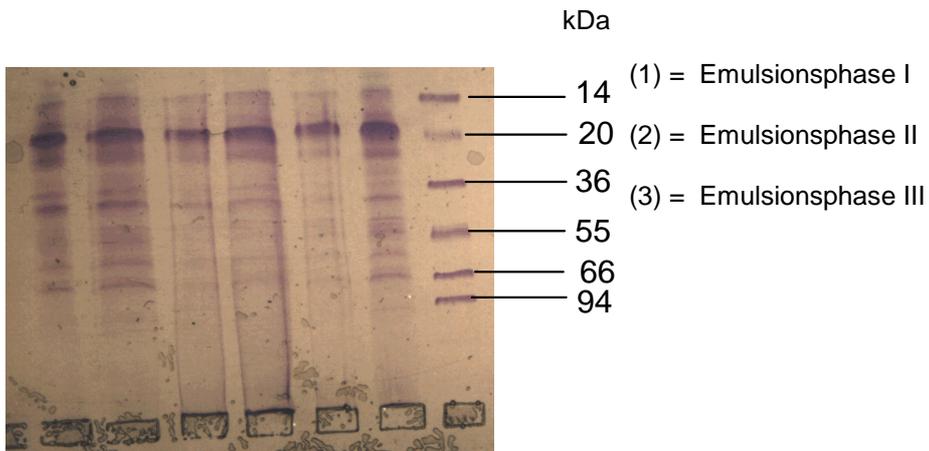
Aus dem HDH-Aufschluss wurden, bezogen auf den Rohstoff, 72 % Öl- und 88 % Proteinausbeute erhalten. Nach dem Waschen wurden nur noch 44 % des Saatöles mit der Emulsionsphase III gewonnen. Der Proteingehalt im gewaschenen Extrakt beträgt 30 %. Über die Waschwässer wurden 28 % des Saatöles und 58 % des Proteins ausgetragen. Der Rest fiel als öltreicher Proteinschlamm an.

Im Vergleich zum UT-Verfahren war im HDH-Verfahren die Proteinkonzentration in der Emulsionsphase deutlich größer. Während die UT-Emulsionsphase III nach dem Waschen nur noch 2,2 % Protein in der Trockenmasse (TM) enthielt, wurden in der HDH-Emulsionsphase III 17 % Protein in der Trockenmasse (TM) analysiert. Die Proteinanteile verursachten bei der Phasentrennung eine vergrößerte Emulsionsstabilität, so dass die HDH-Emulsionsphase mit 63 % deutlich mehr Wasser enthielt als die UT-Emulsionsphase mit 30. Der hohe Wasseranteil der Emulsionsphasen wurde durch die wasserbindende Wirkung gleichnamig geladener Proteine bei pH 8 verursacht.

Das HDH-Verfahren erzeugte eine Schutzmembran um die Oleosome, die zu ca. 15 % aus Oleosin und zu 85 % aus Speicherprotein besteht. Der Proteingehalt dieser Membran war um den Faktor 6 bis 7 größer als bei gewaschenen Emulsionsphasen, die aus dem UT-Verfahren stammen.

Die gewaschene Emulsionsphase aus dem UT-Verfahren enthielt nur 2 bis 3 % Protein (Tabelle 6-13). Dieser Wert entspricht der Proteinkonzentration isolierter Oleosome. Diese Proteine besitzen nur geringe Abstoßungskräfte, so dass die entsprechenden Emulsionen im Zentrifugalfeld bis auf 70 % Trockenmassekonzentration (TM) konzentrierbar waren. Für monodisperse Systeme betrug das Lückenvolumen für ideale Schüttungen unabhängig vom Partikeldurchmesser 38 %. Der analysierte Wasseranteil der gewaschenen und zentrifugierten Emulsionsphase beträgt ca. 30 %; dies entspricht somit in etwa dem Lückenvolumen einer monodispersen Emulsion, Abweichungen nach unten sind durch Anteile kleinerer Öltröpfchen erklärbar.

Bild 6-31 zeigt die Proteinbanden von entfetteten Öltröpfchen-Membranen nach SDS-PAGE am Beispiel der Proteinbanden der Emulsionsphase I bis III. Die aufgetrennten Proteinbanden weisen auf die Speicherproteine der Saat hin, die bei reduzierenden Bedingungen im Bereich 12 bis 14 kDa und 40 bis 50 kDa vorliegen. Zudem ist das 20 kDa-Membranprotein Oleosin zu sehen.



(1)            (2)            (3)    Marker

Bild 6-31: Proteinbanden der ölfreien Membranen aus dem HDH-Aufschluss Emulsion I, II und III

Die Oleosinbande wurde durch das Waschen nicht reduziert. Da Oleosin einen Teil der nativen Öltröpfchenmembran darstellt, ist es nicht wasserlöslich. Die Rapsalbuminbande bei 12 bis 14 kDa und die Globulinbande bei 40 bis 50 kDa konnten dagegen durch Waschen abgereichert werden. Deshalb besteht das Protein der Emulsionsphasen II und III zunehmend aus Oleosin. Für die aus dem UT-Aufschluss gewonnene Extraktphase wurde nach dem Waschen ausschließlich die Bande des Oleosines mittels SDS-PAGE nachgewiesen.

#### 6.4.4 Koaleszenz der Ölphase

Die Öltröpfchen in der gewaschenen Emulsionsphase lagen in stabilisierter Form vor; sie müssen zur Gewinnung einer freien Ölphase agglomerieren und koaleszieren. Eine Koaleszenz ist nur zu erreichen, wenn die Grenzflächenphase (Membran), die die Öltröpfchen umgibt, destabilisiert wird, d.h. das Öl durch die Membran hindurchtreten kann (Brechen der Emulsion).

Entsprechende Versuche wurden mit der Emulsion aus dem UT-Verfahren (vgl. Tabelle 6-13) durchgeführt. Als pH-Wert wurde der IEP des Membranproteins (pH 6 bis 7) gewählt, da bei einer Nettoladung von Null die geringsten Abstoßungskräfte zwischen den Öltröpfchen herrschen. In Tabelle 6-14 sind die dazu durchgeführten Behandlungsschritte beschrieben.

Tabelle 6-14: Behandlungsschritte, die zur Koaleszenz der Emulsionsphase führten.

Lauf 1, D1	Emulsion: 10 min UT-Behandlung bei größter Drehzahl (24.000 UpM, 350 W) bei Raumtemperatur, Anfangswassergehalt 30 %
Lauf 2, D2	Erwärmen der Emulsion incl. Waschwasser auf 90 °C, Haltezeit 30 min und 5 min UT-Behandlung bei größter Drehzahl (24.000 UpM, 350 W), Anfangswassergehalt 63 %
Lauf 2, D3	Erwärmen der Emulsion aus D2 und Konzentrieren bei 80 °C bei intervallweiser UT-Behandlung bei größter Drehzahl (24.000 UpM, 350 W), Anfangswassergehalt 30 %
Lauf 3, D4	Erwärmen der Emulsion incl. Waschwasser auf 90 °C, Haltezeit 30 min, Anfangswassergehalt 63 %
Lauf 3, D5	Erwärmen der Emulsion aus D4 auf 100 °C, Haltezeit 30 min zum Konzentrieren
Lauf 3, D6	weiteres Konzentrieren der Emulsion aus D5 und 5 min UT-Behandlung bei größter Drehzahl (24.000 UpM, 350 W)

Nach der Behandlung wurde jeder Ansatz in der Becherzentrifuge bei 3300 g 10 min zentrifugiert und die Ölausbeute aus der Volumenverteilung (Bild 6-33) ermittelt.

In **D1** wurde die Emulsion kalt geschlagen. Nach Bild 5-12 konnte eine Emulsion aus Erdnussöl und 30 % Wasser bei pH 5 gebrochen werden. Durch die Behandlung gemäß D1 konnte für die Emulsion aus Rapsöl bei 70 % TM und 94 % Öl in TM lediglich eine Ölausbeute von 2 Vol% erreicht werden.

In **D2** wurde die Emulsion thermisch bei 90 °C bis zu einem Wassergehalt von 30 % konzentriert und nach zusätzlicher mechanischer Behandlung in 47,5 % Wasserphase und 52,2 % Ölphase getrennt. Von den 38,1 ml Öl in D2 konnte nach dem Aufkonzentrieren erwartungsgemäß trotz mechanischer Behandlung kein freies Öl separiert werden.

In **D3** wurde die Emulsionsphase aus D2 bei 80 °C 15 min gerührt. Bei einem Wasseranteil < 14 % setzte Koaleszenz ein. 58,5 % freies Öl konnten abgetrennt werden. Bezogen auf den Ölanteil im Gesamtextrakt entsprach das einer Ölausbeute von 68%.

In **D4** wurde eine neue UT-Emulsion 30 min bei 90 °C gehalten. Bei einem Wasseranteil von 40 % sind nur 43 Vol% fettfreies Zentrat abtrennbar. Die Emulsion enthielt wiederum 30 % Wasseranteil. Eine Ölfreisetzung ohne mechanische Behandlung waren nicht erreichbar.

In **D5** wurde die Emulsion aus D4 am Siedepunkt weiter gehalten. Bei der Trennung in der Becherzentrifuge bildet sich ein dünner Ölfilm. Der Wassergehalt der Emulsion betrug nach der Trennung 20%.

In **D6** wurde die freie und emulgierte Ölphase aus D5 thermisch auf einen Endwassergehalt von 6 % konzentriert. Es erfolgte eine Auftrennung der Emulsion in freies Öl, wässrige Phase und öliges Sediment. Die Ölausbeute betrug ca. 88 %, bezogen auf das Gesamtextrakt. Im Sediment waren 12 % Öl in der ölfreien Trockensubstanz gebunden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Anteil des gewinnbaren freien Öls durch den Protein- und Wasseranteil der Emulsion bestimmt wurde. Durch die Öl-Protein-Bindung verblieben nach dem UT-Verfahren 3,3 ml Öl/g TM im Sediment. Der Anteil der ölfreien Trockenmasse in der mittels UT-Verfahren gewonnenen Emulsion betrug nach Waschen 5 % und stellte in etwa den Massenanteil der Oleosome-Membran dar. Die maximalen Ölverluste aufgrund der Öl-Protein-Wechselwirkung der Oleosome-Membran betragen ca. 10 bis 12 %.

Die Agglomeration und die Koaleszenz der Öltröpfchen aus dem HDH-Verfahren gelang ebenfalls bei saurem pH-Wert. Bei pH 5,6 konnte die größte Ölausbeute erreicht werden. Im Vergleich zum UT-Verfahren befand sich nach dem HDH-Verfahren deutlich mehr Öl im Sediment. Das Sediment enthielt neben dem hydrophoben Oleosin und weiteren nativen Membrankomponenten zum größten Teil die hydrophilen Speicherproteine der Saat.

Vorteilhaft war, dass in der Emulsion aus dem HDH-Verfahren die Koaleszenz bereits bei einem Wasseranteil von 46 % einsetzt. Das Sediment bindete mit 1,6 g Öl/g TM zwar weniger Öl als das Sediment aus der UT-behandelten Emulsion. Dafür war jedoch die Proteinkonzentration in der aus dem HDH-Verfahren stammenden Ölphase um den Faktor 7,7 größer als beim UT-Verfahren. Zum Vergleich: das Ölbindevermögen von Rapsproteinisolaten beträgt je nach Proteinzusammensetzung 1 bis 2,4 g/g TM.

Das Ölbindevermögen wurde als "Funktionelle Eigenschaft" an Rapsproteinisolaten im Rahmen des Projekts "Biorefined Oil Seed Products [BOP 2000] bestimmt.

Es wird deutlich, dass das Ölbindevermögen der Rapsproteine die Hauptursache für die geringe Ölausbeute darstellte. Dies gilt insbesondere, wenn der Anteil an Proteinen, bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen Oleosomen und Speicherproteinen, groß ist. Günstiger war hier das UT-Verfahren, da nach diesem Aufschluss durch Waschen der Proteinanteil auf 2,2 % in TM reduziert werden konnte.

Das Bild 6-32 zeigt einen Tellereinsatz nach Trennung von freier Ölphase und Ölschlamm.



Bild 6-32: Zentrifugen-Teller TA01 nach Abtrennung der freien Ölphase.

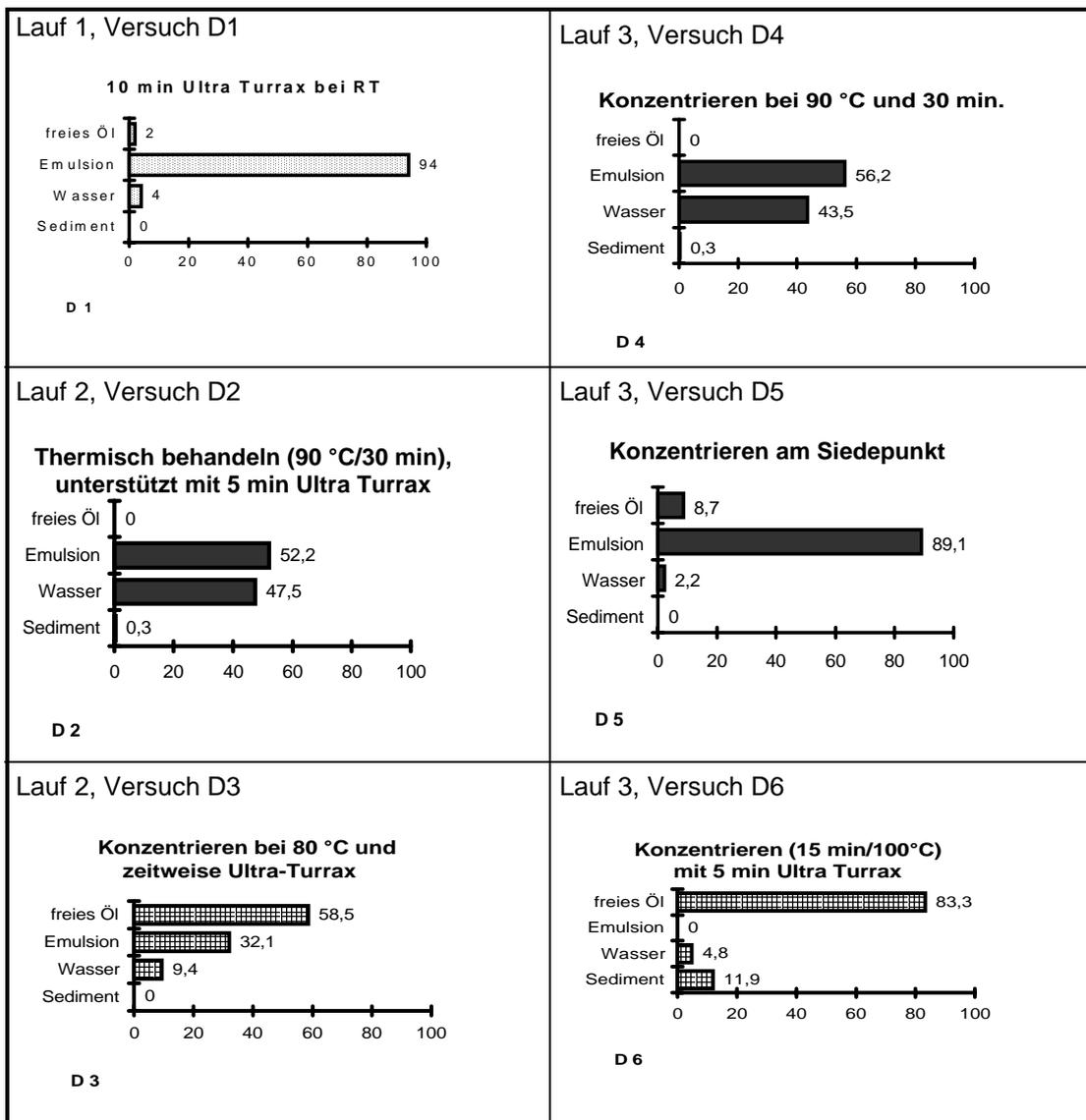


Bild 6-33: Phasenverteilung nach dem Brechen der Emulsion.

Tabelle 6-15 zeigt die Ergebnisse der kontinuierlichen Ölseparation an den Emulsionen aus dem HDH-Verfahren im Vergleich zu denen aus dem UT-Verfahren. Die Ausbeute an freiem Öl wurde nach erreichter Koaleszenz volumetrisch ermittelt.

Tabelle 6-15: Kontinuierliche Ölseparation bei vollständiger Koaleszenz.

Aufschlussverfahren: Extraktion/Waschen: pH-Wert bei Koaleszenz:	UT pH 6 bis 8,5 pH 5	HDH 120 bar pH 6,3 pH 5,6	HDH 190 bar pH 3,9 pH 5,6	HDH 200 bar pH 4,0 pH 5,6
Input Öl [ml]	25,2	270	1350	1270
Input Protein [g]	0,89	50	580	490
Inputfaktor Öl/Protein [ml/g]	28,3	5,4	2,6	2,6
Ölbindung [g/g TM]	3,3	1,6	1,6	1,6
freies Öl [ml]: Ausbeute [%]:	22,3 ml (88 %)	190 ml (70 %)	400 ml (30 %)	400 ml (32 %)
gebundenes Öl [%]	12	30	69	62
Verlust Öl [%]	n.a.	n.a.	2	6

Durch Koaleszenz erreichte man nach dem UT-Versuch eine Ölausbeute von 88 % bezogen auf die Zufuhr. Bei diesem Versuch wurde eine gewaschene Emulsion gebrochen; es bildete sich ein Sediment mit einer spezifischen Ölbindung von 3,3 g/g (s.o.).

Das HDH-Verfahren führte in allen Fällen beim Brechen der Emulsion zu relativ großen Ölverlusten. Eine Minimierung der Ölbindung in den Sedimenten wurde dann erreicht (vgl. zweite Spalte in Tabelle 6-15), wenn die Extraktion bei möglichst geringer Nettoladung der Proteine (pH 6,3) erfolgte und nur 120 bar Aufschlussdruck angewendet wurde. Die Extraktionsversuche bei pH 4,0 und vergrößertem Aufschlussdruck erreichten die geringste Ölausbeute (vgl. die letzten beiden Spalten in Tabelle 6-15), da beim Waschen der Proteinanteil nicht reduziert werden konnte. Aufgrund des Ölbindevermögens der Proteine wurde nach dem HDH-Aufschluss und dem Waschen der Emulsion 30 % Öl im Sediment gebunden. Ohne Waschvorgang wurden dagegen bis zu 69 % Öl im Sediment gebunden.

#### 6.4.5 Schlussfolgerungen zur Ölseparation

Im Kapitel 6.4 wurde die Abhängigkeit der Ölseparation vom mechanischen Aufschluss für verschiedene Prozessbedingungen untersucht. Die Aufschlussbedingungen und die Extraktionsparameter Temperatur und pH-Wert veränderten die Partikelgrößenverteilung der Oleosome. Bei hoher Proteinlöslichkeit lagen Einzeloleosome vor. War die Proteinlöslichkeit aufgrund von pH-Wert und Temperatur geringer, bildeten sich Agglomerate, die ca. 50 % Öl in TM enthielten. Die Agglomerate lösten sich auf, wenn der pH-Wert im Extrakt oberhalb des IEP der Proteine lag.

Die Aufschlussverfahren beeinflussten den separierbaren Anteil der Ölphase. Nach dem UT-Aufschluss betrug die spezifische Oberfläche der Ölphase 750 m<sup>2</sup>/l. Das HDH-Verfahren bewirkte eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche auf 1100 m<sup>2</sup>/l, da Speicherproteine in die Membran eingelagert wurden. Die Zusammensetzung und der Wassergehalt der Ölphase wurde von der Art des Aufschlussverfahrens stark beeinflusst. Die Emulsion aus dem UT-Verfahren konnte mechanisch bis auf 70 % TM konzentriert werden. Der Proteingehalt der nativen Oleosomen wurde nahezu erreicht.

Die Trenngeschwindigkeit im Zentrifugalfeld konnte durch Salzzugabe (Einstellen einer 0,4 molaren Natriumsulfat-Konzentration) auf 0,3 Vol% Öl/min gesteigert werden. Durch die Salzzugabe war eine Ölausbeute von 94 % erzielbar. Die Ausbeutesteigerung konnte auf die Vergrößerung der Dichtedifferenz zwischen Öl- und Zentratphase auf ca. 160 g/l zurückgeführt werden. Außerdem hatte die Wirkung des Salzes auf die elektrische Doppelschicht der Emulsionsphase einen Einfluss.

Bei der kontinuierlichen Ölabtrennung wurde deutlich, dass der maximale Volumenstrom des

Zulaufes durch die Ausbildung von Sekundärwirbeln im Tellerspalt und durch die vorliegenden Öltröpfchendurchmesser bestimmt wurde. Die Abtrennung der Öltröpfchen konnte unter optimierten Bedingungen quantitativ erfolgen. Bei 1000 m<sup>2</sup> Äquivalentklärfläche konnten maximal 25 l/h Extraktphase verarbeitet werden.

## 6.5 Sicherung der Produktqualität und -ausbeute

Die Verwendung der Produkte in Lebensmitteln oder als Futtermittel setzt eine einwandfreie Qualität voraus. Bei der Herstellung von Rapsproteinen muss bereits bei der Saatverarbeitung das Enzym Myrosinase inaktiviert werden, da ansonsten während der Extraktion mit Wasser eine Hydrolyse der Glucosinolate zu toxischen Hydrolyseprodukten stattfinden würde.

Die Qualität der bei der simultanen Extraktion gewinnbaren Proteinprodukte wurde sensorisch und anhand von Funktionalitäten beurteilt. Bereits bei der Festlegung der Laugenstärke für die alkalische Proteinextraktion müssen Werte oberhalb pH 8 aus Qualitätsgründen ausgeschlossen werden. Andererseits muss die Löslichkeit der Proteine als Basisfunktionalität für die Applikation erhalten bleiben. Damit ein hohes Wertschöpfungspotential gewährleistet werden kann muss also die Proteinlöslichkeit bei pH 7 bis 8 auch nach der Inaktivierung der Myrosinase ausreichend groß sein.

### 6.5.1 Kinetik der Myrosinaseinaktivierung

Bild 6-34 zeigt in halblogarithmischer Auftragung die Kinetik der Inaktivierung der Myrosinase für Temperaturen von 65 bis 90 °C als Funktion der Blanchierzeit. Die Untersuchungen erfolgten an Rapsmehlproben, die in einem Wasserbad blanchiert wurden.

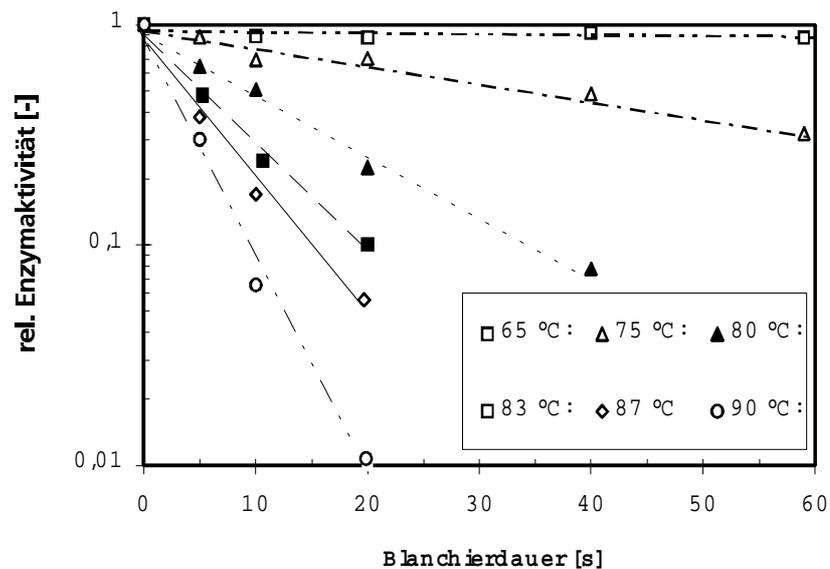


Bild 6-34: Restaktivität der Myrosinase als Funktion der Temperatur-Zeit-Behandlung.

Bei 65 °C wurde keine signifikante Reduktion der Aktivität festgestellt. Bei höheren Temperaturen erfolgte eine rasche Inaktivierung, bei 90 °C war beispielsweise bereits nach 20 s eine Restaktivität von 1 % erreicht. Die Inaktivierungskurven in Bild 6-34 entsprechen einer Kinetik erster Ordnung; die Restaktivitäten liegen im logarithmischen Maßstab auf einer Geraden.

Bild 6-35 zeigt die thermische Inaktivierung in Form der Arrheniusdarstellung, um die charakteristischen Konstanten der Reaktion erster Ordnung zu ermitteln.

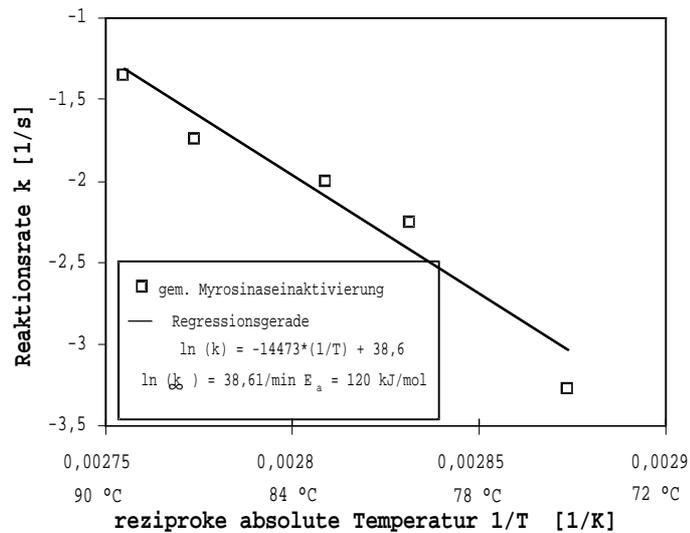


Bild 6-35: Arrheniusdiagramm zur Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_a$  der Myrosinaseinaktivierung.

Aus Bild 6-35 ergibt sich die Aktivierungsenergie der Myrosinaseinaktivierung zu 120 kJ/mol. Myrosinase ist somit ein wärmlabiles Enzym (Vergleich: Trypsin (167 kJ/mol), Peroxidasen (773 kJ/mol)). Der Frequenzfaktor  $\ln k_\infty$  der Reaktion beträgt 38,6 [1/min].

### 6.5.2 Kinetik der Speicherproteindenaturierung

Parallel zur Myrosinaseinaktivierung findet die Denaturierung der Speicherproteine statt, wenn deren minimale Denaturierungstemperatur überschritten wird. Bild 6-36 zeigt einen Wärmeverbrauch für die Proteindenaturierung (endotherme Wärmemengen) für Proben aus nativem Rapsmehl (1. Lauf) und aus denaturiertem Mehl (2. Lauf).

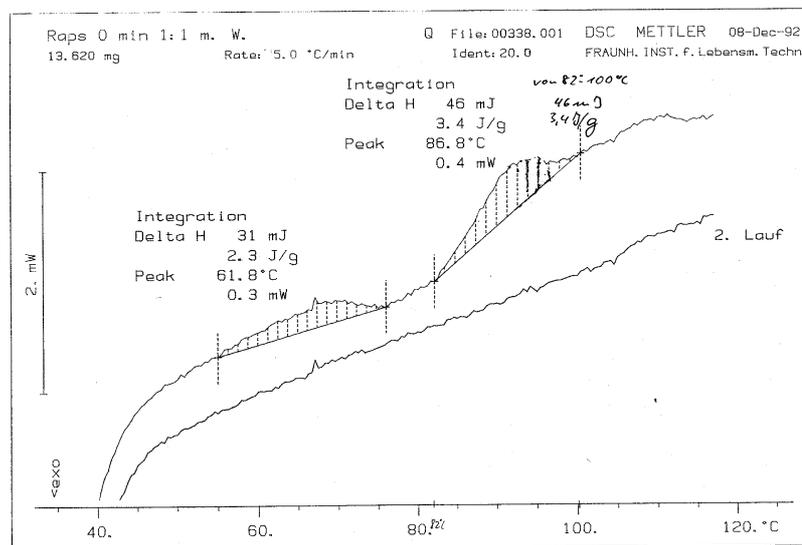


Bild 6-36: Differenzialthermogramm von wässrigen Rapsmehlsuspensionen

Während des ersten Erwärmens der Probe fanden in zwei Temperaturbereichen endotherme Vorgänge statt. Im zweiten Lauf wurden im Vergleich zur Referenz keine endothermen Wärmemengen registriert. Die endothermen Wärmemengen betragen im Bereich 66 °C

(Peakmaximum) 2,3 J/g und im Bereich 80 bis 100 °C (Peakmaximum 84 °C) 3,7 J/g, zusammen also 5,7 J/g. Die zweite endotherme Wärmemenge resultierte aus der Denaturierung der säurefällbaren Globuline.

Die Albumine der Saat denaturieren oberhalb 100 °C [Schwenke 1973] und tragen somit zu den in Bild 6-36 registrierten endothermen Wärmemengen nicht bei. Der bei 66 °C beobachtete Wärmeverbrauch wurde zu 98 % innerhalb von 120 s Temperierdauer absorbiert. Tatsächlich verfügen die Proteine nach 120 s über eine relative Restlöslichkeit von 75%. Deshalb wurde nur der Peak bei 84 °C auf die Globulindenaturierung bezogen.

Bild 6-37 zeigt die relative Löslichkeit der Rapsproteine (PDI-Wert) und das Verhältnis aus Restdenaturierungs- zu Gesamtdenaturierungsenthalpie als Funktion der Blanchierzeit bei 79 °C. Das Blanchieren fand dabei in einer Wasserdampf-Luft-Atmosphäre statt. Die Löslichkeit der Proteine wurde unter diesen thermischen Bedingungen innerhalb von 10 min halbiert. Die Abnahme der relativen Restdenaturierungsenthalpie verlief parallel zum PDI-Wert.

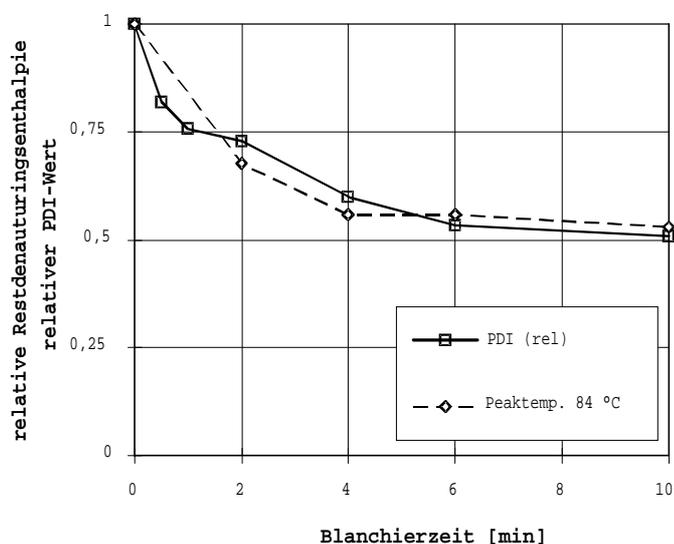


Bild 6-37: PDI-Wert und relative Restdenaturierungsenthalpie als Funktion der Verweilzeit bei 79 °C in einem Luft-Wasserdampf-Gemisch.

Die Proteinlöslichkeit im groben Rapsmehl betrug vor dem Blanchieren 53 % und sank auf minimal 27 % ab. Für die Bestimmung der Reaktionsparameter für eine 1. Ordnung-Denaturierungskinetik wurde die Anfangssteigung in Bild 6-37 festgestellt. Für das Zeitintervall Null bis 2 min wird eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $k = 3,028 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und für das Zeitintervall 2 bis 4 min ein Wert von  $k = 2,243 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

Die thermische Behandlung in einer Wasserdampf-Luft-Atmosphäre ist der Behandlung in Wasser vorzuziehen, da dabei ein schnellerer Wärmeübergang erreicht und das gleichzeitige Extrahieren der Saat vermieden wird. Die Mehlfeuchte stieg beim Dampfblanchieren von ca. 9 % auf ca. 30 % an. Die im Wasserdampf-Luft-Gemisch erreichte Mehltemperatur beträgt 79 °C; sie wurde aus der erzielten Myrosinase-Restaktivität unter Zugrundelegung der oben berechneten Reaktionsparameter ( $k = 0,08 \text{ 1/s}$ ) berechnet.

Die ermittelten Denaturierungsraten wurden nunmehr mit Werten aus der Denaturierung wiedergelöster Rapsproteinisolate verglichen. Bild 6-38 zeigt die Denaturierungsraten für Rapsproteine, erweitert um die Werte aus der oben dargestellten Dampfblanchierung, als Arrheniusdiagramm.

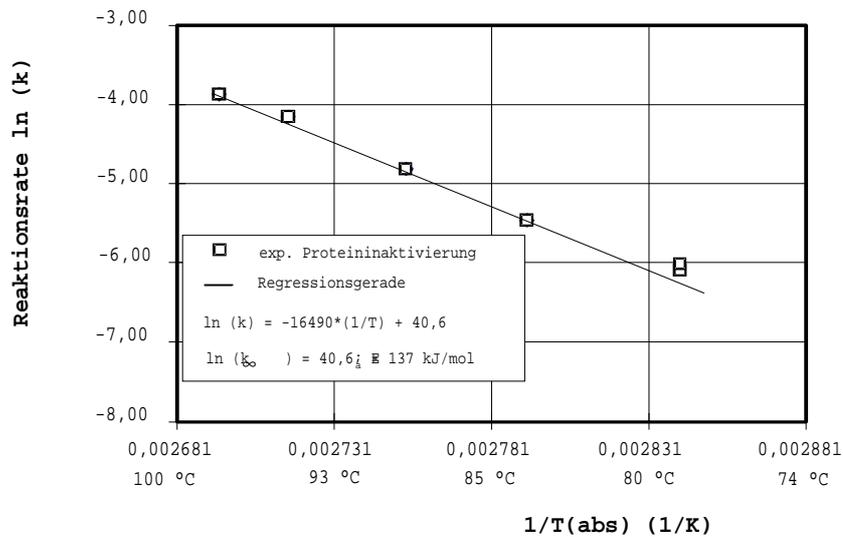


Bild 6-38: Arrheniusdarstellung der Denaturierungsraten von Rapsproteinen.

Nach Bild 6-38 kann die Denaturierungskinetik der globulären Proteine für isoliertes und wiedergelöstes Rapsprotein und für Proteine in Rapsmehl als 1. Ordnung-Reaktion beschrieben werden. Der Frequenzfaktor  $\ln k_\infty$  beträgt 40,7 [1/min] und die Aktivierungsenergie beträgt 137 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie der Speicherproteinendenaturierung ist somit etwas größer als die der Myrosinase-Inaktivierung. Es besteht also die Möglichkeit, durch die Wahl eines geeigneten Temperaturbereichs und durch Minimierung der Blanchierzeit die Inaktivierung der Myrosinase zu erreichen und dabei die Speicherproteinlöslichkeit weitgehend zu erhalten. Gleichung 6.14 beschreibt dazu die Linien gleicher Inaktivierungseffekte als Funktion der Temperatur-Zeit-Belastung.

$$\ln\left(\frac{A(t)}{A(t=0)}\right) = t \cdot k_\infty \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (6.14)$$

Für die Myrosinase wurde kommerziell eine Restaktivität < 0,1 % festgelegt. Bild 6-39 zeigt die dem entsprechende Linie für die Myrosinase-Restaktivität (0,009) und drei Linien gleicher Proteinendenaturierung mit den korrespondierenden PDI-Werten von 0,4 bis 0,45; die eingetragenen PDI-Linien entsprechen einem Löslichkeitserhalt von 74 bis 83 %.

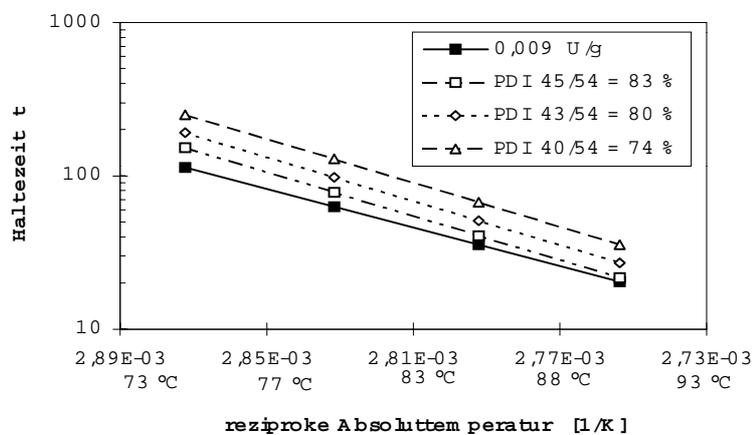


Bild 6-39: Linien gleicher Denaturierungseffekte für Speicherproteine und Myrosinase.

Für Blanchierzeiten zwischen ca. 20 und 300 s konnte die Myrosinase im erforderlichen Umfang inaktiviert und die Löslichkeit der Speicherproteine weitgehend erhalten werden. Innerhalb dieses Intervalls bestehen Optimierungsmöglichkeiten: Wenn beispielsweise bei 77 °C eine Blanchierzeit von 100 s eingehalten wird ist die Myrosinase zu 99,9 % inaktiviert und der PDI sinkt von 54 % auf lediglich 45 %. Im Vergleich dazu bewirkt eine Blanchierbehandlung von 90 °C/20 s die gleiche Inaktivierung, reduziert aber den PDI-Wert auf unter 40 %.

### 6.5.3 Einsatz von Hydrolasen zur Steigerung der Ölausbeute

In diesem Kapitel wurden angewandte Untersuchungen zur enzymatischen Hydrolyse von Rapszellwänden. Ziel der Untersuchung war die Durchführung von enzymatischen Hydrolysen an isolierten Rapszellwänden. Die Rapszellwände wurden als authentisches Material aus vollfetter Saat mit den in dieser Arbeit entwickelten Verfahren der Verdrängungsextraktion gewonnen. Es sollten für den Einsatz der Enzyme die günstigsten Reaktionsbedingungen (Temperaturen) gefunden werden.

Rapssaat enthält im Vergleich zu anderen Ölsaaten große Anteile an löslichen und unlöslichen Ballaststoffen. Sie bestehen im wesentlichen aus Cellulose, Hemicellulose und Pektinen. Hemicellulose und Pektine aus Raps bestehen im Verhältnis 2:1 bzw. 13:1 aus Arabinose und Xylose (Theander 1977). Diese Stoffe bilden die Zellhüllen, welche den Hauptwiderstand für die wässrige Extraktion erzeugen. Durch gezielte enzymatische Zellwandhydrolyse kann die Extraktionsausbeute wie am Beispiel der Olivenölgewinnung gezeigt wurde [Röhm 1990] gesteigert werden.

Ca. 5 % der bei der Extraktion von Rapsmehl eingesetzten Saatmasse konnte als Zellwand isoliert werden. Tabelle 6-16 gibt die Zusammensetzung der isolierten Zellwandfraktionen wieder.

Tabelle 6-16: Zusammensetzung isolierter Rapszellwände.

Siebfraktion (µm)	Trocken- substanz [%]	NFE <sup>1)</sup> [% in TM]	Rohfaser [% in TM]	Fett <sup>2)</sup> [% in TM]	Proteine (Nx6,25) [% in TM]
20	8,2	61,9	25,8	9,3	3,0
63	7,0	68,6	24,2	4,7	2,5
100	4,4	45,3	34,4	14,0	6,3

1) NFE = Stickstofffreie Extraktstoffe aus Differenzrechnung

2) nach Säureaufschluss

Die Siebfraktionen 20 bis 100 µm wiesen kleine Öl- und Proteinanteile auf. In der 100 µm-Fraktion waren hierfür vor allem die noch intakten Zellen verantwortlich.

Zur Auswahl geeigneter, handelsüblicher Enzyme (Hydrolasen) wurde die isolierte Zellwandfraktion des 20 µm-Siebückstands als Testsubstrat verwendet. Zur standardisierten Erfassung unterschiedlicher Aktivitäten in den Präparaten wurden die Proteineinwaagen der Enzyme auf den adäquaten Teil des Enzyms SP-311 bezogen. Die Substrateinwaage betrug 1 % Zellwandmaterial. Die Substratumsätze wurden durch die Bestimmung des osmotischen Druckanstiegs bestimmt. Untersucht wurden ein Mischenzym (SP-311) und die vier Enzympräparate Pektinex SPL, Cellulase R 10, Rohament PC und Macerozym mit definierten Cellulase-, Hemicellulase- bzw. Pektinaseaktivitäten.

SP-311 ist ein Mischenzym mit mehr als 15 Polysaccharidasen und nicht näher bekannten Nebenaktivitäten, welches in der Literatur zur enzymatischen Entölung von Raps beschrieben wird. Daten zu den verwendeten Enzymen sind im Kap. 4 aufgeführt. Tabelle 6-17 gibt das Ergebnis als spezifische Substrataktivität der Enzyme an.

Die Enzyme Pektinex Ultra SPL, Rohament PC und Macerozym eignet sich prinzipiell aufgrund ihrer Pektinase-, Pektinesterase- und Pektinlyaseaktivitäten für die Mazerierung von Fruchtfleischgeweben. Der Vergleich der Hauptaktivität dieser Enzympräparate zeigt, dass es sich bei Pektinex SPL um ein Pektinasepräparat mit 26.000 PGU/g handelte. Die PGU-Aktivitäten der beiden anderen Enzympräparate lagen um eine Zehnerpotenz niedriger. Rohament PC und Macerozym verfügten in geringem Umfang über Cellulase und Hemicellulaseaktivitäten.

Tabelle 6-17: Spezifische Aktivität [U/ml] der untersuchten Enzympräparate auf isolierten Rapszellwänden (40 °C, Enzymkonzentration 1 %).

Enzym	spez. Aktivität
SP-311	600
Cellulase R10	1100
Pektinex SPL	620
Rohament PC	130
Macerozym	230

SP-311 und Cellulase R10 unterschieden sich insbesondere in der Hemicellulaseaktivität (HC) von den mazerierend wirkenden Enzympräparaten. Cellulase R10 verfügte über die fünffache HC-Aktivität im Vergleich zu SP 311.

Bild 6-40 zeigte am Beispiel der Hydrolyse mit SP-311 den Anstieg des osmotischen Druckes über der Zeit. Zwischen 1 und 4 % Enzymanteil bezogen auf die Zellwandmenge bestand eine Enzymlimitierung, da mit steigender Enzymmenge ein entsprechender Druckanstieg analysiert worden war. Oberhalb 4 % Enzymanteil lag für kleine Hydrolysezeiten eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich des Enzym- und Substratkonzentrationseinflusses vor (gezeigt für 8 % Enzymkonzentration); für mittlere Reaktionszeiten stellte sich eine Substratlimitierung ein. In den Bildern 6-42, bis 6-44 sind Fotos teilhydrolysierter Rapszellwandisolate gezeigt.

Die spezifische Substrataktivität von SP-311 betrug nach Bild 6-40 600 U/ml Enzymlösung. Das ergab eine Aktivität von 3530 U/g Enzymproteineinwaage. Die spezifische Substrataktivität lag bei gekochten, isolierten Rapszellwänden mit 1800 U/ml um den Faktor 3 höher. Mikroskopaufnahmen zeigten nach dem Kochen deutliche Strukturveränderungen an.

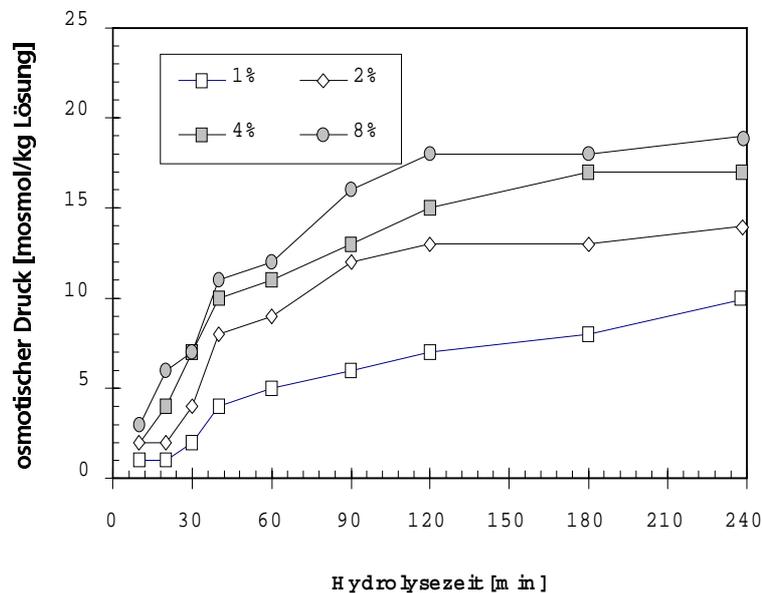


Bild 6-40: Osmolarität der Lösung als Funktion der Hydrolysezeit bei variiertem Enzymzugabe (40 °C, Substrat: Zellwandisolat 20 µm-Siebrückstand).

Die maximale Mazerierung von Rapszellwänden wurde mit SP-311 nach 22 Stunden erreicht. Der Hydrolysegrad für den 100 µm-Siebrückstand betrug 75 %, für den 62 µm-Siebrückstand 94 % und für die 20 µm-Fraktion 88 %. Die HPLC-Analyse der abgespaltenen Zucker gab Hinweise über die Polysaccharide, die von den Enzymen hydrolysiert wurden (vgl. Anhang). SP 311 setzte Arabinose im Vergleich zur Summe aus Xylose und Galactose im Verhältnis 2,2:1 frei. Das deutete auf das

bevorzugte Aufspalten von Raps-Hemicellulosen hin. Die Hydrolysatzusammensetzung für Cellulase R10 sprach für eine große Raps-Pektinaseaktivität, da eine ähnlich große Menge an Arabinose, jedoch nur geringe Mengen an Xylose und Galactose nachgewiesen worden waren. Pektin SPL setzt wie Cellulase R10 eine ähnlich große Menge an Arabinose und Glykose frei. Bild 6-41 zeigt die Aktivität der fünf untersuchten Enzympräparate auf native Rapszellwände für die Temperaturen 30 °C, 40 °C und 50 °C bei 1 % Substratkonzentration und einem Enzym-Substrat-Konzentrationsverhältnis von 1 %.

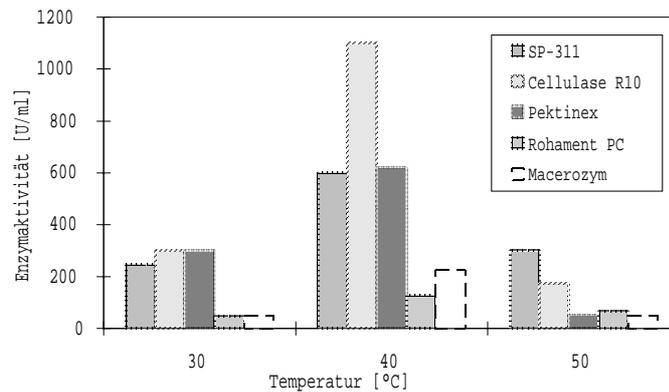


Bild 6-41: Aktivität handelsüblicher Enzyme gegenüber Rapszellwandisolate als Funktion der Temperatur (Enzymkonzentration 1 %).

Ausgehend von 30 °C führte die Temperatursteigerung auf 40 °C bei drei Präparaten etwa zur Verdoppelung der Aktivität. Beim Enzympräparat Cellulase R10 und beim Präparat Macerozym stieg die Aktivität um den Faktor 3 bis 3,5 an. Die weitere Temperaturerhöhung auf 50 °C führte gegenüber 40 °C zur deutlichen Reduzierung der Enzymaktivität. Keines der untersuchten Präparate erreichte bei 40 °C eine ähnlich hohe Aktivität wie Cellulase R10. Bei Cellulase R10 und Pektin SPL wurde die abnehmende Aktivität bei 50 °C im Vergleich zu 40 °C am deutlichsten. Das spricht wie die Ergebnisse der HPLC-Analyse für einen großen Anteil an Pektinaseaktivität. Pektinasen sind thermolabiler als Hemicellulasen. Da Rapszellwände "quasi als Fugenmasse" Hemicellulose enthalten und bei deren Hydrolyse instabil werden, ist aufgrund der hohen Wirkung das Enzym SP 311 zu bevorzugen.

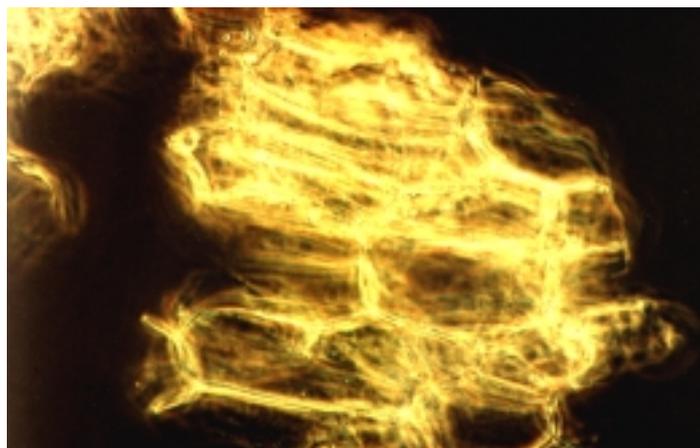


Bild 6-42: Aufnahme von isolierten Zellwänden von Kotyledonen aus B.napus Lirabon Vergrößerung x 500, Maßstab: 2 mm = 1 µm.

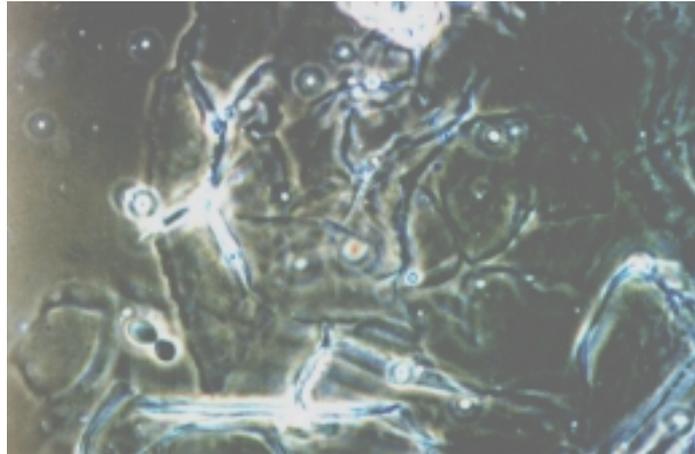


Bild 6-43: Aufnahme von enzymatisch hydrolysierten Zellwänden (SPS 311, ohne Kochen)  
Vergrößerung x 1000.

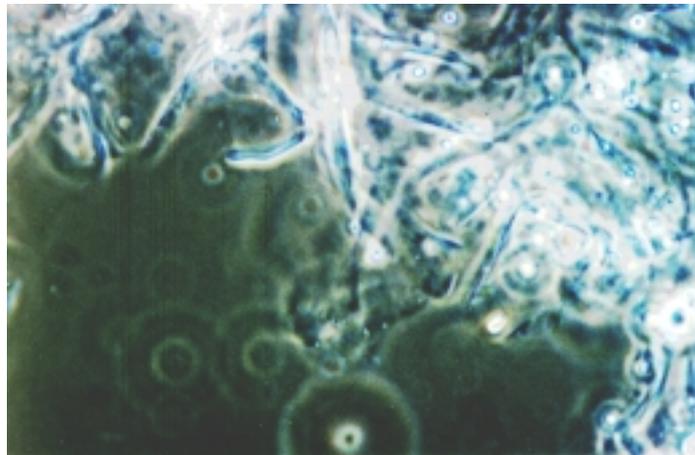


Bild 6-44: Aufnahme von enzymatisch hydrolysierten Zellwänden (SPS 311, mit Kochen)  
Vergrößerung x 1000.

Bild 6-42 zeigt das Substrat für die Untersuchungen zum enzymatischen Abbau. Bild 6-43 und Bild 6-44 stellen den Einfluss der thermischen Konditionierung auf den enzymatischen Abbau von Rapszellwandisolaten durch das Enzym SP-311 dar. Die hellen Lichtpunkte stellen Öltröpfchen dar, die noch in der Faser gebunden sind.

Bild 6-43 zeigt, dass die Enzyme die nativen, thermisch unbelasteten Zellwände nur von den spitzen Enden her hydrolysiert wurden. Der Zellverbund der Zellen wurde nur teilweise aufgelöst. Bild 6-44, zeigt dass die gekochten Zellwände und mit Enzym SP-311 behandelten weitgehend mazeriert worden sind. Die ursprüngliche Zellstruktur ist nur in Fragmenten erkennbar. Durch das Kochen wurden die Zellwände für die Hydrolasen leichter zugänglich. Eine Verbesserung der Ölausbeute wurde dadurch erreicht, dass die Grenzflächen an denen die freien Öltröpfchen binden durch die Hydrolyse aufgelöst wurden. Da das Kochen zur Denaturierung der Proteine führt wurde der Teil der Untersuchungen nicht weitergeführt.

## 7 Simulationsrechnung und Prozessoptimierung

### 7.1 Massenbilanz der simultanen Öl- und Proteingewinnung

Die simultane Öl- und Proteingewinnung wird nachstehend in Form eines Massenflussschemas dargestellt (Bild 7-1). Die Eingangs- und Ausgangsmassenströme der einzelnen Prozessschritte werden über Bilanzknoten (I bis VIII) verknüpft.

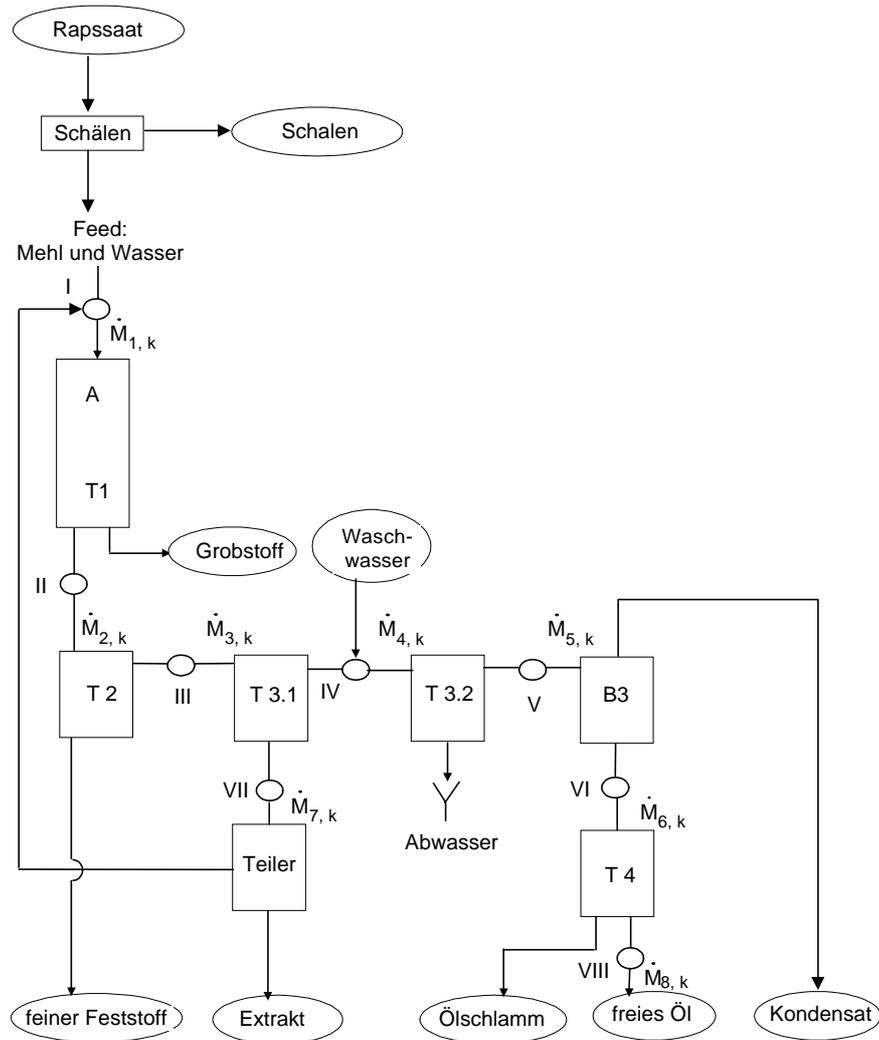


Bild 7-1: Massenflussschema zur simultanen Öl- und Proteingewinnung

Der Bilanzknoten I bildet die Mischung aus Wasser und Mehl aus den geschälten Rapskörnern sowie aus dem Prozess rückgeführter Fraktionen (z.B. Extrakt, Grobstoff) ab. Die Hilfsstoffe (Säure, Lauge, Enzyme) wurden in der Massenbilanz vernachlässigt.

Der Zufuhrstrom  $\dot{M}_{1,k}$  wird im Teilprozess A einem mechanischen Zellaufschluss unterzogen. Den Teilschritt A verlassen zwei Stoffströme, nämlich das nass zerkleinerte Mehl aus den geschälten Rapskörnern (Hauptstrom  $\dot{M}_{2,k}$ ) und die groben Partikel, die im wesentlichen aus Restschalen bestehen (Grobstoff). Das nass zerkleinerte Mehl wird im Trennprozess T2 in das Raffinat (feiner Feststoffbrei) und den Extrakt  $\dot{M}_{3,k}$  getrennt; der Extrakt wird im Trennprozess T3.1 in die wässrige Phase und die O/W-Emulsion separiert. Ein Teilstrom der wässrigen Phase wird an den

Verfahrensbeginn (Bilanzknoten I) zurückgeführt werden. Das Zurückführen der feinen Feststofffraktion in den Aufschluss ist eine denkbare Verfahrensvariante. Sie wurde berücksichtigt, indem Teilschritt A/T1 mit den Varianten einmaliger und mehrmaliger Aufschlussprozess (HDH) bzw. die Dauer des Aufschlussprozesses (UT) bei der Ermittlung des Massenflusses untersucht wurde. Die O/W-Emulsion und eventuell notwendiges Waschwasser (Zufuhrstrom  $M_{4,k}$ ) werden im Trennschritt T3.2 in die gewaschene O/W-Emulsion und Abwasser separiert. Im Abwasser befinden sich die wasserlöslichen Bestandteile der O/W-Emulsion. Die gewaschene O/W-Emulsion wird thermisch konzentriert. Dabei bricht die Emulsion. Die entstehende W/O-Emulsion ist wasserarm und wird in T4 in Ölschlamm und freies Öl separiert. Für das Gesamtverfahren wurde die Massenbilanz für Öl, ölfreie Trockenmasse, Wasser und Protein numerisch ermittelt.

### 7.1.1 Hochdruckaufschluss

#### 7.1.1.1 Berechnungsergebnisse

Die Ermittlung der Massenströme erfolgte zunächst für den Zellaufschluss mittels HDH, wobei die thermische Konditionierung, der mechanische Aufschluss, der Extraktionsprozess und die Gewinnung der freien Ölphase aus dem Extrakt auf der Grundlage von experimentellen Daten betrachtet wurden. Tabelle 7-1 dokumentiert die entsprechenden Versuchsparemeter. Die Berechnung der Massenströme erfolgte unter Anpassung der Trennfaktoren an die tatsächlichen Versuchsergebnisse, so dass die berechneten Ausbeuten den experimentellen Ausbeuten entsprechen.

Tabelle 7-1: Verfahren mit Hochdruckhomogenisator: Verfahrensschaltung und Prozessparameter.

	HDH 1	HDH 2	HDH 3
Thermische Konditionierung	2 min, 77 °C	10 min, 90 °C	10 min, 90 °C
Hochdruckaufschluss	150 bar Zellaufschlussgrad 92 %	150 bar Zellaufschlussgrad 92 %	200 bar Zellaufschlussgrad 96 %
Stufenzahl der Extraktion	einstufig	einstufig	vierstufig
L/S (Wasser/Raps- mehl)	4/1	4/1	4/1
pH-Wert	6	6	4
Temperatur	50 °C	50 °C	17 °C
Rückführung von Extrakt	nein	nein	nein
Grobstoffsiebung T 1	nein	nein	nein
(O/W)-Trennung T 3.1	pH 7, 50 °C	pH 7, 50 °C	pH 4, 20 °C
(O/W) Waschen T 3.2	ja	ja	nein

In den Bildern 7-2, 7-3 und 7-4 werden die Massenströme "ölfreie Trockenmasse", "Öl" und "Wasser" in Sankey-Diagrammen als Kilogramm bezogen auf 1 Tonne Raps pro Stunde dargestellt.

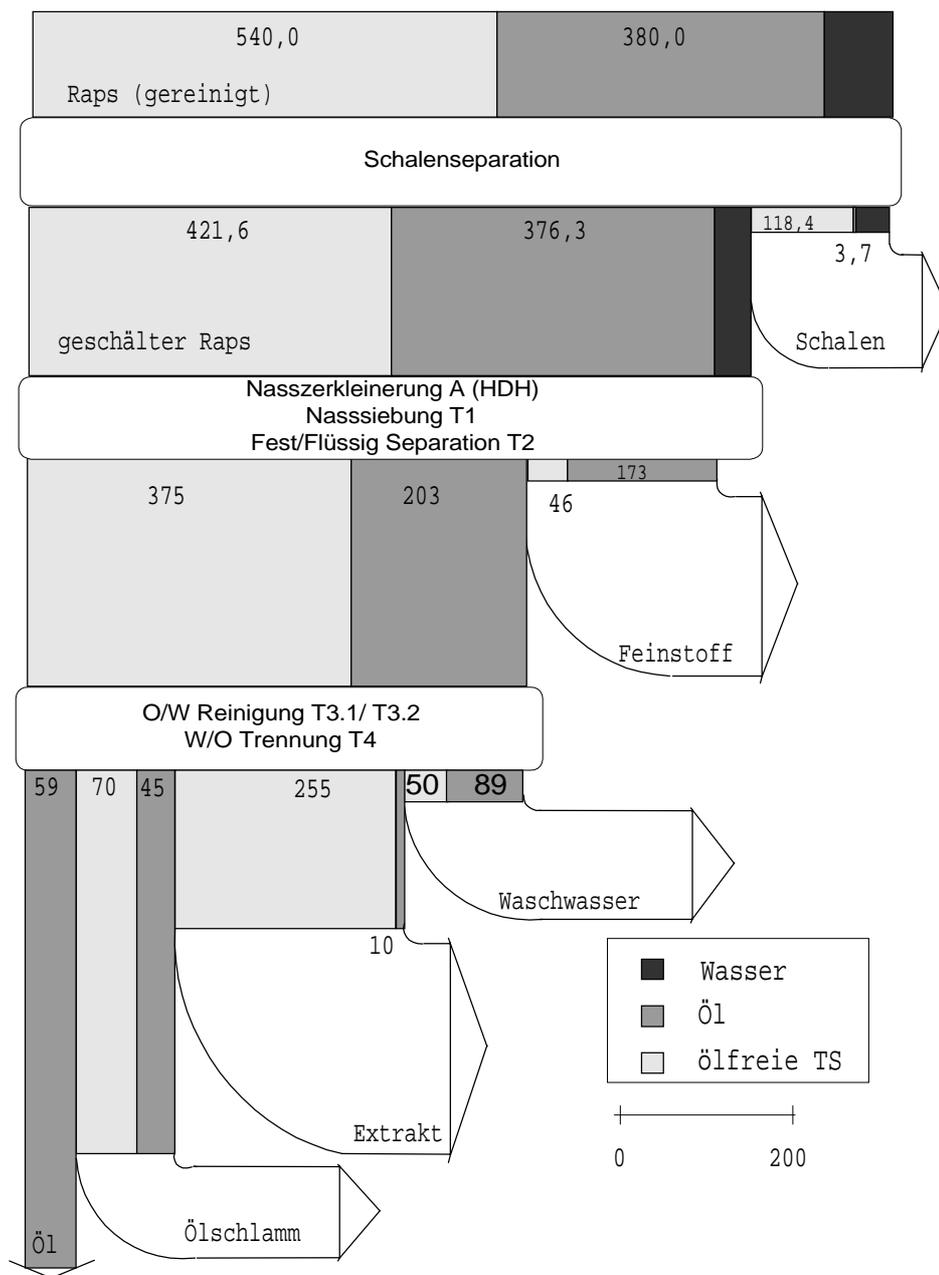


Bild 7-2: Sankey-Diagramm für den HDH 1-Prozess [kg/t Raps].

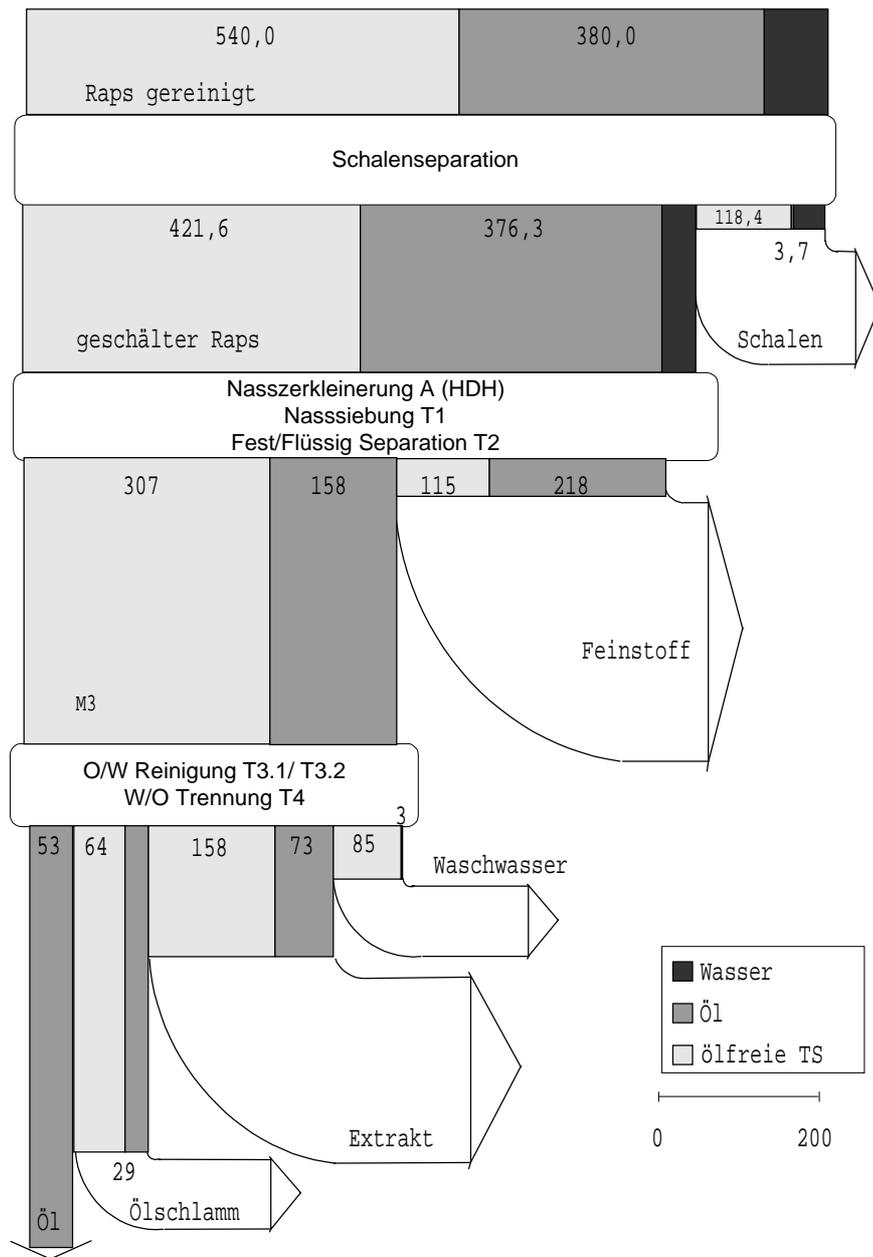


Bild 7-3: Sankey-Diagramm für den HDH 2-Prozess [kg/t Raps].

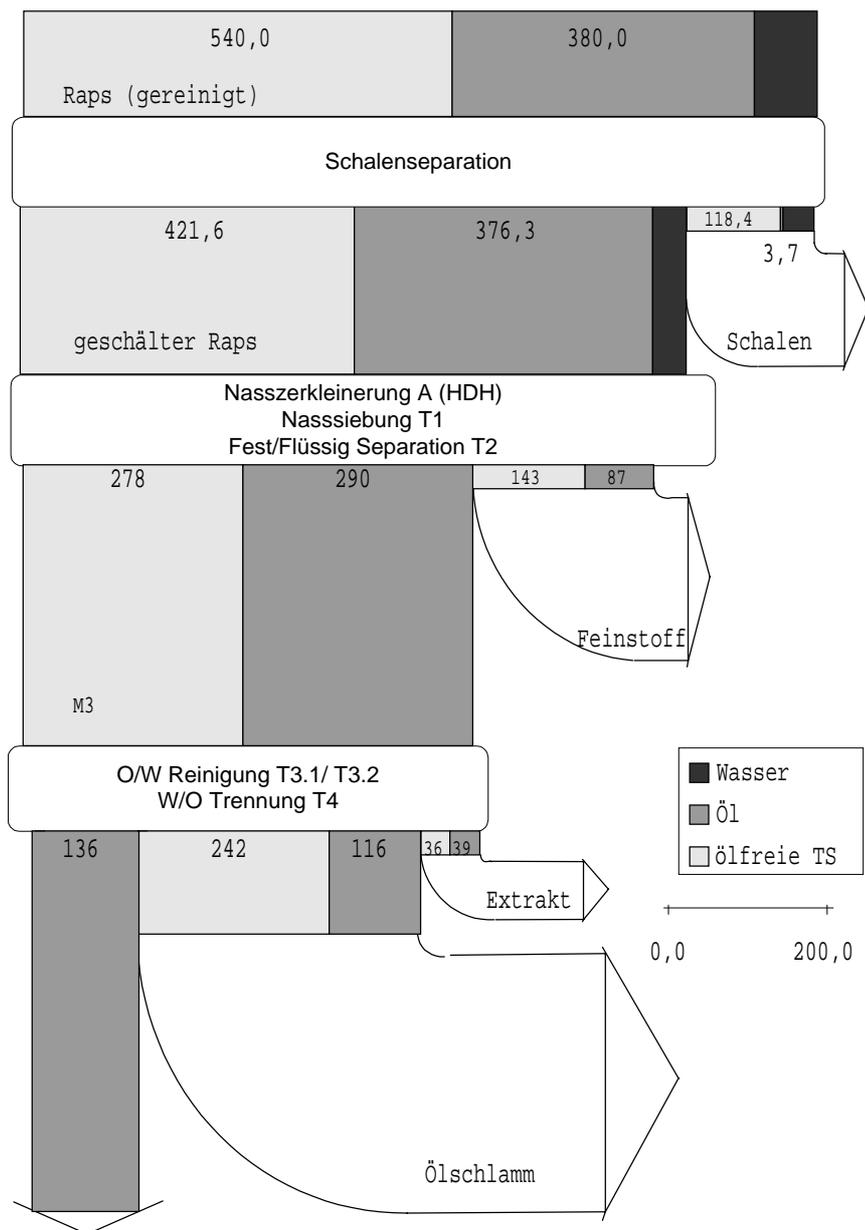


Bild 7-4: Sankey-Diagramm für den HDH 3-Prozess [kg/t Raps].

### 7.1.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Verfahren HDH 1 wurden die Speicherproteine bei 77 °C, 2 min thermisch schonend behandelt. Die Verfahren HDH 2 und 3 nahmen die thermische Denaturierung der Proteine in Kauf, um die Extrahierbarkeit des Öls zu steigern.

Bei HDH 1 und 2 lagen nach Aufschluss geöffnet nur 92 % der Zellen und bei HDH 3 wurden aufgrund des höheren Homogenisierdrucks 96 % der Zellen aufgeschlossen. Die mittleren Partikelgrößen betragen 40 bis 45 µm.

Bedingt durch die Hochdruckhomogenisierung trat eine Separation von intakten Zellen (T1) praktisch nicht auf; entsprechende Ölverluste wurden deshalb vermieden.

Die Separation T2 stellt die erste Hürde für eine hohe Ölausbeute dar: In T2 wurden die feinen Sedimentanteile (feiner Feststoff) mittels Tellerzentrifuge abgetrennt. Der Feinstoff enthielt bei HDH 1 und HDH 2 46 % (173 kg/t) bzw. 57 % (218 kg/t) des Öls. Die ablaufende Klarphase (Zentrat) enthielt das Öl, welches frei von unlöslichen Feststoffen war. Da nur eine Feststoffphase separiert wurde, spielen Ölverluste aufgrund kleiner Partikel (< Grenzdurchmesser) keine Rolle. Das Extrakt aus HDH 1 enthielt 53,9 % (203 kg/t) und das aus HDH 2 nur 42,0 % (159 kg/t) Öl.

Die größeren Ölverluste bei HDH 2 konnten durch die thermische Denaturierung der Proteine erklärt werden. Thermisch denaturierte Proteine liegen als hydrophobe, unlösliche Moleküle vor und können somit besser Öl binden. Auch stieg durch die thermische Konditionierung der Massenanteil an ölfreier TS im Feinstoff, da ein großer Anteil der Proteine unlöslich wurde. Der Feinstoff aus dem HDH-Aufschluss fiel als Brei an, in dem ein Ölgehalt von 49 bis 52 % (TS) vorhanden war.

Die vierfache Extraktion des Feinstoffes in HDH 3 verbessert die Ölausbeute auf 77 %. Der Restölanteil im feinen Feststoff sank durch das Waschen von 52 % auf 38 %.

Die folgende Tabelle 7-2 charakterisiert den Stoffstrom M3, der als Extrakt weiter verarbeitet wurde. Zur Gewinnung der freien Ölphase musste das Öl im Extrakt konzentriert und durch Koaleszenz und Separation gewonnen werden.

Tabelle 7-2: Stoffdaten für das Extrakt (pro Tonne Raps).

Stoff-Nr. M3	Massenstrom [kg/h]	Öl [kg/h]	ölfreie TS [kg/h]	Wasser [kg/h]	Protein [kg/h]	Proteinausbeute [%]
HDH 1	2858	203	375	2279	141	80,0
HDH 2	2938	158	207	2473	100	56,8
HDH 3	3426	290	278	2858	142	80,4

Das Extrakt enthielt 16 bis 20 % Trockenmasse. Der Ölanteil im Extrakt ist z.T. geringer als im Raps, wenn als Bezugsgröße die Trockenmasse gewählt wird. Nur im Fall der thermischen Denaturierung der Proteine (HDH 2) war der Ölgehalt in der TS mit 52 % größer als im Rohstoff.

Die Separation der Ölphase aus dem Extrakt stellt sich als zweite große Hürde dar. Die Ausbeute an freiem Öl war im Fall HDH 3 mit 36 % für alle untersuchten Fälle des Hochdruckaufschlussverfahrens am größten. Obwohl der mehrstufige Prozess bei saurem pH-Wert durchgeführt wurde und auf die Reinigung der Ölphase verzichtet wurde, konnten nur 136 kg Öl aus einer Zufuhr von 290 kg Öl als freies Öl separiert werden. Der überwiegende Teil des extrahierten Öls ging aufgrund der großen Ölbindekapazität der Proteine in die Schlammphase, die 75 % der Ölverluste repräsentierten. Der restliche Teil der Ölverluste (25 %) trat im Extrakt auf, da die Partikeldurchmesser der Oleosome kleiner waren als der Grenzdurchmesser bei der Ölseparation. Dieses Öl konnte deshalb mittels Tellerseparator nicht gewonnen werden. Das Reinigen der O/W-Emulsion durch Auswaschen der löslichen Proteine führte beim HDH-Verfahren zu Ölverlusten.

## 7.1.2 Rotor-Stator-Aufschluss

### 7.1.2.1 Berechnungsergebnisse

Für den Zellaufschluss mittels Rotor-Stator-System (UT) erfolgte die Ermittlung der Massenströme ebenfalls Grundlage von experimentellen Daten. Dabei wurde eine thermische Konditionierung, die Extraktion und die Gewinnung der freien Ölphase aus dem Extrakt berücksichtigt. In den Bildern 7-5 und 7-6 werden für geschälte Saat die Massenströme "ölfreie Trockenmasse", "Öl" und "Wasser" in Sankey-Diagrammen dargestellt. In Tabelle 7-3 sind die der Berechnung zugrundegelegten Versuchsparameter angegeben.

Tabelle 7-3: Verfahren mit Rotor-Stator-System (UT): Verfahrensschaltung und Prozessparameter.

	UT 1	UT 2
Thermische Konditionierung	Keine	2 min, 90 °C
Aufschlussbedingungen	20 min, 8000 rpm Zellaufschlussgrad 87 %	3 mal, 20 min, 1350 rpm Zellaufschlussgrad 95 %
L/S (Wasser/Rapsmehl)	4/1	4/1
pH-Wert	8	8
Temperatur	20 °C	20 °C
Rückführung von Extrakt	nein	ja
Grobstoffsiebung T 1	Ja	ja
(O/W)-Trennung T 3.1	PH 8, $\rho=1050$ g/l	pH 8, $\rho=1050$ g/l
(O/W) Waschen T 3.2	ja	ja

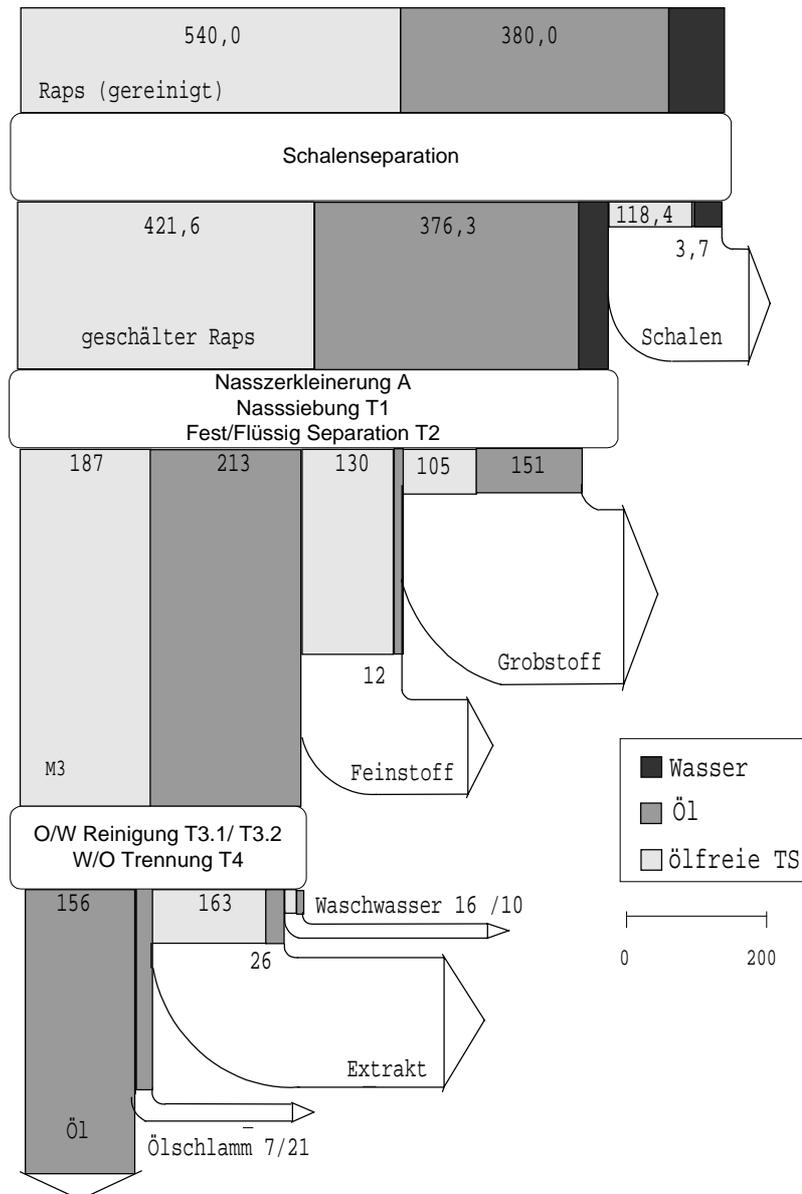


Bild 7-5: Sankey-Diagramm für den UT 1-Prozess [kg/t Raps].

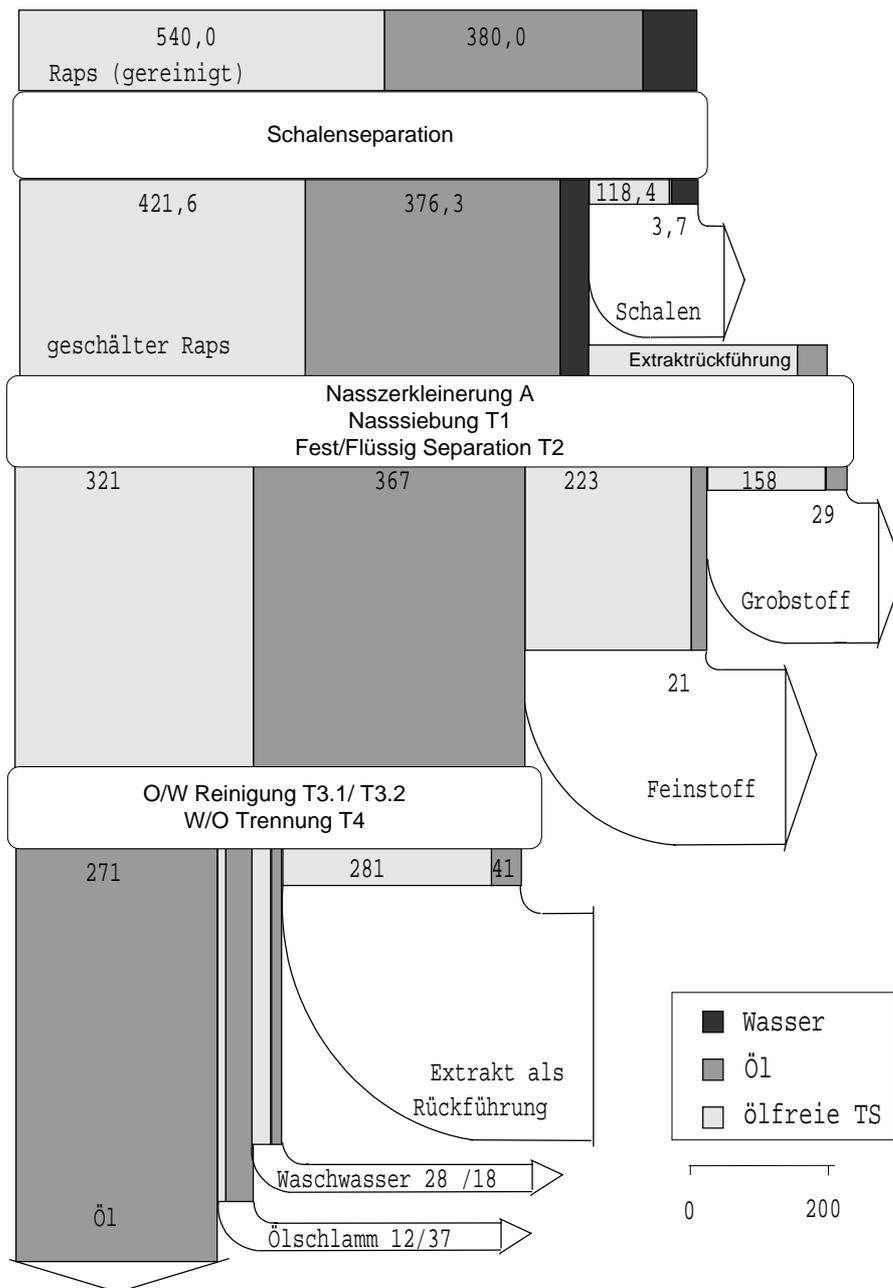


Bild 7-6: Sankey-Diagramm für den UT 2-Prozess [kg/t Raps].

### 7.1.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Im Verfahren UT 1 erfolgte keine Wärmebehandlung für das Rapsmehl; die Speicherproteine verbleiben vollständig im nativen Zustand. Im Verfahren UT 2 wurde zur Inaktivierung der Myrosinase bei 90 °C eine Haltezeit von 2 min angesetzt. Dabei wurde ein Teil der Speicherproteine denaturiert. Der Zellaufschlussgrad betrug für den einfachen Aufschluss bei UT 1 87 %. Das dreifach nasszerkleinerte Mehl aus geschälten Rapskörnern verfügte über einen Zellaufschlussgrad von 95 %. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug bei UT 1 ca. 60 µm und bei UT 2 ca. 30 µm.

Unter den Bedingungen von UT 1 (einfacher Aufschluss) betrug der Restölgehalt im Grobstoff ca. 41 %; der Wert entspricht etwa der ursprünglichen Ölkonzentration und bestätigte die geringe Aufschlusswirkung der einfachen UT-Behandlung. Das dreimalige Aufschließen bei UT 2 reduzierte den Massenstrom "Grobstoff größer 40 µm" von 30 % auf 22 % der Rapszufuhr. Der Grobstoff aus Separation T1 bindete in diesem Fall nur knapp 8 % des Öls. Der Restölgehalt in dieser Fraktion betrug ca. 15 %. Im Separationsschritt T2 wurden, wie bei dem HDH, feine Feststoffe abgetrennt. Der dabei abgeschiedene feine Feststoff bindete im Fall UT 1 und UT 2 nur 3 % (12 kg/t) bzw. 5 % (21 kg/t) des Öls. Die Fraktion stellte bei UT 1 17 % der eingesetzten Rapsmasse mit einem Restölgehalt von 8,5 %, bei UT 2 sind dies 29 % der Rapsmasse mit nahezu dem gleichen Restölgehalt (8,6 %). Die Ölausbeute mit dem Extrakt betrug für UT 1 56,6 % (213 kg/t) und für UT 2 sogar 88 % (367 kg/t) des Öls der zugeführten Rapskörner.

Die hohe Ölausbeute bei UT 2 ist positiv zu bewerten. Obwohl die thermische Konditionierung denaturiertes Protein erzeugte, konnte die hydrophobe Wechselwirkung mit Proteinen vermieden werden. Somit stellt der UT-Aufschluss einen schonenden Aufschluss für das Produkt dar. Die sequentielle Verfahrensweise, bestehend aus Aufschluss und Nasssiebung, verhinderte, dass sich freie Öltropfen an Proteine "anlagern" konnten. Das UT-Verfahren erzeugt keinen ölreichen feinen Feststoff, wie er im HDH-Aufschluss beobachtet wurde. Zur Gewinnung der freien Ölphase musste das Öl im Extrakt konzentriert und durch Koaleszenz bzw. Phaseninversion und Separation gewonnen werden.

Tabelle 7-4: Stoffdaten für das Extrakt (pro Kilogramm Rapskörner)

Stoff-Nr. M3	Massenstrom [g]	Öl [g]	ölfreie TS [g]	Wasser [g]	Protein [g]	Proteinausbeute [%]
UT 1	2193	213	187	1793	n.b.	n.b.
UT 2	3620	367	321	2932	n.b.	n.b.

Das Extrakt enthielt 19 bis 20 % Trockenmasse. Der Ölanteil im Extrakt lag mit 53 % in beiden Fällen oberhalb des Ölgehalts der Raps-TS. Die Separation der Ölphase aus dem Extrakt stellt sich auch im UT-Verfahren als Hindernis für eine hohe Ölausbeute dar. Die Ölverluste traten bei der mechanischen Separation T3.2 als Emulsion im Waschwasser und beim Invertieren im Ölschlamm auf. Im Fall UT 2 gehen 14,6 % des Rapsöls bezogen auf die Zufuhr von Raps über diese beiden Wege verloren. Der Ölverlust im Waschwasser (4,7 %) resultierte aus dem Anteil feinstdisperser Öltröpfchen, die beim Waschen der O/W-Emulsion wegen des pH-Wertes (pH 8) und trotz der eingestellten erhöhten Dichte der wässrigen Phase (1050 g/l) auftraten. Die Ölverluste im Schlamm (9,9 %) sind ein Resultat der hohen Ölbindefähigkeit von Oleosin und Phospholipiden, die als Protein-Phospholipid-Membran die Oleosome umschlossen. Die Ölbindefähigkeit des Ölschlammes betrug 3 g Öl/g ölfreie TS. Die Ölbindefähigkeit des Ölschlammes und die Masse an Ölschlamm bewirkten einen großen Teil des Ölausbeuteverlusts der wässrigen Verdrängungsextraktion. Etwa 75 % der beobachteten Ölausbeuteverluste treten beim Ölschlamm auf. Der kleinere Teil, 25 %, trat im Extrakt auf, da die Partikeldurchmesser der Oleosome kleiner als die Grenzdurchmesser des Trennverfahrens und somit nicht gewinnbar waren.

## 7.2 Darstellung der Produkte

Diese Arbeit hatte die Entwicklung eines neuen, frei von organischen Lösemitteln arbeitenden Verfahrens zur Öl- und Proteingewinnung aus Rapssaat zum Ziel. Pro Tonne Raps stehen 920 kg TS zur Verfügung. Bei der simultanen Extraktion von Öl und Protein nach dem UT-Verfahren konnten pro Tonne Rapskörner gereinigt:

270,9 kg TS Öl (72 % Ölausbeute),

432,0 kg TS proteinhaltiges Rapsmehl (feiner Feststoff und Feinstoff)

122,1 kg TS Schalen (Grobstoff),

45,6 kg TS proteinreiche gelöste "Melasse" (Waschwasser)

49,4 kg TS Ölschlamm

gewonnen werden. Bild 7-7 zeigt die Produkte aus dem UT-Verfahren.

Pressverfahren, die als Vergleichsstandard herangezogen wurden, gewinnen pro Tonne Rapssaat ca. 323 kg Öl (85 % Ölausbeute) und 657 kg Schilfer, wobei ein Restölanteil im Schilfer von 8 % erreichbar ist. Zusätzlich tritt bei der Kühlung der Schilfer ca. 20 kg/t Wasser aus. Der Schilfer enthält ca. 32 % Protein und kann als Futtermittel genutzt werden.

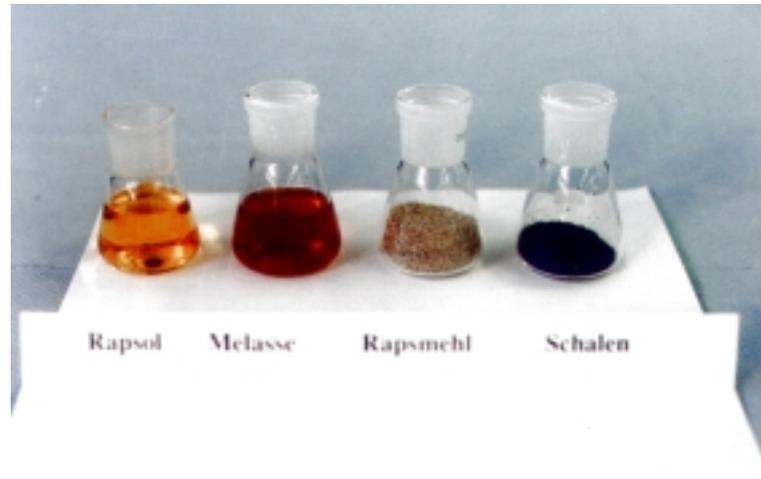


Bild 7-7: Darstellung der Produkte der simultanen Öl- und Proteingewinnung

Die Qualität des Öls wurde durch den Phosphorgehalt und durch die Säure- und Peroxidzahl bestimmt. Öl aus dem beschriebenen UT-Verfahren enthielt nur 30 ppm Phosphor. Die Säurezahl betrug 1,7 bis 1,9 mg KOH/g Öl. Die Peroxidzahl lag zwischen 1,6 und 2,8 meq/kg. Im Phosphorgehalt ist das hier beschriebene Öl dem Pressöl überlegen. Eine oxidative Verschlechterung der Ölqualität durch die wässrige Extraktion konnte zumindest anhand der Säure- und Peroxid-Zahl nicht festgestellt werden.

Der Grob- und Feinstoff fällt als feines Mehl an und enthielt ca. 11 % Restöl sowie ca. 30 bis 35 % Protein in TS. Eine Myrosinaseaktivität im Mehl ist ab einem 2-minütigen Dampfblanchieren nicht mehr nachzuweisen.

Zusätzlich fallen pro Tonne eingesetztem Raps ca. 50 kg Ölschlamm mit ca. 70 % Öl [TS] an, der dem Lecithin aus Rapsöl farblich sehr ähnlich war.

## 8 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur simultanen Extraktion von Öl und Protein aus Raps entwickelt, mit dessen Hilfe eine maximale Ölausbeute von rund 72 % erreicht werden kann.

Dieser Wert stellt einen deutlichen Fortschritt gegenüber bisher mit wässrigen Verfahren erreichten Extraktionsausbeuten dar (Embong 1980, Yehya 1981: 50 bis 60 %). Andererseits beträgt aber die Ölausbeute durch mechanisches Pressen der Rapskörnern ca. 85 %.

Was spricht also für das vorgestellte Verfahren?

Das Verfahrenskonzept bietet prinzipiell die Option der Proteinisolierung durch Lösen und Fällern der Proteine oder der Proteinkonzentrierung durch Abtrennen der Nichtprotein-TS. Die Proteingewinnung kann, im Gegensatz zur Gewinnung aus Rapsexpeller, aus schalenfreier Rapsaat erfolgen. Dies hat mehrere Konsequenzen für die Proteinqualität:

- eine extraktive Proteingewinnung aus Expeller setzt hohe Extraktions-pH-Werte > 8,5 voraus; dies führt in jedem Fall zu qualitativ minderwertigen, d.h. dunklen und schlecht wasserlöslichen Rapsproteinkonzentraten,
- die Gegenwart von Schalen bei der Extraktion (die für das Pressen technologisch unabdingbar ist) verstärkt den negativen Farbeindruck und liefert unerwünschte Inhaltsstoffe im Extrakt,
- die Myrosinase-Aktivität bewirkt nach dem Aufschluss der Rapszellen während des Pressvorgangs das Entstehen antinutriver Substanzen, insbesondere durch Hydrolyse von Glucosinolaten.

Alle diese Nachteile umgeht das vorgeschlagene Verfahren, allerdings um den Preis einer geringeren Ölausbeute. Die Rapsproteine liegen in drei verschiedenen Fraktionen vor (Mehl, Melasse und Lecithinphase), die Proteinaufteilung auf diese Fraktionen hängt von den Verfahrensparametern ab (hauptsächlich: mechanische Aufschlussbedingungen, Wärmeregime, pH-Regime). Unter geeigneten Bedingungen können bis zu 80 % des Rapsproteins aus den Kernen in die wässrige Extraktphase und damit in die Melasse- und Lecithinfraktion überführt werden. Das Mehl enthält in diesem Fall ca. 30 % Rohprotein und ist insofern als proteinhaltiges Faserpräparat einzustufen.

Die Gewinnung eines Rapsproteinkonzentrats hat aus der Melassephase zu erfolgen; eine Ultrafiltration wäre hier einer Fällung vorzuziehen, weil damit auch die sauer löslichen Proteinfractionen (Albumine und hochmolekulare Globuline (12S)) abgetrennt werden können.

Eine Auftrennung der Lecithinphase wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht erwogen, wohl aber die Minimierung des Proteininhalts in dieser Phase zur Steigerung der Protein-Gesamtausbeute aus der Extraktphase.

Dies wird dadurch erreicht, dass man die Erkenntnisse zur Mikrostrukturbildung und zu den Protein-Öl-Wechselwirkungen, die man durch den mechanischen Aufschluss, die Extraktionsbedingungen (pH, Temperatur, Saatvorbehandlung durch Blanchieren) und die Waschbedingungen (Salzkonzentration, pH) beeinflusst, in der Verfahrensentwicklung geeignet umsetzt.

In der folgenden Tabelle 8-1 wird der Einfluss der Leistungsdichte des mechanischen Aufschlussverfahrens auf die Produkttrennung zusammengefasst.

Tabelle 8-1: Wechselwirkungen zwischen Aufschlussart und Produktausbeute

Prozess	Mechanische Leistungsdichte groß ( $10^3$ bis $10^6$ W/kg) (HDH-Verfahren)	Mechanische Leistungsdichte klein ( $10^2$ bis $10^3$ W/kg) (UT-Verfahren)
Aufschluss der Mikrostruktur	schnelle, intensive Zerstörung, d.h. großer Aufschlussgrad bereits bei einer HDH-Passage	langsame, teilweise Zerstörung, d.h. Teilaufschluss pro Passage
Beeinflussung der Struktur im Zelleninnenraum	ja, freies Öl wird gebunden, insbesondere, wenn die Saat thermisch konditioniert wird	nein, es kann freies Öl austreten, auch wenn die Saat thermisch konditioniert wird
Feststoff-separation	Grobstoff: wenig; viel Feinstoff mit viel emulgiertem Öl	viel Grobstoff, deutlich weniger Öl im Feinstoff
Öl-Extrakt-Trennung	große Ölverluste bei pH 8 über die Lecithinphase; bei pH 4 große Ölverluste durch Ölbindung im Feinstoff der Mehlphase	große Ölausbeute, Proteinextraktion bei pH 8 möglich, geringe Aktivierung der Öl-Protein-Wechselwirkung, d.h. deutlich geringerer Ölverlust über die Lecithinphase

Die größte Ölausbeute wurde unter Einsatz des UT-Verfahrens bei niedrigen Leistungsdichten ( $100$  W/kg) und mehrfachem Aufschluss (Hintereinanderschalten mehrerer Aufschlusswerkzeuge) erreicht. Das UT-Verfahren ist leistungsfähig, wenn in der Konditionierung eine partielle Proteindenaturierung erreicht wird. In diesem Fall können Öl und Protein aus der Mikrostruktur des Rohstoffes gelöst und produktschonend separiert werden. Dies erfordert z.B. eine hydrothermische Behandlung bei  $90$  °C C/2 min; unter diesen Bedingungen erreicht man auch eine ausreichende Inaktivierung der Myrosinase.

Der HDH-Aufschluss erreicht eine schnelle und effektive Zerstörung der Mikrostrukturen. Allerdings treten bei den hohen Leistungsdichten von bis zu  $10^6$  W/kg verstärkt Wechselwirkungen zwischen Öl, Protein und Fasern auf. Eine Prozessführung zur Proteinisolierung ist nicht möglich. Native Proteine und Oleosome können im HDH-Verfahren nicht separiert werden. Sowohl am Löslichkeitsmaximum der nativen Proteine wie auch am Löslichkeitsminimum bilden sich stabile Oleosomen-Proteinkomplexe aus. Eine thermische Denaturierung der Proteine vor der HDH führt einerseits zwar zu einer Ölkoaleszenz in der Zellstruktur, die die Abtrennbarkeit der Ölphase begünstigt, andererseits aber zu Proteinverlusten über die Mehlphase.

Für die Erhöhung der simultanen Protein- und Ölgewinnung wären Rapskörner mit „großen inneren Strukturen“ von Vorteil. Zusätzlich sollten die Rapsproteine ein homogeneres Löslichkeitsprofil besitzen, da dann die funktionellen Eigenschaften der Proteinfraction optimal durch Wahl der Prozessbedingungen erhalten werden können. Auch die Suche nach alternativen Lösemitteln sollte fortgesetzt werden, wobei wiederum Quellverhalten und Wechselwirkungen mit Proteinstrukturen beachtet werden müssen.

## 9 Zusammenfassung

Für die Gewinnung von pflanzlichen Ölen werden ölhaltige Saaten in Press- und Extraktionsverfahren verarbeitet. Im aktuellen Wirtschaftszeitraum 1999/2000 wurden weltweit aus 300 Mio t Ölsaaten 105 Mio t Öle und 190 Mio t Schrote erzeugt. Die Sojabohne ist auf Basis der Erntemenge von 160 Mio t mit 18 % Öl und 40 % Rohprotein eine wichtige Rohstoffquelle für die Welternährung mit Pflanzenölen und Proteinen. Ein kleiner Anteil von ca. 1 % des Sojaproteins wird durch verfahrenstechnische Prozesse als Sojaproteinkonzentrat und -isolat aus entölte Sojabohnen gewonnen und direkt als funktionelle Zutat in Lebensmittel genutzt.

Die Arbeit zielte auf die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Gewinnung von Rapsöl und -protein in einem simultanen Extraktionsschritt, wobei der Einsatz von organischen Lösemitteln und die thermische Denaturierung der Speicherproteine vermieden werden sollte.

Raps wird in Form der modernen 00-Sorten, mit Erucasäure kleiner 5 g/100g Öl und Glucosinolate < 20 Mikromol /Gramm im Saatgut, nur für die Gewinnung von Speiseöl, von Rapsmethylester und dem proteinreichen Futtermittel Rapsextraktionsschrot (RES) verwendet. Es fällt ein Schrot an, welches ca. 40 % Rohprotein enthält. Die eingesetzten Verfahren zur Ölgewinnung denaturieren die Proteine im Schrot thermisch und führen über enzymatische oder oxidative Reaktionen zur Reduktion der verfügbaren essentiellen Aminosäuren (z.B. Lysin) und zur Bildung von antinutritiven Substanzen. Rapsproteine liegen im Korn zusammen mit Öl, Zuckern, Faserstoffen, Phytinsäure, phenolischen Substanzen und den Glucosinolaten vor [RFF 1986]. Als besonderes Merkmal von Raps wurde die Zusammensetzung der Proteine, bestehend aus ca. 40 % Albumine (2 S) und 40 % Globuline (12 S), beschrieben [Schwenke 1973, 1983]. Die Ölphase liegt im trockenen, reifen Rapskorn als Mikroemulsion mit ca. 0,7-1 Mikrometer vor [Huang 1993]. Die Stabilität dieser Mikroemulsion (Oleosome) wird durch eine Protein-Phospholipid Membran erzeugt. Das Membranprotein "Oleosin" war bislang technologisch nicht gewinnbar.

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde der Stand der Technik der Ölsaatenverarbeitung und Proteingewinnung aufbereitet. Während Raps mit 38-45 % Öl und 18-20 % Rohprotein in Preß- und Extraktionsverfahren verarbeitet wird, werden für Soja in der Regel nur Extraktionsprozesse mit Hexan zur Ölgewinnung eingesetzt. Als Sojaproteinpräparate werden Konzentrate mit ca. 70 % Rohproteingehalt und Isolate mit 90 % Rohproteingehalt aus Sojaschroten gewonnen. Nur die Sojaschrote, deren Protein für Lebensmittelzutaten verwendet werden, werden thermisch schonend in FDS-Anlagen entbenziniert. Die simultane Öl- und Proteingewinnung wurde bereits mit dem Ziel der Ölgewinnung ohne Einsatz von Hexan für Raps beschrieben. Die Ölgewinnung mit Wasser beruht im Wesentlichen auf der Verdrängung des freien Öls aus offenen Zellverbänden [Goldowski 1936]. Es wurden bislang nur 52-60 % des Rapsöls gewonnen. Der Einsatz von enzymatischen Verfahren konnte zwar die Ölausbeute auf maximal 80 % steigern, doch fehlten bis heute realisierte Verfahrenskonzepte für die simultane Gewinnung von Öl und Protein aus Ölsaaten. Der vorgestellte Stand des Wissens zur simultanen Öl- und Proteingewinnung erlaubte keine differenzierte Aussage zur Begründung der geringen Effizienz der Öl- und Proteinextraktion.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden verfahrenstechnische Funktionsmodelle für die Teilschritte zur simultanen Öl- und Proteingewinnung formuliert und experimentell verifiziert. Aus meinen Untersuchungen ging eindeutig hervor, dass eine große Extraktionsausbeute an Öl einen vollständigen Aufschluss der Rapszellen in dem feinen Mehl oder den Rapsflocken voraussetzt. So konnten in den Untersuchungen 88 % des Rapsöls als feiner Siebdurchschlag kleiner 20 Mikrometer nach Hochdruckhomogenisation (HDH) bei 200 bar gewonnen werden. Allerdings wurde nur 63 % des Rapsöls im wässrigen Extrakt, d.h. nach der zentrifugalen Trennung (3500g, 20 min), wieder gefunden. Etwa ein viertel des Rapsöls blieb im feinen Feststoff gebunden.

Für die Zellnasszerkleinerung wurden der Hochdruckaufschluss (HDH) und das Zerkleinern mittels Rotor-Stator Maschinen (UT) untersucht. Im Fall des HDH wurde ein empirischer Zusammenhang zwischen der mittleren Partikel-Endgröße von zerkleinertem Rapsmehl und dem Homogenisierdruck gefunden.

$$d_{P, HDH} \approx \Delta p_{HDH}^{-0,524} \approx \varepsilon^{-0,35}$$

Damit konnte der theoretische aus der Energiebilanz ermittelte Exponent von 0,4, gültig für Leistungsdichten zwischen 100 bis 200.000 W/kg, mit obigem experimentellen Befund verglichen werden. Der Zellaufschlussgrad wurde als Funktion von Passagenzahl und Druck ermittelt. Es wurde maximal ein Aufschlussgrad von 98 % bei 150 bar und 2 Passagen erreicht. Aus der Regressionsanalyse folgte für den UT der Zusammenhang zwischen Leistungsdichte und Partikel-Enddurchmesser.

$$d_{P, UT} \approx \varepsilon_{UT}^{-0,43}$$

Für Rapsmehl in Wasser lag, wie der Exponent der Leistungsdichte zeigt, ein grobturbulentes System der Nasszerkleinerung vor. Auf Basis des formulierten Modells konnte eine Verstärkung der Zerkleinerungswirkung im Bereich der Leistungsdichten von 30 bis 60 W/kg Suspensionsansatz erreicht werden. Das UT-Verfahren erreichte bei den gewählten Parametern maximal 90 % Zellaufschlussgrad. Unter vereinfachter Betrachtung eines adiabaten Zellaufschluss-Systems wurde bei gleichem Zellaufschlussgrad (90%) die Suspension im UT-Verfahren durch die dissipierte Energie um 40 K und im HDH-Verfahren um ca. 2-3 K aufgeheizt.

Der Einsatz von Hydrolasen zur Unterstützung des mechanischen Zellaufschlusses wurde für ausgewählte Handelspräparate experimentell untersucht. Als Substrat wurden Zellwandmaterial aus den Rapskörnern präpariert und für kinetische Untersuchungen der Zellwandhydrolyse eingesetzt. Bei gekochten Zellwandpräparaten aus Raps zeigten die Enzympräparate eine um den Faktor 3 höhere Aktivität (Anstieg des osmotischen Drucks in der Suspension) als bei ungekochten Zellwandpräparaten im gleichen Zeitraum. Da das Kochen zur Denaturierung der Speicherproteine im Korn führte, wurde dieser Teil nicht weitergeführt.

Das Nasszerkleinerungsverfahren zeigte einen großen Einfluss auf das Extraktionsverhalten der homogenisierten Zellstrukturen. Neben dem Zellaufschlussgrad hatte auch die Zerkleinerungswirkung, d.h. die Eindringwirkung der Zerkleinerung auf den Zellverband, eine Bedeutung für die Selektivität und Effektivität der Verdrängungsextraktion. Die Ölbindung der offenen Rapszellen aus den HDH-Verfahren war im Vergleich zum UT-Verfahren größer. Die Mehlpartikel wurden durch den HDH-Aufschluss weniger stark zerkleinert als durch den UT-Aufschluss. Zwar erreichte das HDH-Verfahren im Vergleich zum UT-Verfahren einen größeren Aufschlussgrad, aber das Öl konnte nur geringfügig aus dem offenen Zellverband extrahiert werden. Mit dem HDH-Verfahren wurde maximal 62 % des Öls und 62 % der ölfreien Trockenmasse extrahiert. Durch Einsatz einer zusätzlichen Strömungsdrossel nach dem HDH-Aufschluss wurde bei 2 bar Druckverlust die Ölabtrennung aus dem feinen Feststoff verbessert. Damit konnte die Ölausbeute in dem wässrigen Extrakt auf 77 % gesteigert werden. Als günstiger erwies sich das UT-Verfahren mit integrierter Nasssiebung und Rückführung der groben Feststoffe größer 40 Mikrometer. Im ersten Bilanzraum wurden für diesen Prozess bei pH 7 etwa 83 % des Rapsöls extrahiert. Die obligatorische, zentrifugale Abtrennung der emulgierten Ölphase aus dem Extrakt erreichte bei pH 7 eine Ölausbeute von 73 %. Bei pH 9 konnten 88 % des Rapsöls als emulgierte Ölphase gewonnen werden. Im Vergleich dazu blieb die Ausbeute an ölfreier TS mit 29 bis 44 % deutlich unter den Werten des HDH-Verfahrens. Somit zeigte das UT-Verfahren eine größere Selektivität für die Extraktion von Öl und weniger Wechselwirkungen zwischen Öl und ölfreie TS.

Zur Gewinnung der extrahierten und emulgierten Ölphase wurden die üblichen Verfahren der Zentrifugation, zunächst im Labor und später mit kontinuierlichen Tellerseparatoren untersucht. Wiederum zeigten die untersuchten Aufschlussverfahren einen großen Einfluss auf die Produkteigenschaften der emulgierten Ölphase. Der HDH-Aufschluss erzeugte auf Grund der hohen mechanischen Leistungsdichte neue Oberflächen in der emulgierten Ölphase. Die neuen Membranflächen wurden zur Einlagerung von Speicherproteinen genutzt. Bei hoher Löslichkeit der Speicherproteine (> pH 7 und 40 °C) lagen die Oleosome als Einzeltröpfchen vor. War die Proteinlöslichkeit aufgrund pH-Wert < pH 7 oder niedriger Temperatur gering, bildeten die präzipitierten Speicherproteine mit den Oleosomen Agglomerate, die nur ca. 50 % Öl in TS

enthielten. Für freie Oleosome betrug die volumenspezifische Oberfläche ca. 750 m<sup>2</sup>/l für das UT-Verfahren und 1100 m<sup>2</sup>/l für das HDH-Verfahren. Nur die Emulsion aus dem UT-Verfahren konnte durch Waschen mit verdünnter Salzlösung auf einen Proteingehalt von 2-3 % in TS reduziert werden. Die Emulsion aus dem HDH-Verfahren konnte nicht unter 17 % Protein in TS reduziert werden. Die Koaleszenz der emulgierten Ölphase wurde für Oleosomen aus HDH und UT erreicht. Bezogen auf die gewaschene UT Ölphase konnte durch Zentrifugation der Wasseranteil auf 30 % reduziert werden. Das restliche Wasser wurde verdampft, bis die Koaleszenz zu beobachten war. Ab 6 % Restwasser koaleszierte die UT-Emulsion und es konnten 88 % des emulgierten Rapsöls gewonnen werden. Das Sediment der Invertierung zeigte mit 3,3 g Öl pro Gramm TS ein extrem hohes Ölbindevermögen. Im Sediment wurde mittels SDS-PAGES das Membranprotein Oleosin nachgewiesen. Im Vergleich zeigte die HDH-Emulsion zunächst ein großes Wasserbindevermögen. Für die untersuchten HDH-Emulsionen konnte durch Zentrifugation der Wasseranteil nicht unter 73% reduziert werden. Die Koaleszenz der emulgierten Ölphase für HDH setzt zwar bei 46 % Wasseranteil ein, allerdings wurden 30 % des Öls im Ölschlamm gebunden. Das HDH Sediment nach Invertierung der O/W Emulsion zeigte mit 1 bis 2,4 g Öl pro Gramm TS ein geringes Ölbindevermögen.

Zur Absicherung der Produktqualität wurde die Kinetik der thermischen Denaturierung der Myrosinase und der Speicherproteine im Rapskorn ermittelt. Für Blanchierzeiten zwischen 20 bis 300 s konnte die Myrosinase auf kleiner 0,1 % Restaktivität inaktiviert werden. Es wurde auf Basis der Denaturierungskinetik der Speicherproteine in Rapsmehl festgestellt, dass die weitgehende Inaktivierung der Myrosinase (99,9%) bei gleichzeitig geringer Denaturierung der Speicherproteine möglich ist, wenn die Temperatur der Inaktivierung zwischen 75 und 77 °C liegt. Unter den gefundenen Bedingungen sank der PDI-Wert der Rapsproteine lediglich von 54 % auf 45 % ab.

In einem dritten Abschnitt wurde die simultane Öl- und Proteingewinnung in einem geschlossenen Massenbilanzmodell bilanziert und die ermittelten Prozessmassenströme in Sankey-Diagrammen für die betrachteten UT- und das HDH-Verfahren dargestellt. Pro Tonne Raps (920 kg TS) konnten im günstigsten Fall im UT-Verfahren 270 kg, d.h. 72 % Ölausbeute, 432 kg proteinhaltiges Rapsmehl mit 35 % Rohproteinanteil sowie drei weitere Stoffströme (122 kg Schalen-TS, 45 kg "Melasse"-TS und ca. 50 kg Ölschlamm-TS mit 70 % Restöl) ermittelt werden.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Verfahren zur simultanen Extraktion von Öl und Protein aus Raps entwickelt. Es wurde in dem lösemittelfreien Verfahren eine Ölausbeute von 72 % erreicht. Dieser Wert stellt einen deutlichen Fortschritt dar, allerdings beträgt die Ölausbeute durch mechanisches Pressen der Rapskörner 85 %. Im Gegensatz zu dem Expeller aus dem bekannten Fertig-Pressverfahren bietet das entwickelte Verfahren die Option der Gewinnung von löslichen und hellen Proteinpräparaten aus Rohstoffen mit geringer Myrosinaseaktivität.

## 10 Literatur

- Aguilera 1983 Aguilera, J.M.; Gerngross, M.F. and Lusas, E.W.: Aqueous processing of lupin seed. *Journal of Food Technology* 18 (1983) 3, P. 327-333
- Aguilera 1988 Aguilera, J.M.: Development of processes and uses of lupins for food. In: *Proceeding of the World Congress on Vegetable Protein Utilization in Human Food and Animal Feedstuffs*. Applewhite, T.H.: AOCS-Book, Singapore, (1988).
- Aguilera 1989 Aguilera, J.M. and Garcia, H.D.: Protein extraction from lupin seeds: a mathematical model. *International Journal of Food Science and Technology* 24 (1989), P. 17-27.
- Anjou 1979 Ohlson, R. and Anjou, K.: Rapeseed protein products. *JAOCS* 56 (1979) 3, P. 431-437
- AOCS 1994 American Soyebean Association: Standard and Specification for Soybean Oil and Soybean Meal.. Brussels, Belgium, (1994).
- Behlau 1990 Behlau, L.: Verfahrenstechnische Optimierung der Proteingewinnung aus Rapssaat. Dissertation Technische Universität München, (1990).
- Bernardini 1985 *Vegetable oils and fats processing*. Vol. I + II. BE.OIL Rome, (1985).
- Bligh 1959 Bligh, E.G. and Dyer, W.J.: A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* 37 (1959) 8, P. 911-917.
- Bocevaska 1993 Bocevaska, M.; Karlovic, D. and Truckulov, J.: Quality of corn germ oil obtained by aqueous enzymatic extraction. *JAOCS* 70 (1993) 12, P. 1273-1277.
- Boehringer 1989 *Bestimmung der Glucosinolate in Rapssamen (Glucose-Methode)* Boehringer Mannheim GmbH, Kontroll-Labor Biochemie, 1. Ausgabe Mannheim, (1989).
- BOP 2000 Abschlussbericht: "High Quality Oils, Proteins and Bioactive Products for Food and Non-Food Purposes Based on Biorefining of Crops. Oilseed Crops, Fair-Project (CT95-0260) Koordination: Prof. Hilmer Sørensen, KVL Kopenhagen, (2000).
- Brunner 1979 Brunner, K.: Theoretische und experimentelle Untersuchung der Feststoffabscheidung in Tellerseparatoren. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1979
- Büschelberger 1987 Büschelberger, H.-G.: Untersuchungen zum mechanischen Aufschluß von Mikroorganismen in Hochdruckhomogenisatoren. Dissertation TU Karlsruhe, (1987).
- Cater 1974 Cater, C.; Rhee, K.C.; Hagenmaier, R. and Mattil, K.F.: Aqueous Extraction- an alternative oilseed milling process. *JAOCS* 51 (1974), P. 137-141.
- Cheftel 1992 Cheftel, J.C.; Cuq, J.L. and Lorient, D.: *Lebensmittelproteine*. Behr's-Verlag Hamburg, (1992).
- Cherry 1990 Cherry, R.S. and Kwon, K.-Y.: Transient shear stresses on a suspension cell in turbulence. *Biotechnology and Bioengineering* 36 (1990), P. 563-571.
- Crank 1975 Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2nd, Oxford University Press, (1975).

- Diosady 1990 Diosady, L.L.; Rubin, L.J. and Chen, B.-K.: Ultrafiltration in rapeseed Processing. In: Canola and Rapeseed. Shahidi, F(edts). avi book, New York, (1990).
- Eapen 1968 Eapen, K.E.; Tape, N.W. and Sims, R.S.A.: New process for the production of better-quality rapeseed oil and meal; Effect of heat treatments on enzyme destruction and color of rapeseed oil. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 45 (1968), P.194-196
- Eklund 1971 Eklund, A.; Agreen, G. and Langler, T.: Rapeseed protein fractions I. Preparation of a detoxified lipid-protein concentrate from rapeseed by a water-ethanol extraction method. Sci. Food Agric. 22 (1971) 12, P. 650-652.
- Elstner 1982 Elstner, F.; und Stein, W.: Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Gewinnung von Proteinisolaten aus Rapsextraktionsschrot. Fette Seifen Anstrichmittel 84 (1982) 10, S. 396-399.
- Embong 1977 Embong, M. and Jelen. S.: Technical feasibility of aqueous extraction of rapeseed oil-A laboratory study. J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment. 10 (1977) 4, P. 239-244.
- Embong 1980 Embong, M.: Sulfur content of crude rapeseed oil from aqueous extraction. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 57 (1980) 2, P. 75-77.
- Engeln-M. 1994 Engeln-Müllges, G. und Reutter, F.: Numerische Mathematik für Ingenieure. B. I Wissenschaftsverlag Mannheim, Wien, Zürich, (1984).
- Fochem 1996 Fochem, H.: Einsatz von Pflanzenölen in der Oleochemie. Raps 14 (1996) 3, S. 143-145.
- Foss 1992 Macro-N. Firmenschrift Foss Heraeus Analysensysteme GmbH, Hanau, (1992).
- Fullbrook 1983 Fullbrook, S.D.: The use of enzymes in the processing of oilseeds. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 60 (1983) 2, P. 476-478.
- Gattinger 1990 Gattinger L.D.; Duvnjak, Z. and Khan, W.: Enzymatic saccharification of canola meal. J. Chem. Tech. Biotechnol. 49 (1990), P. 1-ff.
- Goldowskij 1936 Goldowskij, A.M.: Unsere physikalische-chemische Theorie der Pflanzenöl Gewinnungsprozesse. Ihre experimentell Beweisführung und ihre Anwendung in der Praxis. Fettchem. Umschau 43 (1936) 2, S. 21-65.
- Gaßmann 1984 Gaßmann, B. und Kroll, J.: Gründe, Grundlagen und Grenzen der Fleischsubstitution durch Pflanzenproteinprodukte. Ernährungsforschung 29 (1984) 3, S. 67-70.
- Hagenmaier 1972 Hagenmaier, R.; Cater, C.M. and Mattil, K.F.: Critical unit operations of the aqueous processing of fresh coconuts. Journal of the American Oil Chemists Society 49 (1972), P. 178-181.
- Hagenmaier 1973 Hagenmaier, R.; Cater, C.M. and Mattil, K.F.: Aqueous processing of fresh coconuts for recovery of oil and coconut skim milk. Journal of Food Science 38 (1973), P. 516-518.
- Hagenmaier 1974 Hagenmaier, R.: Aqueous processings of full-fat sunflower seeds: Yields of oil and protein. JAACS 51 (1974), P. 470-471.
- Hauck 1995 Hauck, S.: President review at the Association Seed Crushers Conference.

- Inform 6 (1995), P. 1326-1328.
- Heyde 1998 Heyde, M.: Membrantechnische Abtrennung von Proteinen aus Kartoffelfruchtwasser. Fortschrittsberichte VDI Reihe 3 Nr. 575 Düsseldorf, (1998).
- Hölzl 1990 Hölzl, J.: Konstruktion und Bau einer Vorrichtung zum Hochdruckaufschluss von pflanzlichen Geweben in feststoffreicher, wässriger Suspension. Diplomarbeit, FH München FB Feinwerktechnik, (1990).
- Hoffmann 1995 Hoffmann, J.; Büscher, K. und Hempel, D.C.: Ermittlung von maximalen Scherspannungen in Rührbehältern. Chem. Ing. Tech. 67 (1995) 2, S. 210-214.
- Hofsten 1974 v. Hofsten, A.: The ultrastructure of seeds of some Brassica species-New sources of seed protein. Svensk Botanisk Tidskrift, 68 (1974), p. 153-163.
- Holley 1984 Holley, W.: Homogenisertechniken-Neuere Entwicklungen und Anwendungen. ZFL 5 (1984), S. 360-369.
- Horn 1982 Horn, R.J.; Koltun, S.S. and Graci, A.V.: Biorenewable solvents for vegetable oil extraction. JAOCS 59 (1982) 9, p.674-684.
- Huang 1993 Tzen, J.; Cao, Y.; Laurent, S.; Ratnayake, C. and Huang, A.: Lipids, proteins and structure of seed oil bodies from diverse Species. Planta Physiol. 101 (1993), p. 267-276.
- Jones 1979 Jones, J.D.: Rapeseed protein concentrate preparation and evaluation. Journal of the American Oil Chemists Society 56 (1979) 8, p.716-721.
- Karbstein 1994 Karbstein, H.: Untersuchungen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl in Wasser Emulsionen. Dissertation Technische Hochschule Karlsruhe, (1994).
- Karnofsky 1949 Coats, H.B. and Karnofsky, G.: Solvent Extraction II. The Soaking Theory of Extraction. JAOCS 2 (1950), p. 51-53.
- Karnofsky 1986 Karnofsky, G.: Design of Oilseed Extractors I. Oil Extraction. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 8 (1986) 63, p. 1101-1016
- Khalyfa 1990 Khalyfa, A., Kermasha, S. and Alli, I.: Partial purification and characterization of lipoxygenase of canola seed (Brassica napus var. Weststar). J. Agric. Food Chem. 38 (1990), p. 2003-2008
- Kiefer 1977 Kiefer, S.: Der Einfluß von Scherkräften auf die Tröpfchenzerkleinerung beim Homogenisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen in Homogenisierdüsen. Dissertation, TU Karlsruhe, (1977).
- Kiritsakis 1987 Kiritsakis, A.: Olive Oil: A Review. Advances in Food Research. Vol 31, Academic Press, (1987).
- Kliem 1997 Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V., Dr. Kliem: Biodiesel-Absatz steigt weiter an. Raps 15 (1997) 1, S. 47
- Köseoglu 1988 Köseoglu, S. and Lusas, E.W.: Aqueous, membrane and adsorptive separations of vegetable proteins. Proceedings of the World Congress on Vegetable Protein Utilizations in Human Food and Animal Feedstuffs. Applewhite T.H. (Edts): AOCS-Book, Singapore, (1988).
- Kozłowska 1990 Kozłowska, A.: Phenolic acids and tannins in rapeseed and canola. In:

- Canola and Rapeseed. Shahidi, F.(Edts.) avi book New York, (1990).
- Kurzhals 1977 Kurzhals, H.-A.: Untersuchungen über die physikalisch-technischen Vorgänge beim Homogenisieren von Milch in Hochdruck-Homogenisiermaschinen. Dissertation, TU Hannover, (1977)
- Lange 1989 Lange, E.; Mieth,G. und Pohl,J.: Vergleichende Untersuchungen zur Qualität nach traditionellen und neuartigen Verfahren gewonnener Rohöle und Proteinisolate. 1. Mitt. Rohstoff- und prozeßspezifische Einflüsse auf die Zusammensetzung der Rohöle aus Sonnenblumensamen. Die Nahrung 33 (1989) 6, S. 527-539.
- Lasztity 1989 Lasztity, R.: Technofunktionelle Eigenschaften von Lebensmittelproteinen. Int. Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie und -verfahrenstechnik (ZFL) 40 (1989) 4, S. 174-179.
- Lawhon 1981 Lawhon, J.; Manak, L.; Rhee, K.C.; Rhee, K.S.and Lusas, E.: Combining aqueous extraction and membran isolation techniques to recover protein and oil from soybeans. Journal of Food Science 46 (1981), p. 912-919.
- Ledward 1979 Ledward, D.A.: Effects of heating on foodstuffs. Priestly, Applied Science Publishers Ltd. London (1979).
- Lennerts 1984 Lennerts, L.: Ölschrote, Ölkuchen, pflanzliche Öle und Fette. DFV-Buchverlag, Frankfurt/Main, (1984).
- Luck 1994 Luck, T.; Wäsche, A.; Kremer, K. and Jurisch, C.: Evaluierung der Perspektive der Ölmühlenverfahrenstechnik. BML-Verbundprojekt "Kraftstoffe aus Raps", (1994).
- Lüthy 1984 Lüthy, B.: The mustard oil bomb. Biochem. Physiol. Pflanzen 179 (1984), p. 4-12
- Maheshwari 1980 Maheshwari, P. and Stanley O.: Effects of microwave treatment on the microstructure of dehulled rapeseed. AACC 58 (1981) 5, p. 381-384.
- Maizena 1976 Verfahren zur Ölgewinnung aus ölhaltigen Getreidekeimen. Patentschrift DP 2 104 259, (1976).
- Mersmann 1980 Mersmann, A.: Thermische Verfahrenstechnik. Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York Tokyo; (1980).
- Mersmann 1986 Mersmann, A.: Stoffübertragung. In: Wärme- und Stoffübertragung. (Herausgeber Grigul, M.) Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York Tokyo, (1986)
- Mieth 1975 Mieth, G.; Kroll,J.; Pohl, J.; Linow, F. und Prah, L.: Untersuchungen zur gleichzeitigen Gewinnung von Proteinen und Fetten aus Ölsamen. 1. Mitt. Verfahrensprinzip. Die Nahrung 19 (1975) 9/10, 955-960
- Mieth 1983 Mieth, G.; Brückner, J.; Kroll, J. und Pohl, J.: Rapeseed: Constituents and products. Part 2: Preparation and protein-enriched products. Die Nahrung 27 (1983) 8, P. 759-801
- Mieth 1985 Mieth, G.; Pohl,J.; Brückner, J. und Kroll J.: Untersuchung zur gleichzeitigen Gewinnung von Proteinen und Fetten aus Ölsamen. 2. Mitt. Alternativvarianten. Die Nahrung 29 (1985) 5, S. 449-454.
- Mohr 1987 Mohr, K.-H.: Hochdruckhomogenisierung-Dispergierung in Turbulenzfeldern hoher Energiedichte. ZFL 38 (1987) 7, S. 563-568.

- Murphy 1993 Murphy, D.J.: Structure and functions of oleosins in oil plants. *INFORM* 4 (1993) 8, P. 922-932.
- Nijpels 1980 Nijpels, H.H.; Evers, S.H.; Novak, G. und Ramet, J.S.: Application of cryoscopy for the measurement of enzymatic hydrolysis of lactose. *Journal of Food Science*. 45 (1980), p. 1684-1687.
- Nuñez 1994 Domingeuz, H.; Nuñez, M. and Lema, I.: Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: *Food Chemistry* 49 (1994), p. 271-286.
- Oil World 1999 Ed. T. Mielke, ISTA Mielke GmbH, Hamburg, 1999.
- Olsen 1976 Olsen, H.S.: Continuous pilot plant production of bean protein by extraction and centrifugation. *Lebensmittelwissenschaft und Technologie* 11 (1978), P. 57-64.
- Olsen 1987a Olsen, H.S.: Aqueous enzymatic extraction of rapeseed oil. Lecture on Agri. Refineries-Bornholm, 1987
- Olsen 1987b Olsen, H.S.: Novel uses of enzymes in food processing. Novo Ferment Ltd., Neumatt CH-4243 Dittingen, 1987
- Olsen 1988 Olsen, H.S.: Aqueous enzymatic extraction of rape seed oil. Paper presented at the Asean Food Conference, Bangkok, 1988
- Olsen 1993 Olsen, H.S.: Novo Nordisk A/S, Novo Allé, 2880 Bagsvaerd, Denmark, (1993).
- Pardun 1988 Pardun, H.: Die Pflanzenlezhithine. Gewinnung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendungen pflanzlicher Phosphatidpräparate. Verlag für die chemische Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg, (1988).
- Ponne 1996 Influence of microwave and steam heating on lipase activity and microstructure of rapeseed (*Brassica napus*). *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 9, p. 2818-2824.
- Rac 1967 Rac, J.: Influence de la structure cellulaire sur quelques propriétés technologiques de certain matières oléagineuses. *Rev. Fr. Crops Gras* 14 (1967), p. 223.
- Radwan 1976 Radwan, M.N.; Lu, B.C.-Y.: Solubility of rapeseed protein in aqueous solutions. *Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS)* 53 (1976) 4, p. 142-144.
- RFF 1986 Raps auf neuen Wegen. Hrsg.: Raps Förderungs Fond, Bonn, Verlag T. Mann, Gelsenkirchen, (1986).
- Röhm 1990 Röhm: Herstellung von Olivenoel ROHAMENT Firmenschrift P-215-05-0, Röhm GmbH, Darmstadt, (1990).
- Rosen 1962 Rosen, E.M.: A machine computation method for performing material balances. *Chem .Eng. Progr.* 58 (1962) 10, p. 69-73.
- Rubin 1985 Naczk, M.; Diosady, L. and Rubin, L.: Functional properties of canola meals produced by two phase solvent extraction system. *Journal of Food Science* 50 (1995), p. 1685-1992.
- Rutkowski 1970 Rutkowski, A.: The feed value of rapeseed meal. *Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS)* 48 (1970), p. 863-868.

- Salunkhe 1992 World Oilseeds; Chemistry, Technology and Utilization. avi book New York, (1992).
- Sandman 1988 Sandman, M.: Proteine im Rapssamen, Molekulare Charaterisierung und funktionelle Bedeutung. Dissertation Universität Göttingen, (1988).
- Schneider 1991 Schneider, F. und Rütte, U.: Resthexan in Rapsschroten Fette Seife Anstrichmittel 93 (1991) 9, S. 319-328.
- Schlichting 1951 Schlichting, H.: Grenzschicht-Theorie. Verlag G. Braun Karlsruhe, (1951).
- Schliephake 1995 Schliephake, D. und Hacker C.M.: Verbundprojekt zur Ermittlung der landwirtschaftlichen, prozeßtechnischen und verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen für die Verwendung von Rapsöl und seiner Umwandlungsprodukte als Kraftstoff. BMELF (1994), Vorhaben 0310026, Bonn .
- Schuster 1992 Schuster, W.: Ölpflanzen in Europa. DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt, (1992).
- Schwartzberg 1982 Schwartzberg, H.G.; Chao, R. Y.: Solute Diffusivities in Leaching Processes. Food Technology 2 (1982), S. 73-86.
- Schwenke 1973 Schwenke, K.D.; Ender, B. und Raab, B.: Über Samenproteine. 3. Mitt. Isolierung und Charakterisierung der Albumine aus Sonnenblumen- und Rapssamen. Die Nahrung 17 (1973) 8, S. 791-809.
- Schwenke 1983 Schwenke, K.D.; Raab, B. Plietz, S. and Damaschun, G.: The structure of the 12 S globulin from rapeseed. Die Nahrung 27 (1983) 2, S. 165-175
- Schwenke 1988 Schwenke, K.D.; Mothes, R.; Gast, K. and Zirwer, D.: Rapeseed protein-polyanion interactions. In: Interactions in protein systems. ed.: Schwenke, Raab. Sonderdruck aus den proceedings of the 3rd Symposium on food proteins. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Nr. 1, 1989, Akademie-Verlag Berlin.
- Schwenke 1990 Schwenke, K.D.: Rapeseed Proteins. Central Institute of Nutrition, Potsdam-Rehbrücke, FRG, 1990.
- SEP 1991 Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Gewinnung von hochwertigen Proteine aus Rapssaaten. Forschungsbericht 03 18843 A, in Auftrag des BMELF, Bonn, von SEP, München, (1991).
- Shahidi 1990 Shahidi, F., Gabon, J.E. and Rubin, L.J: Effect of methanol-ammonia-water treatment on the fate of glucosinolates. J. Agric. Food Chem. 38 (1990), p. 251-255.
- Simpson 1989 Simpson, T.D. and Nakamura, L.: Phospholipid degradation in membranes of isolated soybean lipidbodies. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 66 (1989) 8, p. 1093-1096.
- Singer 1980 Singer, M.: Theorie und Praxis der Zerkleinerung von Ölsaaten. Seifen Öle Fette, Wachse 106 (1980) 6, S. 153-156.
- Solulski 1981 Sosulski, F.: Fractionation of rapeseed meal into flour and hull components. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 58 (1981), p. 96-98.
- Sørensen 1990 Jensen, S. ; Olsen, H.S. and Sørensen, H.: Aqueous enzymatic processing of rapeseed for production of high quality products. In: Canola and Rapeseed. Shahidi, F.(Edts) avi book New York, (1990).

- Sørensen 2000 High Quality Oils, Proteins and Bioactive products for Food and Non-Food Purpose Based on Biorefining of Cruciferous Oilseed Crops. Final Report EU-Fair CT-0260, Brüssels, 2000.
- Sugarman 1956 Sugarman, N.: Process for simultaneously extracting oil and protein from oleaginous material. US-Patent 2762820, (1956).
- Thompson 1990 Thompson, L.: Phytates in canola/rapeseed. In: Canola and Rapeseed. Shahidi, F.(Edts). avi book New York, (1990).
- Tonnius 1982 Tonnius, F.G.: Verfahren zur Herstellung von nucleinsäurearmen Proteinkonzentraten aus Bäckerhefe. Dissertation, TH Karlsruhe, (1982).
- Tzeng 1990 Tzeng, Y.M.; Diosady, L. and Rubin, L.J.: Production of canola protein materials by alkaline extraction, precipitation, and membrane processing. Journal of Food Science 55 (1990) 4, p. 1147-1156.
- VDI 1992 Emissionsminderung; Anlagen zur Gewinnung pflanzlicher Öle und Fette. VDI-Richtlinie 2592, VDI, Düsseldorf, (1992).
- Walstra 1975 Walstra, S.: Effect of homogenisation on the fat globule size distribution. in milk. Netherlands Milk Dairy Journal 29 (1975), p. 279-294.
- Wanner 1981 Wanner,G.and Formanek, H.: The outogeny of lipid bodies in plant cell. Planta 151 (1981), p. 109-123.
- Wittig 1990 Wittig, J.: Untersuchungen über das Hochdruckaufschlußverfahren zur Stärkegewinnung aus den verschiedenen Rohstoffen. Dissertation Technische Universität Berlin, (1990).
- Wolff 1983 Wolff, J.-S.: Residual hexane in Meals. Journal of the American Oil Chemistry Society (JOACS) 60 (1983) p. 220-223.
- Yatsu 1972 Yatsu, L.Y. and Jacks, T.J.: Spherosome Membranes. Plant Physiol. 49 (1972), p. 937-943.
- Yehya 1981 Yehya, M.N.: M.Sc. Thesis University of Alberta. Edmonton, 1981. Zitiert in: Köseoglu, S.S. and Lucas, E.W.: Aqueous, membrane and adsorptive Separations of vegetable proteins. vgl. Köseoglu (1988).
- Yiu 1983 Yiu, S. and Altosaar, I.: The effects of commercial processing on the structure and the mircochemical organization. Food Microstructure 2 (1983), p. 165-173.

# 11 Anhang

## Ergebnisse der DTA und der Zuckeranalytik

Die Abbildung A2 - A6 zeigen die Chromatogramme zur Bestimmung der Denaturierungsenthalpie von Rapsproteinen.

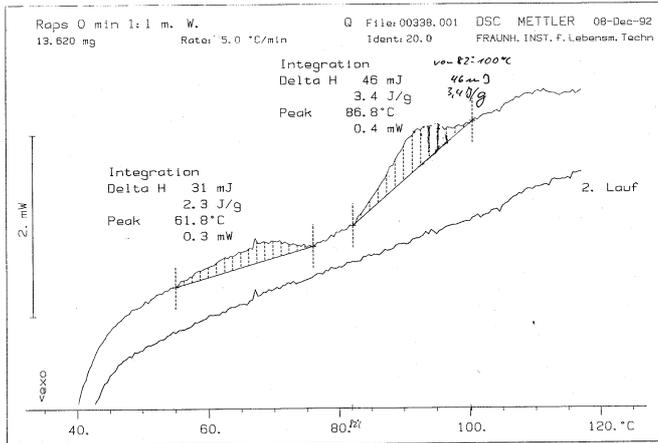


Bild A2: DTA - Analyse von geschältem Rapsmehl B.napus Lirabon

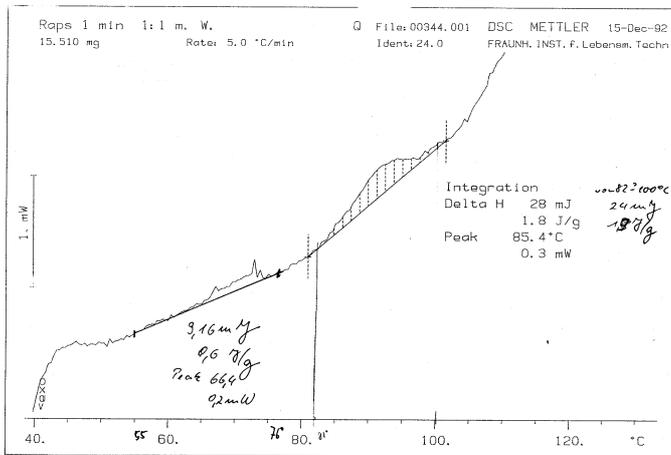


Bild A3: DTA - Analyse, 1 Minute Dampfblanchierung

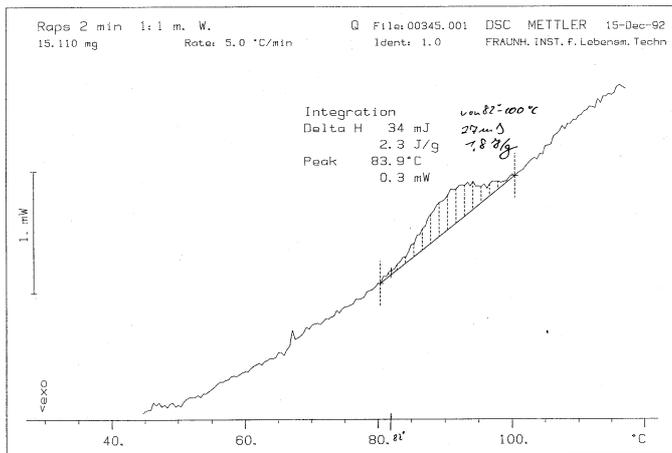


Bild A4: DTA - Analyse, 2 Minuten Dampfblanchierung

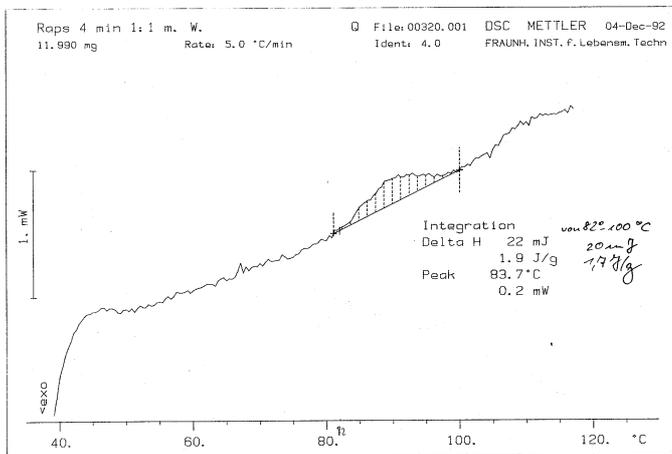


Bild A5: DTA - Analyse, 4 Minuten Dampfblanchierung

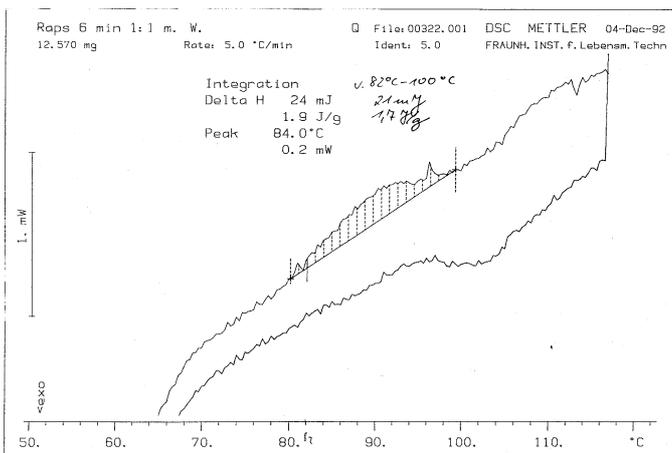


Bild A6: DTA - Analyse, 6 Minuten Dampfblanchierung

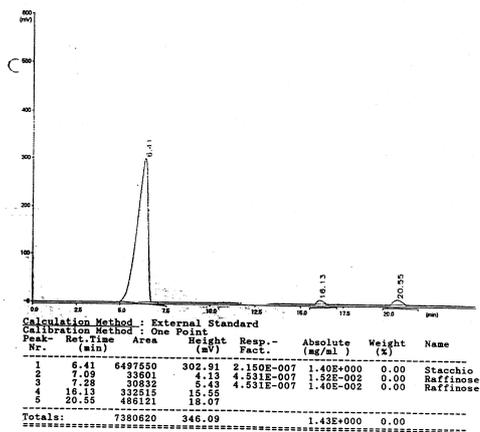


Bild A7: Zuckernalytik zur Charakterisierung der Hydrolaseaktivität.  
(Nullprobe der Zellwandhydrolysate)

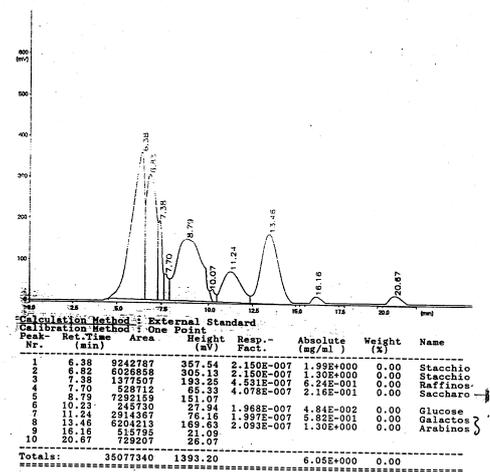


Bild A8: Zuckernalytik zur Charakterisierung der Hydrolaseaktivität.  
(SPS 311 4 %/ 40 °C, t = 24 h)

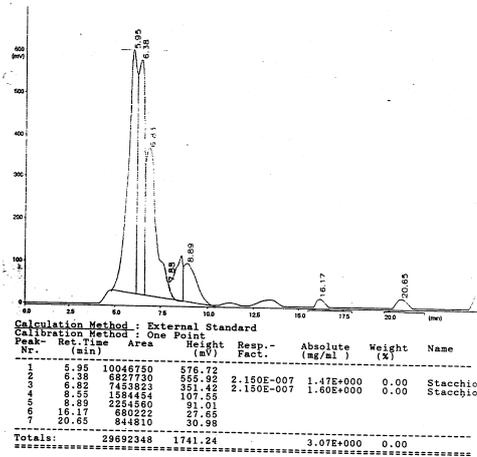


Bild A9: Zuckanalytik zur Charakterisierung der Hydrolaseaktivität.  
(Pectinex SPL 4 %/ 40 °C, t = 24 h)

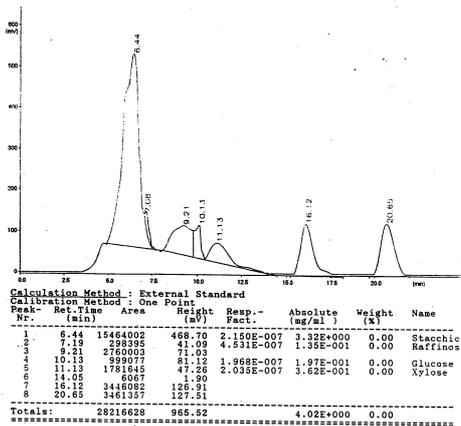


Bild A10: Zuckanalytik zur Charakterisierung der Hydrolaseaktivität.  
(Rohment PC 4 %/ 40 °C, t = 24 h)

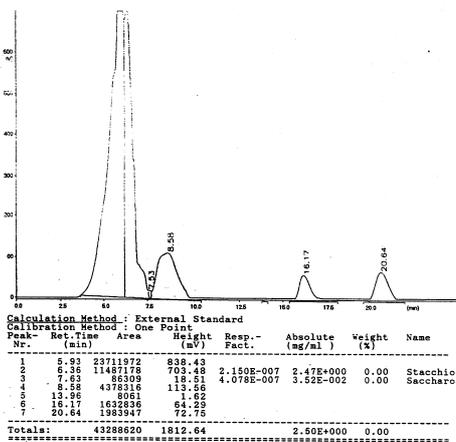


Bild A11: Zuckeranalytik zur Charakterisierung der Hydrolaseaktivität.  
(Macerozym 4 %/ 40 °C, t = 24 h)

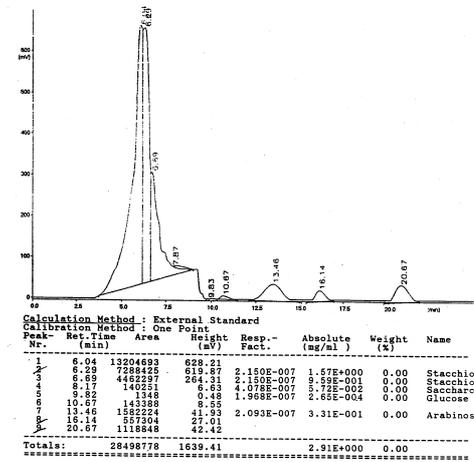


Bild A12: Zuckeranalytik zur Charakterisierung der Hydrolaseaktivität.  
(Cellulase R10 4 %/ 40 °C, t = 24 h)

## Trennfaktoren und Massenbilanzdaten

Tabelle A1: Eingangsdaten für die Massenbilanz UT 1

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Öl

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	0	0	376,3
2	-0,6	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,945	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,88	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,945	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,12	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	-0,88	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für ölfreie Trockensubstanz

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1)	1	0	0	0	0	0	0	0	421,6
2)	-0,75	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,59	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,125	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,31	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,875	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Wasser

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	0	0	3402
2	-0,62	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,85	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,07	1	0	0	0	0	504
5	0	0	0	-0,15	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-0,22	1	0	0	0
7	0	0	-0,93	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Tabelle A2: Stoffströme und Komponenten für UT 1 [kg/h]

Strom	Summe	Öl	ölfreie TS	Wasser
Feed	4200	376	422	3402
M1	4200	376	422	3402
M2	2651	226	316	2109
M3	2193	213	187	1793
M4	841	188	23	629
M5	279	177	7	94
M6	205	177	7	21
M7, Extrakt	1856	26	163	1667
M8, freies Öl	156	156	0	0
Grobstoff	1549	151	105	1293
feiner Feststoff	458	12	130	316
Waschwasser	561	10	16	535
Ölschlamm	49	21	7	21
Kondensat	74	0	0	74

Tabelle A3: Eingangsdaten für die Massenbilanz UT 2

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Öl

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	-1	0	376,3
2	-0,93	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,945	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,888	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,945	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,112	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	-0,88	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für ölfreie Trockensubstanz

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	-1	0	421,6
2	-0,775	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,59	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,125	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,31	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,875	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Wasser

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	-1	0	1753
2	-0,77	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,85	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,07	1	0	0	0	0	820
5	0	0	0	-0,15	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-0,28	1	0	0	0
7	0	0	-0,93	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Tabelle A4: Stoffströme und Komponenten für UT 2 [kg/h]

Strom	Summe	Öl	ölfreie TS	Wasser
Feed	2551	376	422	1753
M1	5600	417	703	4480
M2	4382	388	545	3449
M3	3620	367	321	2932
M4	1391	326	40	1025
M5	474	308	12	154
M6	363	308	12	43
M7 = Extrakt	3049	41	281	2727
M8 = Öl	271	271	0	0
Grobstoff	1218	29	158	1030
feiner Feststoff	762	21	223	517
Waschwasser	917	18	28	871
Ölschlamm	92	37	12	43
Kondensat	111	0	0	111

Tabelle A5: Eingangsdaten für die Massenbilanz HDH 1

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Öl

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	0	0	376,3
2	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,54	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,95	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,54	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,05	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	-0,57	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für ölfreie Trockensubstanz

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	0	0	421,6
2	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,89	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,32	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,58	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,68	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Protein (N\*6,25)

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	0	0	175,75
2	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,8	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,38	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	-0,56	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
7	0	0	-0,62	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Wasser

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0	0	0	0	0	3402
2	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
3	0	-0,67	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	-0,45	1	0	0	0	0	4100
5	0	0	0	-0,128	1	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-0,029	1	0	0	0
7	0	0	-0,55	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Tabelle A6: Stoffströme und Komponenten für HDH 1 [kg/h]

Strom	Summe	Öl	ölfreie TS	Wasser	Protein
Feed	4200	376	422	3402	176
M1	4200	376	422	3402	176
M2	4200	376	422	3402	176
M3	2858	203	375	2279	141
M4	5439	193	120	5126	53
M5	830	104	70	656	30
M6	193	104	70	19	30
M7 = Extrakt	1519	10	255	1254	87
M8 = Öl	59	59	0	0	0
Grobstoff	0	0	0	0	0
feiner Feststoff	1342	173	46	1123	35
Waschwasser	4609	89	50	4470	24
Ölschlamm	133	45	70	19	30
Kondensat	637	0	0	637	0

Tabelle A7: Eingangsdaten für die Massenbilanz HDH 2

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Öl

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		376,3
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,42	1	0					0
4	0	0	-0,536	1					0
5	0	0	0	-0,97	1				0
6	0	0	0	0	-1	1			0
7	0	0	-0,464	0	0	0	1		0
8						-0,65	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für ölfreie Trockensubstanz

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		421,6
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,727	1	0					0
4	0	0	-0,485	1					0
5	0	0	0	-0,43	1				0
6	0	0	0	0	-1	1			0
7	0	0	-0,515	0	0	0	1		0
8						0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Protein (N\*6,25)

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		175,75
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,57	1	0					0
4	0	0	-0,4	1					0
5	0	0	0	-0,53	1				0
6	0	0	0	0	-1	1			0
7	0	0	-0,6	0	0	0	1		0
8						0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Wasser

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		3402
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,727	1	0					0
4	0	0	-0,45	1					4452
5	0	0	0	-0,1	1				0
6	0	0	0	0	-0,028	1			0
7	0	0	-0,55	0	0	0	1		0
8						0	0	1	0

Tabelle A8: Stoffströme und Komponenten für HDH 2 [kg/h]

Strom	Summe	Öl	ölfreie TS	Wasser	Protein
Feed	8652	376	422	7854	176
M1	4200	376	422	3402	176
M2	4200	376	422	3402	176
M3	2938	158	307	2473	100
M4	5798	85	149	5565	40
M5	703	82	64	556	21
M6	162	82	64	16	21
M7 = Extrakt	1591	73	158	1360	60
M8 = Öl	53	53	0	0	0
Grobstoff	0	0	0	0	0
feiner Feststoff	1262	218	115	929	76
Waschwasser	5096	3	85	5008	19
Ölschlamm	108	29	64	16	21
Kondensat	541	0	0	541	0

Tabelle A9: Eingangsdaten für die Massenbilanz HDH 3

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Öl

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		376,3
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,77	1	0					0
4	0	0	-0,867	1					0
5	0	0	0	-1	1				0
6	0	0	0	0	-1	1			0
7	0	0	-0,133	0	0	0	1		0
8						-0,54	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für ölfreie Trockensubstanz

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		421,6
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,66	1	0					0
4	0	0	-0,87	1					0
5	0	0	0	-1	1				0
6	0	0	0	0	-1	1			0
7	0	0	-0,13	0	0	0	1		0
8						0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Protein (N\*6,25)

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		175,75
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,81	1	0					0
4	0	0	-0,57	1					0
5	0	0	0	-1	1				0
6	0	0	0	0	-1	1			0
7	0	0	-0,43	0	0	0	1		0
8						0	0	1	0

Koeffizientenmatrix A und Rohstoffvektor b für Wasser

Knoten	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	b(i)
1	1	0	0	0			0		3402
2	-1	1	0	0					0
3	0	-0,84	1	0					0
4	0	0	-0,238	1					0
5	0	0	0	-1	1				0
6	0	0	0	0	-0,033	1			0
7	0	0	-0,762	0	0	0	1		0
8						0	0	1	0

Tabelle A10: Stoffströme und Komponenten für HDH 3 [kg/h]

Strom	Summe	Öl	ölfreie TS	Wasser	Protein
Feed	4200	376	422	3402	176
M1	4200	376	422	3402	176
M2	4200	376	422	3402	176
M3	3426	290	278	2858	142
M4	1173	251	242	680	81
M5	1173	251	242	680	81
M6	516	251	242	22	81
M7 = Extrakt	2252	39	36	2178	61
M8 = Öl	136	136	0	0	0
Grobstoff	0	0	0	0	0
feiner Feststoff	774	87	143	544	33
Waschwasser	0	0	0	0	0
Ölschlamm	380	116	242	22	81
Kondensat	658	0	0	658	0