



Hochschule Neubrandenburg
University of Applied Sciences

**Fachbereich Agrarwirtschaft und
Lebensmittelwissenschaften**
Studiengang Lebensmitteltechnologie



**Institut für Bio -und Lebensmittel-
technik**
Bereich I: Lebensmittelverfahrens-
technik

Einfluss von Prozessbedingungen auf die molekulare Struktur und Morphologie von Weizenproteinen nach der High Moisture Extrusion

Masterarbeit

Werner, Romy

Betreuer der Hochschule: Prof. Dr.-Ing. Thomas John
Betreuerin des Instituts: Dipl.-Ing. Valerie Pietsch

Karlsruhe, 12.10.2016

Sperrvermerk

Die vorgelegte Abschlussarbeit basiert auf internen vertraulichen Daten und Informationen des Instituts für Bio -und Lebensmitteltechnik, Bereich I: Lebensmittelverfahrenstechnik. In diese Arbeit dürfen Dritte, mit Ausnahme der Gutachter und befugten Mitglieder des Prüfungsausschusses, ohne ausdrückliche Zustimmung des Instituts keine Einsicht nehmen. Eine Vervielfältigung und Veröffentlichung dieser Abschlussarbeit, auch auszugsweise oder in digitaler Form, ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Instituts nicht erlaubt. Diese Geheimhaltungspflicht ist auf fünf Jahre nach der Veröffentlichung der Arbeit begrenzt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt worden ist und ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Textstellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind durch Zitate als solche gekennzeichnet.

Ich erkläre weiterhin, dass die abgegebene digitale Version mit der eingereichten schriftlichen Arbeit übereinstimmt.

Ich bin damit einverstanden, dass die Arbeit der Öffentlichkeit ganz oder in Auszügen in gedruckter Form in der Bibliothek des Bereichs Lebensmittelverfahrenstechnik, sowie als elektronisch publiziertes Dokument auf einem Datenserver zugänglich gemacht wird, falls es im Interesse des Bereichs Lebensmittelverfahrenstechnik liegt.

Dies beinhaltet die Möglichkeit, die Arbeit ganz oder in Auszügen zu kopieren.

Karlsruhe, 12. Oktober 2016

Unterschrift _____

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst bei Frau Prof. Dr.-Ing Heike P. Schuchmann, für die Möglichkeit diese Masterarbeit am Institut für Bio - und Lebensmittelverfahrenstechnik durchführen zu können, bedanken.

Im Besonderen danke ich meiner Betreuerin, Frau Dipl.- Ing Valerie Pietsch, für ihre hervorragende Unterstützung und die gute Zusammenarbeit. Bei Fragen nahm sie sich immer viel Zeit mich bei der Arbeit mit hilfreichen Antworten und Hinweisen zu unterstützen.

Für die Übernahme der Betreuung der Arbeit seitens der Hochschule Neubrandenburg und alle Mühen die damit verbunden waren, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas John bedanken.

Ebenso geht ein herzlicher Dank an PD Dr. med. vet. Stephan Barth des Max-Rubner-Instituts Karlsruhe, für die Möglichkeit dort das Mikrokryotom nutzen zu können, sowie bei Doris Haase für die freundliche Hilfestellung.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Bio - und Lebensmittelverfahrenstechnik für das freundliche Arbeitsklima. Besonders bei Kerstin Sauter, die mich bei meinen Extrusionsversuchen im Technikum tatkräftig unterstützt hat. Zudem auch ein Dank an alle Techniker, Hiwis und Studenten des LVT.

Schließlich auch ein besonderer Dank an meine Familie und Freunde, die mich in der Zeit meines Studiums stets motiviert haben und hilfreich zur Seite standen.

Aufgabenstellung



Institut für Bio -und Lebensmittel-
technik, Bereich I: Lebensmittelver-
fahrenstechnik

Masterarbeit

für Romy Werner (Hochschule Neubrandenburg)

Thema: Einfluss von Prozessbedingungen auf die molekulare Struktur und Morphologie von Weizenproteinen nach der High Moisture Extrusion

„Influence of extrusion process conditions on molecular structure and morphology of wheat proteins after high moisture extrusion processing“

Ein bewusst reduzierter Konsum von Fleisch zeichnet sich in Deutschland als zunehmender Trend unter Verbrauchern ab. Gesundheitliche, ökologische, aber auch ethische Gründe motivieren Verbraucher ihre Ernährungsgewohnheiten zu einer vorwiegend vegetarischen, jedoch trotzdem ausgewogenen Ernährung umzustellen. Ungeachtet des gestiegenen Bewusstseins sind viele Verbraucher allerdings nicht dazu bereit auf die sensorischen Eigenschaften von Fleischprodukten zu verzichten. Um dem Verbraucher in seinem Wunsch nach fleischalternativen Produkten auf Basis pflanzlicher Proteine nachzukommen, sollen diese Produkte tierischem Fleisch in Erscheinung, Farbe, Geschmack und Textur ähneln.

Fleischanaloge Produkte können mittels Extrusion bei hohen Temperaturen ($T > 100\text{ °C}$) und Wassergehalten (ca. 40 - 80 % Wasser) und einer nachgeschalteten, langen, kühlbaren Düse ($T < 100\text{ °C}$) hergestellt werden. Durch thermomechanische Beanspruchung im Schneckenbereich des Extruders entfalten bzw. denaturieren Proteine, während durch in der Düse vorherrschende einfache Scherströmung die entfaltenen Proteine neu strukturiert werden. Dadurch entsteht idealerweise eine fleischähnliche, faserartige Produkttextur, die durch das Kühlen der Düse stabilisiert wird. Hierbei bilden sich neue Bindungen zwischen den ausgerichteten Proteinmolekülen aus. Die Grundanforderungen an den Prozess sind demnach zwar bekannt. Die Wechselwirkungen zwischen den Prozessabschnitten, deren Einfluss auf die molekulare Proteinstruktur und letztendlich resultierenden Produkteigenschaften sind jedoch wenig untersucht worden, so dass die Produkt- und Prozessgestaltung sich bis heute noch als schwierig erweist und weitgehend dem erfahrungsbasierten „trial-and-error“-Prinzip folgt.

Frau Werner soll im Rahmen ihrer Masterarbeit herausfinden, unter welchen Prozessbedingungen faserartige, anisotrope Proteinnetzwerke auf Basis von Weizenproteinen ausgebildet werden. Basierend auf den Ergebnissen vorheriger Arbeiten, soll Frau Werner hierfür die molekulare Proteinstruktur resultierend durch thermomechanische Beanspruchungen im Schneckenbereich variieren und deren Einfluss auf die Ausbildung eines faserartigen Proteinnetzwerks im Düsenbereich untersuchen. Um die unterschiedlichen Proteinnetzwerke zu charakterisieren, soll Frau Werner mit einer am Institut vorhandenen histologischen Methode arbeiten und die Morpholo-





Institut für Bio -und Lebensmittel-
technik, Bereich I: Lebensmittelver-
fahrenstechnik

gie mittels Licht- und/oder konfokaler Laser Scanning Mikroskopie visualisieren. Ebenso besteht die Möglichkeit die Extrudate mittels instrumenteller Texturanalyse zu untersuchen. Die molekulare Struktur wird Frau Werner hinsichtlich De-/Polymerisationsreaktionen von Weizenproteinen mittels Größenausschlusschromatographie analysieren.

Zu Beginn der Arbeit ist eine Literaturstudie durchzuführen, um auf Grundlage des Stands des Wissens die oben erwähnten Aufgaben zu bearbeiten. Frau Werner wird ihren Versuchsplan und ihre Ergebnisse in Form eines Vortrages im Seminar des Bereichs Lebensmittelverfahrenstechnik präsentieren. Die schriftliche Ausarbeitung der Masterarbeit ist dreifach abzugeben.

Prof. Dr. -Ing. H.P. Schuchmann

Beginn: 01.03.2016

Betreuer: Dipl.-Ing. Valerie Pietsch



Inhaltsverzeichnis

<i>Sperrvermerk</i>	I
<i>Eidesstattliche Erklärung</i>	II
Danksagung	III
Aufgabenstellung	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Extrusion in der Lebensmittelproduktion	3
2.1.1 Betriebsweise der High Moisture Extrusion	3
2.1.2 Der Spezifische mechanische Energieeintrag	5
2.1.3 Einfluss der Prozessparameter auf Systemparameter und Produkteigenschaften im Schnecken- und Düsenbereich	6
2.1.3.1 Schneckenbereich	7
2.1.3.2 Düsenbereich	8
2.2 Weizenprotein	9
2.2.1 Einfluss thermischer und mechanischer Beanspruchung auf das Polymerisationsverhalten von Weizenproteinen	10
2.2.2 Einfluss reduzierender Additive auf das Polymerisationsverhalten von Weizenproteinen	12
2.2.3 Löslichkeitsindex	15
2.3 Makroskopische Beurteilung der Faserstruktur	17
2.4 Mikroskopie der Faserstruktur	18
2.5 Charakterisierung der Produkttextur von Fleischersatzprodukten Extrusion	19
3 Material und Methoden	23
3.1 Rohmaterial	23

3.2	L-Cystein	23
3.3	Extrusion.....	23
3.4	Versuchsaufbau.....	25
3.5	Versuchsdurchführung.....	25
3.6	Verweilzeitmessung.....	26
3.7	Wassergehalt	26
3.8	Charakterisierung der Produkteigenschaften von Fleischersatzprodukten.....	26
3.8.1	Extrahierbarkeit	27
3.8.1.1	Chromatographie.....	28
3.8.2	Makroskopisch	29
3.8.3	Mikroskopisch	29
3.8.3.1	Schnitte.....	29
3.8.3.2	Färbung.....	30
3.8.3.3	Digitale Bildauswertung.....	31
3.8.4	Texturmessung	32
4	Ergebnisse und Diskussion.....	35
4.1	Einfluss der unabhängigen Prozessparameter auf die Prozessbedingungen während der High Moisture Extrusion	35
4.1.1	Prozessbedingungen im Schneckenbereich.....	35
4.1.2	Prozessbedingungen im Düsenbereich	39
4.2	Makroskopische Veränderungen	41
4.3	Mikroskopische Veränderungen.....	44
4.3.1.1	Objektive Auswertung mittels Bildanalyse.....	46
4.4	Einfluss der unabhängigen Prozessparameter auf das Polymerisationsverhalten von Weizenproteinen	47
4.5	Einfluss der unabhängigen Prozessparameter auf die Produkttextur.....	51
4.6	Einfluss der Zugabe von L-Cystein auf die Extrusionsparameter und Produkteigenschaften.....	53

4.6.1	Einfluss der unabhängigen Größen auf die Prozessparameter bei L-Cysteinzugabe.....	53
4.6.2	Makroskopische Veränderungen bei L-Cysteinzugabe.....	54
4.6.3	Mikroskopische Veränderungen bei L-Cysteinzugabe.....	57
4.6.4	Einfluss von L-Cystein auf das Polymerisationsverhalten	58
4.6.5	Einfluss von L-Cystein auf die Produkttextur	60
4.7	Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Produkteigenschaften	61
5	Zusammenfassung	64
6	Ausblick.....	66
7	Literaturverzeichnis.....	I
8	Abbildungsverzeichnis	VIII
9	Tabellenverzeichnis.....	XIII
Anhang	A

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Formelzeichen

A	Fläche	m ² , mm ² , pixel
c	Konzentration	%, g/L, g/kg
E	Elastizitätsmodul	N/mm ²
F	Kraft	N
L	Länge	m, mm
L _i	Löslichkeitsindex	-
M	Drehmoment	Nm
m	Durchsatz	kg/h, kg/min
N	Drehzahl	U/min
P	Leistung	Wh
SME	Spezifischer mechanischer Energieeintrag	Wh/kg
T	Temperatur	°C
T _M	Materialtemperatur	°C
U	Umfang	Pixel
ε	Dehnung	%
σ	Spannung	N/mm ²

Abkürzungen

DTT	Dithiothreitol
E-Modul	Elastizitätsmodul
HMW	Hohes Molekulargewicht
LMW	Niedriges Molekulargewicht
n	Lichtbrechungskoeffizient
NaCl	Natriumchlorid
SDS	Natriumlaurylsulfat

1 Einleitung

Im Zeitraum von 1990 bis 2014 sank der Fleischverzehr in Deutschland um 6kg pro Jahr und Kopf. Der sinkende Fleischverzehr geht mit dem steigenden Gesundheits- und Umweltbewusstsein einher. Die Reduzierung des Fleischkonsums geschieht häufig aus ökologischen und ethischen Gründen, da die Ackerflächen nicht ausreichen um sieben Milliarden Menschen mit 60 kg Fleisch pro Kopf und Jahr zu versorgen. Viele Konsumenten wollen jedoch nicht auf den geschmacklichen und sensorischen Genuss, welchen Fleischprodukte bieten, verzichten. So ist ein Trend zu pflanzlichen Fleischalternativen entstanden, was auch am immer größer werdenden Sortiment im Lebensmitteleinzelhandel, zu erkennen ist (Eyerund, 2015). Laut einer Statistik der Rügenwalder Mühle werden die auf dem Markt verfügbaren Produkte vom Verbraucher als zu teuer oder nicht schmackhaft bezeichnet. Bei der Herstellung ist zu beachten, dass der sensorische Eindruck nicht nur durch den Geschmack gebildet wird, sondern auch die Textur ein konsumrelevantes Qualitätskriterium darstellt. (Winopal, et al., 2015). Deshalb ist es Ziel: faserähnliche Strukturen die denen des Fleisches gleichen zu erzeugen. Die am häufigsten verwendeten pflanzlichen Eiweißquellen stellen Soja und Weizenprotein dar. Die Konsistenz des Weizenproteins wird als fester als die von dem aus Sojaprotein hergestellten Tofu wahrgenommen. Dadurch kommt Weizenprotein näher an das Mundgefühl von Fleisch heran (Horlemann, et al., 2015).

Laut Umfrage der Rügenwalder Mühle wurden auf dem Markt verfügbare Fleischersatzprodukte als zu teuer empfunden. Hierfür bietet sich die Extrusion als Prozess zur kostengünstigen Herstellung von Fleischanlog an. (Schuchmann, et al., 2005). Extruder können und werden vermehrt auch zur Herstellung von texturierten, pflanzlichen Proteinen eingesetzt. Um mittels Extrusion gezielt Fleischersatzprodukte mit einem bestimmten Qualitätsprofil herstellen zu können, muss zunächst verstanden werden wie die Prozessparameter des Extruders mit den entstehenden Produkteigenschaften zusammenhängen. Diese Zusammenhänge, nämlich welche Prozessparameter die gewünschten fleischähnlichen Fasern im Produkt erzeugen, sind in Bezug auf Weizenprotein noch nicht abschließend erforscht. Das Zusammenspiel zwischen Prozessparametern, wie Durchsatz; Temperatur, und Scherung, die direkt am Extruder eingestellt werden können und ihr Einfluss auf die Produkteigenschaften, sollen in dieser Arbeit untersucht werden. Die Prozessparameter beeinflussen die Produkteigenschaften jedoch nur indi-

rekt. Dafür ist es notwendig die Wechselwirkungen, welche zwischen Prozess, Struktur, und Produkt stattfinden, verstehen zu können. Um dies zu überprüfen wurden mittels Extruder Produkte unter variierten Prozessbedingungen produziert. Zudem soll überprüft werden, ob und in welcher Ausprägung Fasern gebildet wurden. Hierzu wurden verschiedene Ansätze zur Bestimmung der provozierten Polymerisation angewendet. Die texturierten Proteine wurden mit unterschiedlichen Methoden hinsichtlich ihrer optischen, chemischen oder physikalischen Merkmale charakterisiert und diese anschließend in Zusammenhang gebracht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Extrusion in der Lebensmittelproduktion

Extruder haben in der Industrie ein weites Anwendungsfeld. Sowohl in der chemischen Polymerproduktion, als auch in der Lebensmittelindustrie werden Extruder zur Herstellung verschiedenster Produkte, wie unter anderem expandierte Snacks, Frühstückscerealien und zur Texturierung von Proteinen, verwendet (White, et al., 2010; Schuchmann, et al., 2005). Die weite Verbreitung des kontinuierlichen Prozesses, lässt sich auf den kostengünstigen Betrieb und die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten zurückführen. Durch die Einstellung der unabhängigen Variablen des Extruders können die Eigenschaften des Produktes beeinflusst werden. Hierzu gehören: die zugegebene Wassermenge, die Extruderbauart, die Schneckenkonfiguration, die Drehzahl, die Temperatur der jeweiligen Gehäuse und die Düsenkonfiguration. Daraus resultieren die abhängigen Variablen wie Verweilzeit, Materialtemperatur, Druck und der mechanische Energieeintrag des Extruders. Es können mittels Extrusion verschiedene verfahrenstechnische Aufgaben bearbeitet werden. Mit der angepassten Konfiguration lassen sich ein oder mehrere Prozessschritte mit nur einem Extruder durchführen. Dabei kann es sich um Mischen, Homogenisieren, Mahlen, Entgasen und Texturieren handeln. Durch die Hitzeeinwirkung von bis zu 180 °C sind auch Kochen, Denaturierung, Pasteurisierung und Enzyminaktivierung möglich. Bei der Verwendung einer Düse ist auch eine Ausformung des Produkts realisierbar. (Riaz, 2000).

2.1.1 Betriebsweise der High Moisture Extrusion

Beim Extrusionsprozess, dessen Teilbereiche in Abb. 1 dargestellt sind, wird im ersten Gehäuse das Rohmaterial dosiert. Anschließend werden die Komponenten hier durch zwei Schnecken verknetet. Entlang der Schnecke befindet sich zunächst der Dosier- und Einzugsbereich in dem der Rohstoff verdichtet wird. Darauf folgt der Knetbereich welcher der Durchmischung der Komponenten dient. Am Ende der der Schnecke ist der Kochbereich zu finden, in dem der hauptsächlich durch Hitze induzierte Kochvorgang stattfindet und die größte Scherbeanspruchung auftritt (Schuchmann, et al., 2005).

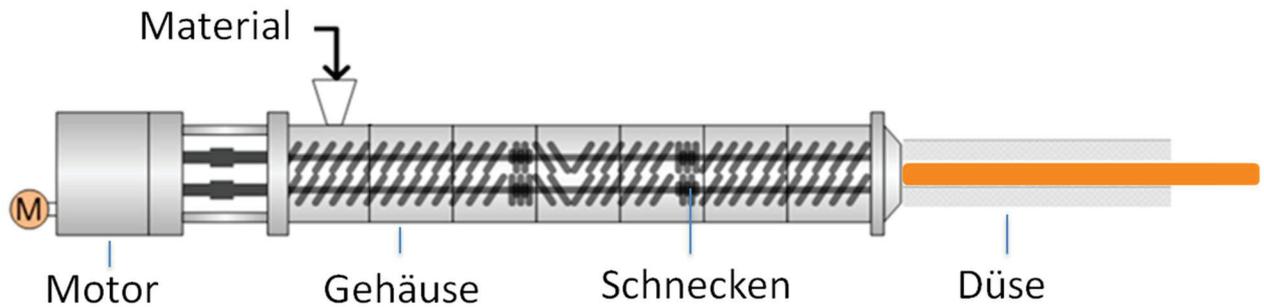


Abb. 1: Aufbau eines Extruders, nach (Emin, 2013).

Ab einem Wassergehalt von 40% spricht man auch von der High Moisture Extrusion (Guy, 2001). Die Drehrichtung der Schnecken kann hier entweder gleich- oder gegenläufig sein. Zusätzlich - zur Verbesserung der Pumpwirkung - können sie ineinandergreifend konstruiert sein (White, et al., 2010). Für texturiertes Pflanzenprotein (TVP) werden meist gleichläufige Doppelschneckenextruder verwendet, da dieses einen Wassergehalt von 50-65 % aufweist (Riaz, 2000). Die gleichläufigen Schnecken bieten zudem den Vorteil, dass sie selbstreinigend sind (Riaz, 2000; Moscicki, 2011). Außerdem weisen sie auch bei zähem, klebrigen und Material mit hoher Feuchtigkeit eine gute Pumpwirkung auf (Guy, 2001).

Die Schnecken werden aus einzelnen Elementen zusammengesetzt. Je nach Konfiguration haben diese unterschiedlichen Einflüsse auf den Produktstrom. Man kann sie, wie in Abb. 2 dargestellt, in Fördererlemente, Rückfördererlemente und Knetelemente einteilen.

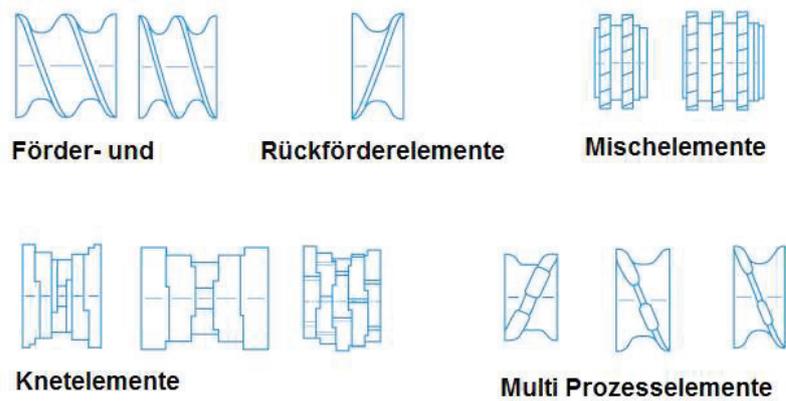


Abb. 2: Auswahl einiger in Extrudern häufig verwendeter Schneckenlemente unterschiedlicher Funktion (KraussMaffei Berstorff, 2016).

Fördererelemente sorgen für den Transport und die Pumpwirkung durch den Extruder. Um den mechanischen Energieeintrag und die Verweilzeit zu erhöhen, können der Schnecke Rückfördererelemente und Knetelemente hinzugefügt werden. Auch die Beschaffenheit der Innenwand der Gehäuse wirkt sich auf den Prozess aus. Zumeist wird aufgrund der besseren Reinigungsmöglichkeit eine glatte Wand bevorzugt, jedoch gibt es Bauarten mit Rillen, welche die Scherung und auch die Verweilzeit des Produktes im Gehäuse erhöhen (Riaz, 2000).

Am Ende der beheizbaren Gehäuse kann noch eine Düse angebracht werden. Die Ausformung des Produkts findet erst außerhalb des Schneckenbereiches, in der Düse statt (Schuchmann, et al., 2005). Es kann sich um eine reine formgebende Düse handeln, die aber auch - je nach Anwendungszweck - beheiz- oder kühlbar sein kann (Guy, 2001).

2.1.2 Der Spezifische mechanische Energieeintrag

Zum Verständnis der folgenden Ausführungen wird an dieser Stelle der spezifische, mechanische Energieeintrag (SME) eingeführt. Er stellt eine gängige Kenngröße der mechanischen Energien im Prozess dar. Außer der thermischen Energie wird der Produktstrom, durch Einwirkung der Schnecken, mechanischen Einflüssen wie Scherung und Schubspannung ausgesetzt (Schuchmann, et al., 2005). Bei der Extrusion von Sojaprotein hat sich durch Variation der mechanischen Beanspruchung ein signifikanter Einfluss auf die Textur gezeigt (Fang, et al., 2014). Zur Berechnung wurde von Meuser der Spezifische mechanische Energieeintrag entwickelt. Er lässt sich, mit (Gl. 1, über die relativ einfach messbaren mechanischen Eingangsgrößen wie: Druck, Drehmoment, Durchsatz und Schneckendrehzahl berechnen. (van Lengerich, 1984).

$$SME = \frac{P}{\dot{m}} = \frac{P_{max}}{\dot{m}} \cdot \frac{N_{akt}}{N_{max}} \cdot \frac{M_{d,akt} - M_{d,leer}}{100} \quad (\text{Gl. 1})$$

P_{max} = maximale Motorleistung in Wh

$M_{d,akt}$ = aktuelles Drehmoment in Nm

\dot{m} = aktueller Durchsatz in $\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$

N_{akt} = aktuelle Schneckendrehzahl in $\text{U} \cdot \text{min}^{-1}$

Teilweise wandelt sich jedoch die mechanische Energie in thermische Energie um (Riaz, 2000). An welchem Ort und in welchem Maß die Umwandlung stattfindet, kann mit dieser Formel jedoch nicht festgestellt werden.

2.1.3 Einfluss der Prozessparameter auf Systemparameter und Produkteigenschaften im Schnecken- und Düsenbereich

Im komplexen System des Extruders beeinflussen sich die Parameter gegenseitig und sind durch die Bauart gerätespezifisch. Zusammenhänge die innerhalb eines Gesamtsystems gefunden wurden lassen sich kaum auf andere Systeme übertragen. Ein Schema, wie die Prozessparameter mit den Systemparametern und daraus resultierenden Qualitätsattributen wechselwirken, ist in Abb. 3 dargestellt. Bei den Systemparametern handelt es sich um integrale Größen, wobei es jedoch durch die Messung dieser Kenngrößen nicht möglich ist, die Prozessbedingungen zu bestimmen. Bei Erhöhung der Drehzahl steigt der Mechanische Energieeintrag. Dabei kommt es zu Reibungsverlusten welche wiederum in Wärmeenergie umgewandelt werden können, was indirekt zu einer Erhöhung der Temperatur führt. So können Veränderungen auch durch andere physikalische Prozesse verursacht werden als angenommen wurde (Riaz, 2000).

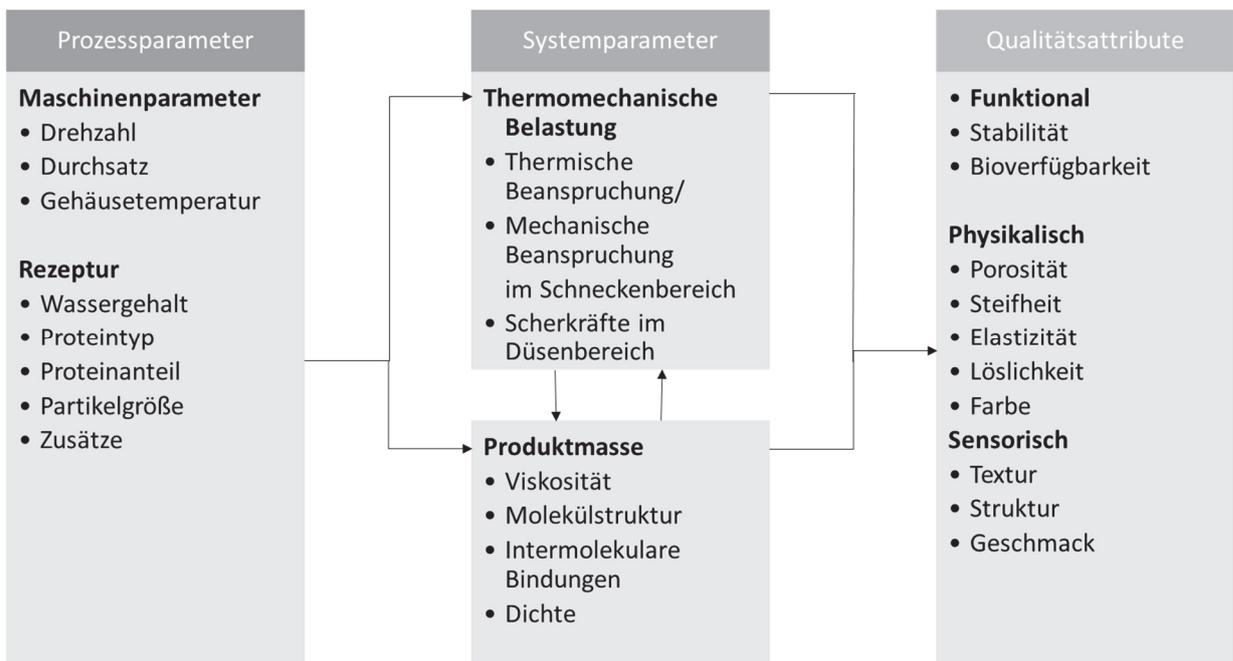


Abb. 3: Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern, Systemparametern und Qualitätsattributen des Produktes nach (Emin, 2013).

Zur Herstellung eines fleischanlogen Produktes können im Schneckenbereich die Temperatur der Gehäuse, die Drehzahl der Schnecken und der Durchsatz variiert werden. Ziel ist herauszuarbeiten in welchem Bereich die einzelnen Parameter, in Wechselwirkung, die gewünschten Produkteigenschaften hervorrufen. Eine Anforderung an den Prozess ist eine ausreichende Denaturierung des Proteins zu erreichen, wofür eine ausreichend hohe Temperatur notwendig ist. Im Zusammenspiel damit kann die Drehzahl zum Eintrag mechanischer Energie führen. Indirekt kann der Einfluss dieser Parameter auch durch den Durchsatz beeinflusst werden. Das Prozessfenster in dem das gewünschte Fleischanlog zu finden ist, soll durch die Untersuchungen eingegrenzt werden.

In Vorversuchen wurde schon festgestellt, dass die Polymerisation von Proteinen durch Veränderung der Prozessparameter beeinflusst werden kann (Richter, 2016). Die Veränderung der Extruderparameter wird zunächst im Schneckenbereich wirksam. Die daraus resultierenden Eigenschaften beeinflussen jedoch das Verhalten in der Düse. Die Wirkung der Düsenkonfiguration muss also auch im Zusammenspiel mit den Parametern des Extruders betrachtet werden.

2.1.3.1 Schneckenbereich

In welchem Maße die Kenngrößen beeinflusst werden, hängt im Wesentlichen vom zu extrudierenden Produkt ab. Je nach Herkunft des Proteins finden andere Reaktionen auf die Kenngrößen statt. Mit steigendem Wasser- und Lipidgehalt sinkt die Viskosität. Ein höherer Wassergehalt bei der High Moisture Extrusion führt zu einer schlechteren Faserung im Produkt (Lin, et al., 2002). Diese Zusatzstoffe verringern die Scherung innerhalb der Schmelze. Das führt darüber hinaus zu einer Verringerung des spezifischen mechanischen Energieeintrags. (Schuchmann, et al., 2005; Noguchi, 1989a). Der Einfluss des Wassergehalts auf den SME wird mit steigender Temperatur geringer (Fischer, 2004; Singh, et al., 1997). Ist der Wassergehalt relativ niedrig, zeigt sich dies in einem Anstieg des Produktdrucks, der Temperatur und dem SME (Lin, et al., 2002). Eine aggressive Schnecke mit vielen Rückfördererlemten erhöht wiederum die Verweilzeit und den SME, was weiter durch die Umwandlung von mechanischer, hin zu thermischer Energie, zu einer Erhöhung der Produkttemperatur führt. Die stärkere mechanische Beanspruchung zeigt sich auch bei steigender Drehzahl. Hieraus resultiert wiederum eine Verringerung der Verweilzeit (Schuchmann, et al., 2005).

Will man aus proteinreichen Rohstoffen eine faserähnliche Struktur zu erzeugen, hat sich gezeigt, dass Scherung und Dehnströmung einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung anisotroper Produkte haben (Manski, et al., 2007). Wird die Scherbeanspruchung im Zusammenhang mit hohen Temperaturen zu intensiv, kommt es im plastifizierten Protein zu Abbauprozessen (Pommet, et al., 2004; Yao, et al., 2004). Hierbei zeigt sich wie die Anisotropie und Faserigkeit sich in den einzelnen Bereichen des Extruders - von der Zugabe des Rohstoffs bis zur Düse - verändern. Im Verlauf des Prozesses - von der Dosierung bis zur Düse - steigt die Anisotropie deutlich an (Osen, et al., 2014).

Welche strukturellen Eigenschaften das Produkt am Ende des Extrusionsprozesses aufweist hängt stark mit den reversiblen und irreversiblen Denaturierungsprozessen zusammen. Dies gilt sowohl für die Reaktionen im Extruder, als auch für jene in der Düse (Arêas, 1992). Die thermische Beanspruchung hat den offensichtlich größten Effekt auf die Morphologie des Produktes, da unterhalb von 90 °C die Expansion und Schichtbildung, sowie die hitzebedingte Denaturierung der Proteine, nicht stattfindet (Cheftel, et al., 1992). Im Bereich von 140-180 °C werden bevorzugt molekulare Bindungen gebildet (Arêas, 1992). Dadurch erhält man bei diesen Temperaturen Produkte mit stärker verknüpften Molekülen (Thiebaud M., 1996) Für den Übergang der Proteine in die Schmelze muss sich das Produkt für eine ausreichende Verweilzeit im Extruder befinden. In der Kochzone ist die Temperatur dabei am höchsten. Hierbei lösen sich die Aggregate zu einer Schmelze auf (Cheftel, et al., 1992). Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es zur Verringerung der Viskosität, was sich in einem geringeren Druck im Extruder zeigt (Schuchmann, et al., 2005).

2.1.3.2 Düsenbereich

Auf den Schneckenbereich folgt bei der High Moisture Extrusion meist eine Düse. Beim Eintritt in diese Düse wird die Schmelze abgekühlt. Dafür muss die Düse über ein Kühlmittel gekühlt werden. Der Druck wird am Ende der Schnecken auch maßgeblich durch die Düse bestimmt. Weist diese einen geringen Querschnitt auf, steigt der Druck im Extruder (Schuchmann, et al., 2005). Die Form der Düse sollte möglichst rechteckig sein, um so eine rasche, durchgängige Abkühlung zu ermöglichen (Cheftel, et al., 1992). Bei nicht ausreichender Verweilzeit kommt es zu mangelnder Abkühlung. Durch den hohen Wassergehalt verdampft das Wasser bei Druckabfall außerhalb des Extruders schlagartig, was wiederum zu Blasenbildung führt. (Bouvier, et al., 2014) Während sich das Protein noch vor der Düse in

Schmelze befindet, beginnen sich in der Düse Faserstrukturen zu bilden (Gwiazda, et al., 1987). Durch die Scherung in der Düse richten sich die Proteine in Strömungsrichtung aus. Dieser Effekt kann durch einen kleinen Durchmesser oder Zusatzelemente wie Lochscheiben, verstärkt werden (Harper, 1981). In der Düse kommt es zur Ausbildung eines laminaren Flussprofils. Dies kommt dadurch zustande, da in der Düse die Schmelze von der Wand der Düse, zum Kern hin abkühlt. Während sich die Struktur außen schon festigt, bleibt das Produkt im Inneren noch weich. Auch dieser Effekt kann zu einer anisotropen Textur des Produktes beitragen (Cheftel, et al., 1992). Wie genau die Temperatur das Flussprofil von Weizenprotein beeinflusst ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Auch wie sich die Einstellung der Düsenparameter auf die Scherkräfte auswirken und diese wiederum auf die Produkteigenschaften wirken, ist kaum untersucht.

2.2 Weizenprotein

Weizenprotein ist auch unter der Bezeichnung Gluten bekannt. Weizenmehl enthält zwischen 7 und 15 % Protein. Von diesem sind wiederum 18 % Albumine und Globuline, also in Wasser oder Salzlösung löslich. 6-13 % des Mehls bestehen aus Gluten (Atwell, 2001). Um das Gluten zu erhalten, wird es durch Auswaschen von der Stärke getrennt. Meist wird vitales Weizengluten verwendet. Das bedeutet: es wurde unter kontrollierten Bedingungen so getrocknet, dass es seine funktionellen Eigenschaften behält (Day, et al., 2006). Auch darf das Gluten dafür nur mechanisch, also nicht chemisch, separiert worden sein. Nach dem Abtrennen kommt man mit dieser Methode auf 80 % Proteingehalt und 20% weitere Begleitstoffe. Neben dem unlöslichen Gluten enthält das Trockenprodukt noch etwa 8% Lipide und 2% weitere Kohlenhydrate, in Form von Hemicellulosen. Der Restanteil ist nicht abgetrennte Stärke (Ebermann, et al., 2011).

Das Gluten des Weizens besteht hauptsächlich aus den beiden Proteinen Glutenin und Gliadin. Sie lassen sich in die beiden sogenannten Osborne Fraktionen: Prolamine und Gluteline, unterteilen. Diese können durch Extraktion mit 70 %igem Ethanol unterschieden werden. Das kleinere Gliadin (Prolamin) lässt sich in alkoholischer Lösung extrahieren. Die alkoholunlöslichen, größeren Gluteline (Glutenin) bleiben zurück. Das Glutenin ist in verdünnten Säuren (Ebermann, et al., 2011) und in Natriumlaurylsulfathaltigen Lösungen löslich (Klingler, 2010). Weiter werden diese beiden Proteine noch nach ihrer Größe in Unterfraktionen aufgeteilt. Sie werden je nach Wanderungsgeschwindigkeit im elektrophoretischen Feld mit griechischen Buchstaben benannt (Ebermann, et al., 2011). Die Hochmolekulare Fraktion besteht aus den

Gluteninen, den HMW – Untereinheiten mit einem Molekulargewicht von 100.000 und größer. Weiter unterteilt werden sie in Moleküle hochmolekularen und niederen Molekulargewichts (Wiesner, 2007). Gliadine haben ein Molekulargewicht von 30.000 bis 125.000 (Atwell, 2001). Diese niedermolekularen Gliadine werden in die α -Gliadine, γ -Gliadine und LMW - Untereinheiten von Glutenin unterteilt. In der Gruppe mittlern Molekulargewichts finden sich die ω 5-Gliadine und ω 1,2-Gliadine (Belitz, et al., 2008).

Im Endprodukt Gluten kommt Gliadin als Einzelstang mit kompakter helikaler Struktur vor, während Glutenin aus vielen β -Schleifen besteht, die eine β -Helix bilden. Diese Struktur wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Bei mechanischer Beanspruchung verformt sich diese Sekundärstruktur, kehrt jedoch wieder in ihre Ursprungsform zurück, wodurch sich der elastische Charakter des Glutenins erklären lässt (Atwell, 2001). Die kleineren Prolamine wirken vorallem als „Lösungsmittel“ für Gluteline. Sie sind für die Viskosität verantwortlich. Das Glutenin sorgt dagegen für die Festigkeit und Elastizität des Glutens (Belitz, et al., 2008).

2.2.1 Einfluss thermischer und mechanischer Beanspruchung auf das Polymerisationsverhalten von Weizenproteinen

Die beiden Proteinfraktionen, Gluenin und Gliadin, können durch Bildung von Disulfidbrücken polymerisieren. Das Glutenin kann die Disulfidbrücken, wie in Abb. 4 zu sehen ist, sowohl intramolekular (gelb), als auch intermolekular (rot) mit anderen Gluteninen und Gliadin, knüpfen. Durch Spaltung von intramolekularen Disulfidbrücken in Gluteninen können wiederum niedermolekulare Gliadine entstehen (Atwell, 2001).

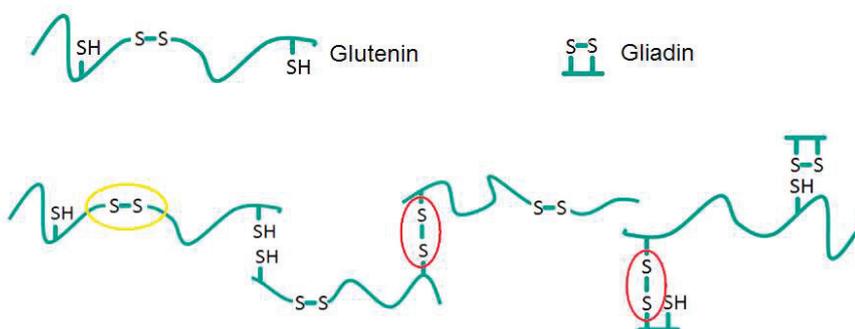


Abb. 4: Die Glutenbestandteile Glutenin und Gliadin und deren intramolekulare- (gelb) intermolekulare- (rot) Disulfidbrücken nach (Lagrain, et al., 2008).

Damit Disulfidbrücken gebildet werden können, bedarf es schwefelhaltiger Aminosäuren in den Proteinen. Die α -, β - und γ -Gliadine enthalten mit 1,8–2,5 % Cystein und 1 % Methionin, relativ viele Sulfohydrylgruppen, während die ω -Gliadine mit 0,1% schwefelhaltiger Aminosäuren, in ihrer Fähigkeit Disulfidbrücken bilden zu können, zu vernachlässigen sind (Ebermann, et al., 2011).

Weegels, et al., (1994) fanden heraus, dass sich bei mehr als 21 % Wassergehalt des Protein-teiges, die Konformation des Glutens verändert. Die Bildung und Stabilisierung durch Disulfidbrücken findet bei höherer Temperatur und höherem Wassergehalt einfacher statt. Die Polymerisation des Glutens kann durch Physikalische Größen, wie Temperatur und Scherung, beeinflusst werden (Strecker, et al., 1995). Durch Protein-Protein-Wechselwirkungen können hydrophobe Regionen verdeckt werden, was die Polymerisierung vermindern kann. Mit sinkenden freien Sulfohydrylgruppen im Protein sinkt die Löslichkeit (Weegels, et al., 1994). Bei einer Temperatur von 75 °C falten sich die Gluteninproteine auf. Es werden Sulfohydrylgruppen freigelegt, wodurch die Bildung von Disulfidbrücken erleichtert wird. Steigt die Temperatur also deutlich über 75 °C, können die Glutenine auch neue Disulfidbrücken mit anderen Gluteninen bilden (Schofield, et al., 1983). Laut der Untersuchungen von Strecker, et al., (1995) ist die Polymerisation unter Hitzeeinwirkung stark zeitabhängig. Bei den kurzen Verweilzeiten, wie sie im Extruder vorherrschen, konnte Strecker keine Beteiligung der Gliadine am polymerisationsgeschehen feststellen. Sie vermindern vielmehr den Einfluss der Scherung auf die Glutenine. Mechanische Scherbeanspruchungen hingegen führen zum Abbau von Verknüpfungen und zur Verringerung der Viskosität (Strecker, et al., 1995). Bei der Abkühlung - zum Beispiel in einer Düse - wird die im heißen, flüssigen Zustand durch die Denaturierung gebildete Struktur gefestigt. Hierbei stabilisieren neugebildete Disulfidbrücken die molekulare Konformation. (Schofield, et al., 1983). Je nach Polymerisierung werden andere anisotrope Proteinnetzwerke entstehen. Wie Morphologie und anisotrope Proteiennetzwerke zusammenhängen ist der Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit.

2.2.2 Einfluss reduzierender Additive auf das Polymerisationsverhalten von Weizenproteinen

Bei der Bildung von Polymeren, durch die Vernetzung der Sulfohydrylgruppen, sind nicht nur die zuvor genannten physikalischen Größen, wie thermische und mechanische Energie, Möglichkeiten die Polymerisation zu beeinflussen. Auch reduzierende Zusätze können die Bildung von Disulfidbrücken verbessern. Es entstehen Makromoleküle, deren Löslichkeit abnimmt. Dabei wurde eine erhöhte Viskosität der Proben festgestellt. Dies lässt auf einen positiven Effekt reduzierender Agenzien auf die Strukturierung schließen (Lagrain, et al., 2008). L-Cystein stellt solch eine reduzierende Substanz dar, die Einfluss auf das Protein nehmen kann.

Chemisch ist L-Cystein eine nicht essentielle Aminosäure. Durch die Löslichkeit von ca. 160 g/l besitzt es eine gute Wasserlöslichkeit. Außerdem ist L-Cystein, mit einem Schmelzbereich um die 220-228 °C und einer Zersetzungstemperatur von 240 °C, sehr hitzestabil (Karl Roth GmbH, 2016). Diese Eigenschaft ist es gut für die hohen thermischen Belastungen im Extruder geeignet. L-Cystein ist ein - nach Zusatzstoff- Zulassungsverordnung erlaubter - Zusatzstoff mit der E-Nummer 920. Er findet häufig in Teigen für Backwaren Anwendung und darf ohne Höchstmengenbegrenzung (quantum satis) verwendet werden. In der Backwarenindustrie wird L-Cystein als Mehlbehandlungsmittel eingesetzt (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung - ZZuV Anlage 4 zu § 5 Abs. 1 und § 7, 1998). Es soll dem Teig bessere Verarbeitungseigenschaften geben, indem es den Teig weicher werden und dadurch besser aufgehen lässt.

Das L-Cystein ist das natürlich vorkommende Isomer der Aminosäure. Diese Aminosäure besitzt eine reaktive Thiolgruppe, wodurch sie die Fähigkeit erlangt als Reduktionsmittel zu wirken. Verbinden sich zwei Cysteinmoleküle wie in Abb. 5, indem sie eine Disulfidbrücke bilden, entsteht auf diese Weise das Dimer Cystin Als Bestandteil der Proteine führt die Aminosäure zur Bildung von Disulfidbrücken. Die Verknüpfungen führen innerhalb des Proteins zur Stabilisierung der Tertiärstruktur (Baltes, et al., 2011).

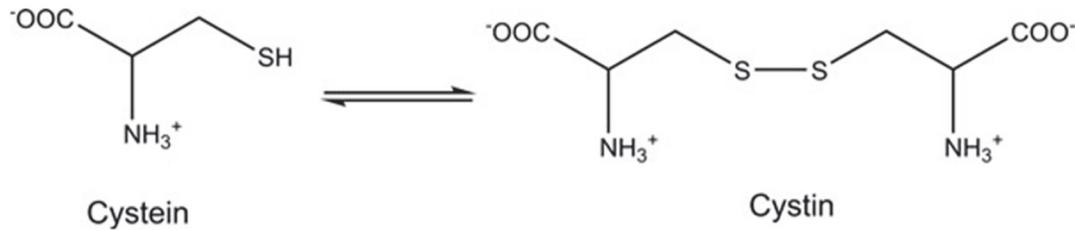


Abb. 5: Die Aminosäure Cystein und die dimerisierung zu Cystin (Baltes, et al., 2011).

Die Beeinflussung der Polymerisation während der Extrusion wird auf die Fähigkeit des L-Cystein zurückgeführt, Disulfidbrücken aufbrechen zu können, wodurch an anderer Stelle neue gebildet werden können. Die zunächst sehr kompakten Proteine werden destabilisiert, falten sich auf und legen reaktionsfähige Sulfohydrylgruppen frei (Atwell, 2001). So kann die Bildung der intermolekularen Disulfidbrücken positiv beeinflusst werden (Ebermann, et al., 2011). Die Verbesserung der Polymerisierung und der vernetzenden Eigenschaften des L-Cysteins lässt sich auf die Reaktionen des Thiol-Disulfid-Austausches zurückführen. Mit den in Abb. 6 dargestellten Reaktionen ist die Proteinkettenverlängerung nachvollziehbar. Das L-Cystein sorgt dafür, dass sich durch Aufspaltung der Disulfidbrücken im Gliadin, das Gliadin aufklappt und an der Polymerisation beteiligt werden kann (Schurer, et al., 2007).

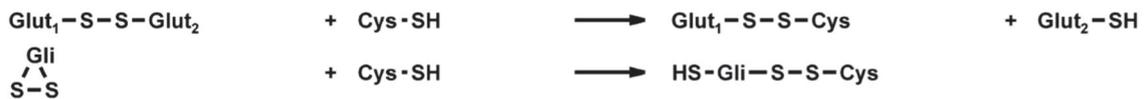


Abb. 6: Durch Cystein induzierte Reaktionen bei Glutenin und Gliadin (Schurer, et al., 2007).

Bei der Extrusion kann dadurch die Deformierbarkeit verringert und die Faserbildung verbessert werden. Durch die Spaltung der Disulfidbrücken und Denaturierung, durch Hitze oder reaktiv durch L-Cystein, wird die Ausrichtung durch Scherung erleichtert. Beim Abkühlen, zum Beispiel nach einer formenden oder in einer gekühlten Düse, wird die Struktur dann gefestigt (Kelly, et al., 2002). Es wird erwartet, dass die Zugabe die Polymerisation und somit auch die Elastizität beeinflusst. Durch die Zugabe von L-Cystein ließ sich in den Untersuchungen von Schurer et al., (2007) tatsächlich eine höhere Zugfestigkeit erzielen. Mit steigender Menge an Cystein erhöht sich auch die Festigkeit. So konnte mit der geringsten Zugabe an L-Cystein eine größere Zugfestigkeit erreicht werden, als bei den Proben ohne Zusatz und 70 °C Temperatureinwirkung festgestellt werden konnte. Untersuchungen des Polymerisationsverhaltens

von Weizenproteinen Cuq, et al., (2000) stellten fest, dass eine Temperatureinwirkung bis 135 °C die Löslichkeit in einem SDS-haltigen Puffer verringert. Fang, et al., (2014) und Fischer (2004) konnten mit dem Vergleich der Löslichkeit, die molekularen Vorgänge in Proteinen darstellen und dies als Indikator für die Veränderung der Vernetzung von Proteinstrukturen nutzen. Durch die im Lösungspuffer enthaltenen Substanzen werden die nicht-kovalenten Wechselwirkungen unterbunden. Die Ionenstärke, welche durch Salze beeinflusst wird, beeinflusst die Löslichkeit der Proteine (Baltes, et al., 2011). Durch diese Einwirkungen denaturiert das Protein reversibel, während durch Harnstoff und Natriumdodekylsulfat (SDS) eine irreversible Denaturierung hervorgerufen werden kann. Harnstoff wirkt als organisches Lösungsmittel und SDS als grenzflächenaktive Substanz. Die Anlagerung der Tenside führt zur besseren Löslichkeit der Proteine im Wasser. Dabei lösen sich die - durch hydrophobe Wechselwirkungen stabilisierten - Strukturen der Proteine weitgehend auf und die Löslichkeit erhöht sich (Arêas, 1992; Redl, et al., 2003; Liu, et al., 2008). Dabei bleiben die Disulfidbrücken erhalten.

Das Aufbrechen inter- und intramolekularer Disulfidbrücken kann über den Einsatz von Dithiothreitol (DTT) erreicht werden. Durch die reduzierende Wirkung des DTT werden die Disulfidbrücken wieder zu Sulfhydrylgruppen reduziert und das Protein faltet sich auf (Lagrain, et al., 2005; Liu, et al., 2008). Eine aussagekräftige Extraktion von Weizenprotein wurde in einer Pufferlösung aus Phosphatpuffer, Harnstoff und Dithiothreitol vorgenommen (Richter, 2016). Durch Untersuchungen wurde deutlich, dass sowohl nicht-kovalente Wechselwirkungen, als auch kovalente Disulfidbrücken an der Formation der Faserstruktur einen Anteil haben (Liu, et al., 2007).

Anhand der Größe und Verteilung der Moleküle kann eine Aussage über verschiedene Eigenschaften des Proteins getroffen werden. Mit ihnen hängen Parameter wie die Härte, Viskosität, und Reißfestigkeit zusammen (Mori, et al., 1999). Diese Zusammenhänge lassen sich auch in Bezug auf Gluten untersuchen. Das gelöste Protein ist bei 280 nm detektierbar (Richter, 2016). Die Veränderung der Größe der Peaks zeigte den Temperatureinfluss auf die Aggregate. Die Aggregate befinden sich im größeren Molekülbereich. Durch die Behandlung konnte ein weniger großer Peak zur jeweils gleichen Retentionszeit gemessen werden. Die Größenänderung zeigt ein vermindertes Vorhandensein von Molekülen an, was auf eine Zersetzung der Aggregate schließen lässt (Schofield, et al., 1983). Es kann auch der Vergleich der Chromatogramme

anhand der Peakgrößen, von verschiedenen Scherraten ausgesetzter Glutenproben, durchgeführt werden. So konnte die Menge an löslichem Protein vergleichend quantifiziert werden (Strecker, et al., 1995). Zur Feststellung des Einflusses rheologischer Parameter, sowie Temperatur, kann zudem die Molekülgrößenverteilung mittels Chromatographie untersucht werden. Dadurch ist es möglich festzustellen, ob es zu Polymerisierung oder zum Bruch von Glutenproteinen durch die Scherung kam (Redl, et al., 1999).

2.2.3 Löslichkeitsindex

Um feststellen zu können welche neuen Disulfidbrücken durch den Prozess entstanden sind, kann man nun die Löslichkeit der behandelten Proteine mit der des unbehandelten Rohstoffs vergleichen. Je weniger Disulfidbrücken vorhanden und entstanden sind, umso mehr Protein musste sich lösen (Hayta, et al., 2004)

Zur objektiven Betrachtung der Chromatogramme wurde der Löslichkeitsindex eingeführt. Er macht sich zu Nutze, dass über die Peakfläche - bei gleicher Retentionszeit - eine Aussage über die Quantität des detektierten Moleküls getroffen werden kann. Dazu muss man zunächst die einzelnen Fraktionen der Probe erkennen. Gibt man Puffer auf die Säule, kann man den in Abb. 7 zu sehenden, roten Peak messen. Dieser definiert die Substanzen des Puffers. Im vorderen Teil ist kein größeres Teilchen messbar. Dieser Peak tritt auch bei dem in Puffer gelösten Rohstoff und den Proteinen in gleicher Größe auf. Die gelösten Proteine erscheinen nun gut sichtbar vor dem Puffer-Peak. Die Proben unterscheiden sich in der Größe des ersten Peaks deutlich. Das heißt: es ist erkennbar wie viel Protein sich nach der Behandlung im Extruder lösen kann. Die Proben lassen sich über die Fläche ihres ersten Probenpeaks charakterisieren (blau und grün). Der Rohstoff (schwarz) weist immer die höchste Löslichkeit auf.

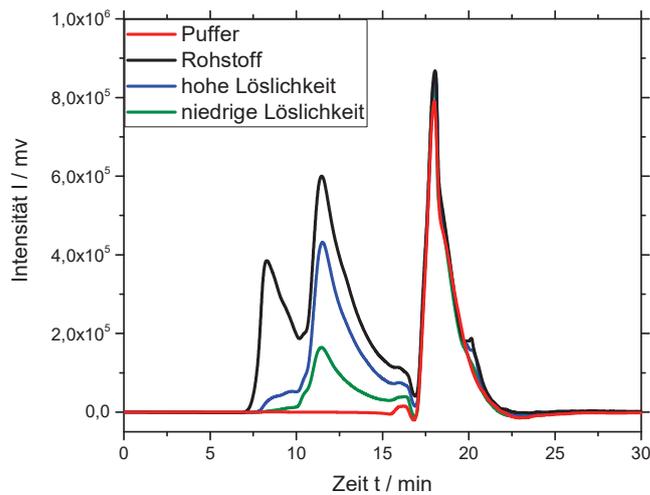


Abb. 7: Chromatogramme des nicht-reduzierenden Puffers (rot), Rohstoffs (schwarz), einer Probe mit hoher (blau) und niedriger (grün) Löslichkeit in nicht reduzierendem Puffer.

Um die Ergebnisse vergleichbar zu machen wurden die Flächen der Proben, wie in **Abb. 8** und **Abb. 9** gekennzeichnet, auf die Fläche des Rohstoffs bezogen. So ergibt sich der Löslichkeitsindex, bei Anwendung von Gleichung (Gl. 2, durch die Division der Fläche des Peaks der Probe, geteilt durch die Fläche des Peaks des Rohstoffs).

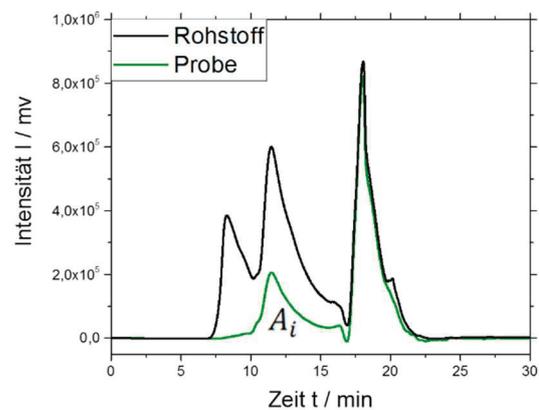
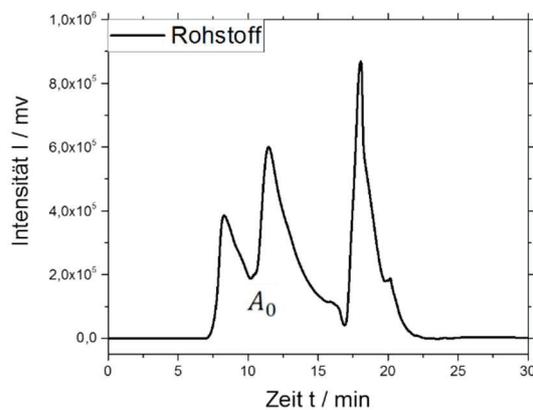


Abb. 8: Chromatogramm des Rohstoffs mit Peakfläche A_0 Abb. 9: Chromatogramm einer Probe mit Peakfläche A_i .

$$L_i = \frac{A_i}{A_0} \quad (\text{Gl. 2})$$

L_i : Löslichkeitsindex

A_i : Peakfläche der Probe

A_0 : Peakfläche des Rohstoffs

Mit dem Löslichkeitsindex kann das Polymerisationsverhalten beschrieben werden. Je mehr Probe sich gelöst hat, umso größer ist der Löslichkeitsindex, wobei der Rohstoff den Löslichkeitsindex von 1 hat.

2.3 Makroskopische Beurteilung der Faserstruktur

Es gibt verschiedene Ansätze beim Zustandekommen der Morphologie der Produkte und wie diese erfasst werden kann. So wird angenommen, dass die Faserigkeit durch verdampfendes Wasser erzeugt wird (Aguilera, et al., 1976). Ein anderer Ansatz führt die Faserbildung auf eine Phasenseparation von Protein und Wasser zurück (Dekkers, et al., 2016). Findet die Bildung der Fasern in der Düse statt, bleibt der innere Bereich länger warm und weist somit eine geringere Viskosität auf. Während es an den äußeren Bereichen zur Scherung kommt, fließt das Protein im inneren mit einer Geschwindigkeit, welche dem Temperaturgradienten folgt, weiter. So bildet sich ein laminares Strömungsprofil aus (Yao, et al., 2004). In Proben welche in einer der Couette-Zelle hergestellt wurden, verlaufen die Fasern parallel (Krintiras, et al., 2014). In der Arbeit von Schimek (2016) hat dieser auch einen Ansatz zur Verknüpfung optisch sichtbarer Formation des Strömungsprofiles, mit den Einstellungen während des Extrusionsversuches vorgestellt. Hierbei wurde versucht die Steigung der Strömungslinien als Wert zu definieren. Ranasinghesagara, et al., (2005) konnten diese Unterschiede auch erkennen und haben sich in verschiedenen Veröffentlichungen mit der Charakterisierung der Morphologie von Fleisch analog aus Sojaprotein beschäftigt. Dazu nutzten sie die Bildanalyse mittels Houghtransformation um einen Faserindex zu entwickeln. In einem weiteren Ansatz wurde mittels Laser die Richtung der Faserorientierung extrudierter Produkte untersucht (Ranasinghesagara, et al., 2009). Diese technisch und mathematisch sehr aufwändigen Methoden bestätigen den einfachen optischen Eindruck, dass visuell Unterschiede in faserigen Fleischersatzprodukten vorhanden sind.

2.4 Mikroskopie der Faserstruktur

Zur Qualitätsüberprüfung werden Lebensmittel wie Wurst häufig mikroskopisch untersucht. So können zum Beispiel Fremdproteine in Wurstwaren entdeckt werden (CVUA-RRW, 2011-2016). Zudem existiert zur Untersuchung eine amtliche Untersuchungsmethode, welche Kohlenhydrate in pflanzlichen Eiweißzubereitungen sichtbar macht (ASU § 64 LFGB L 06.00-13 1989-12, 1989). Diese Methoden beziehen sich mehr auf die Zusammensetzung, als auf die Struktur des Produktes, die in dieser Arbeit dargestellt werden soll.

Bereits Gwiazda, et al., (1987) und Kazemzadeh et al., (1986) konnten unter dem Mikroskop Faserstrukturen von extrudiertem Sojaprotein erkennen. Die Zwischenräume und die länglichen Strukturen sind deutlich voneinander trennbar. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten eine Ausrichtung der Poren nach der Scherströmung. Hierbei wurde angenommen, dass die anisotrope Struktur durch eine Phasentrennung der dispersen Phase ausgelöst wurde (Dekkers, et al., 2016).

Bei den mikroskopischen Untersuchungen ist es wichtig, dass die Beeinflussung durch die Probenpräparation so gering wie möglich gehalten wird. Jeder Behandlungsschritt sollte so wenig wie möglich am Extrudat verändern. Um für die Mikroskopie ausreichend dünne Schnitte anfertigen zu können, werden diese vom Präparat in Form von Scheiben abgeschnitten. Dies gewährleistet auch eine ausreichend dünne Probe, um ein durchgängiges Farbergebnis zu erhalten. Das geschieht meist mit einem Mikrotom. Die Proben werden gleichmäßig an einer Klinge vorbeigeführt, wodurch jedes Mal eine dünne Schicht als Scheibe entsteht. Wenn - wie in der Medizin - eine schnelle minimalinvasive Untersuchung nötig ist, wird die Technik der Gefrierschnitte verwendet. Dabei kommt es nur zum Ausgefrieren des Wassers in der Probe. Zur Verarbeitung ist keine Fixierung der Probe nötig. Außer dem Gefriermedium, in das die Probe zur Stabilisierung und Befestigung auf der Halterung eingebettet wird, erfährt hierbei das Präparat keine Behandlung. Meist bestehen diese Medien aus Zuckern und verhalten sich neutral. So können problemlos verschiedenste Färbungen vorgenommen werden (Lang, 2013). Meistens liegen hier die Schnitttemperaturen bei -5 bis -35 °C. Die Schnittdicken betragen meist unter 30 µm. Nach dem Schneiden werden die Proben auf einen Objektträger aufgebracht, wo sie wieder auftauen und trocknen.

Schnitte neigen unter Hellfeldmikroskopen zu kontrastarmen Bildern. Aus diesem Grund werden die Proben hier zumeist eingefärbt, um die Differenzierung verschiedener Strukturen zu verbessern (Lang, 2013). Mit Färbungen können entweder einzelne Bereiche selektiv farblich hervorgehoben werden oder durch unspezifische Lösung des Farbstoffes, das gesamte Präparat eingefärbt werden. Abhängig von der Reaktion des Färbemittels werden die Färbungen in Physikalische, chemische, und physiochemische unterschieden. Im Falle der physikalischen Färbung löst sich der Farbstoff, je nach Molekül, unterschiedlich gut in Bestandteilen des Präparates. Abhängig von der Dichte der Struktur lassen sich einige Bereiche schlechter färben. Gelingt das Eindringen des Farbstoffs, ist die Färbung stabiler. Meistens wird mit Färbelösungen gefärbt. Hierbei werden die Proben meist in Färbebäder gegeben. Die Gefäße sollten einen Deckel besitzen um das Verdunsten von Lösungsmittel aus der Färbelösung und eine Veränderung der Konzentration über die Färbedauer zu verhindern. Um Stärke sichtbar zu machen bedient man sich meist der Iod-Stärke-Reaktion. Bei der Färbung mittels lugolscher Lösung läuft diese Reaktion ab. Durch die Einbettung der Iodmoleküle in die spiralförmigen Strukturen der Amylose und des Amylopektins, kommt es zu einer blau-roten Färbung (Baltes, et al., 2011). Bei hohen Konzentrationen erscheint die Stärke aufgrund der intensiven Färbung schwarz. Das Iod färbt die gesamte Probe ein. Kleberproteine reagieren auf die Färbung mit Iod- Kaliumiodidlösung mit einer Braunfärbung (Lemitec, 2007).

2.5 Charakterisierung der Produkttextur von Fleischersatzprodukten Extrusion

Der Eindruck vom Geschmack des Lebensmittels entsteht nicht nur durch die chemische Zusammensetzung, sondern auch die physikalischen Eigenschaften werden als bezeichnende Parameter vom Konsumenten erfasst und bestimmen seine Wahrnehmung (Winopal, et al., 2015). In der DIN EN ISO 5492/A1 Sensorische Analyse – Vokabular, ist die Textur als: “Gesamtheit aller rheologischen und strukturellen Eigenschaften eines Lebensmittels, welche durch mechanische, taktile, visuelle und auditive Rezeptoren messbar sind“ (DIN EN ISO 5492/A1, 2009). Bei der Texturierung von proteinreichen Lebensmitteln findet die Strukturierung auf molekularer Ebene statt. Die globulären Proteine falten sich durch Einwirkung von Scherung, Hitze und Druck auf und intramolekulare Bindungen werden aufgebrochen. Dabei richten sich die Proteinketten nach der Scherströmung aus. Bei der Festigung werden neue Bindungen gebildet und somit die neu entstandenen Strukturen gefestigt (Purwanti, et al., 2010).

Bei der Charakterisierung der Textur geht es vor allem um die mechanischen Eigenschaften des Materials. Mit Texturmessgeräten lässt sich die Kraft, welche zur Formänderung des Lebensmittels nötig ist, analysieren (DeMan, 1976). Noguchi, et al., (1989) stellten die Ausrichtung der Fasern in Extrusionsrichtung fest und untersuchten dies mittels Zugversuchen. In ihren Messungen zeigte sich, dass durch die Erhöhung der Temperatur die Festigkeit in Längsrichtung zunahm, während sich die Festigkeit quer zur Extrusionsrichtung kaum änderte (Noguchi, et al., 1989). Auch Krintiras, et al., (2014) untersuchten die Zugfestigkeit von Proben mit durch Scherung ausgerichteten Proteinmatrizes. Die Mischung aus Sojaproteinisolat und Weizengluuten wurde in einer Couette-Zelle Scherung ausgesetzt. Zur Untersuchung wurden aus der Probe, quer und längs der Scherrichtung, Streifen geschnitten. Gemessen wurden hier die Zugspannung, sowie die Zugdehnung der Proben. Im Vergleich mit Rindfleisch zeigte sich hier, dass man mittels Zugprüfung von Proben, in und quer zur Strömungsrichtung, Informationen über die Veränderung der Proteinmatrix erhalten kann (Krintiras, et al., 2014). Zur Charakterisierung der Extrudate verwendeten Chen, et al., (2010) eine Probenform mit verdickten Enden, um eine bessere Befestigung der Probe zu erreichen und eine Schwächung durch Kerbung an den Einspannstellen zu vermeiden. Bei den Versuchen wurde die Probe bis zum Reißen gedehnt und die Reißfestigkeit gemessen. Dabei zeigte sich, dass Temperatur und Scherung die Festigkeit der Proteine beeinflussen (Chen, et al., 2010). Daraus lässt sich ableiten, dass die Texturprüfung, mittels Zugversuch, eine Aussage über die innere Beschaffenheit der Proteine zulässt. Wie schon in Untersuchungen von Sojaprotein festgestellt wurde, beeinflusst die thermische und die mechanische Beanspruchung des Proteins die Steifigkeit der Endprodukte (Fang, et al., 2014; Noguchi, 1989a; Lin, et al., 2002). Dies wird auf die Vernetzung der Proteine zurückgeführt. Somit wird angenommen, dass sich über die Messung des Elastizitätsmoduls eine Aussage über die Bildung einer eher steifen oder elastischen Struktur machen lässt. Bei Untersuchungen wurden diese Zusammenhänge auch bei Weizenprotein erkannt. Diese deuten darauf hin, dass durch die Wärmeeinwirkung im Bereich von 70 bis 150 °C Vernetzungen begünstigt werden, wodurch eine Strukturierung stattfindet (Madeka, et al., 1994).

Zugprüfungen sind in der Werkstoffprüfung eine der am häufigsten durchgeführten Methoden um die Struktur der Materialien zu charakterisieren. Mit ihnen lassen sich die Streckgrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung des Werkstoffes ermitteln. Hierbei wird ein Zugstab senkrecht zur Querschnittsfläche eingespannt. Mittels einer Zugmaschine wird die Probe gleichmä-

big gedehnt. Der Messkopf ermittelt die nötige Kraft, die zur Dehnung um eine bestimmte Länge nötig ist. Anschließend werden die Messwerte in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm, wie in Abb. 10, dargestellt.

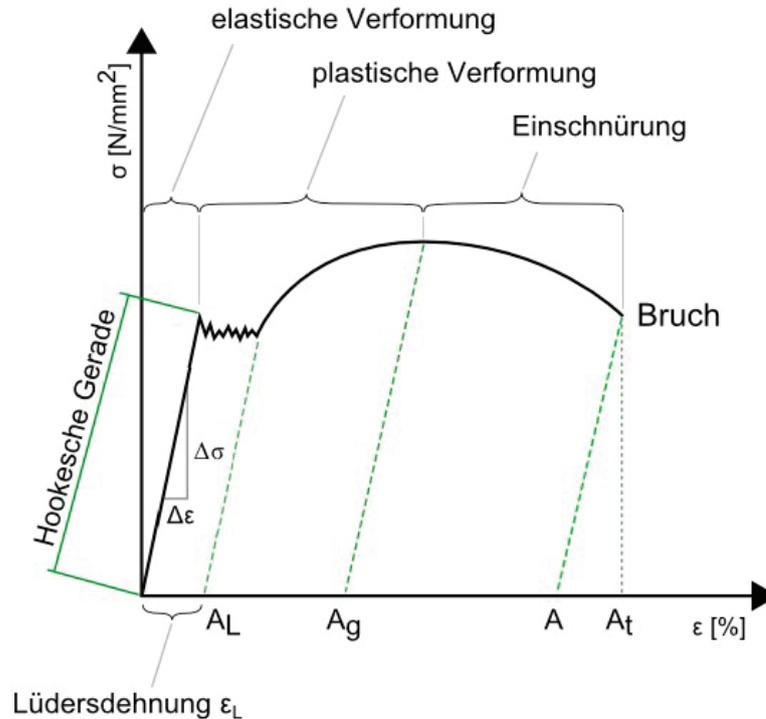


Abb. 10: Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit Hookescher Gerade (Agerer, 2009).

In diesem Diagramm wird die Spannung σ , wie in Gleichung (Gl. 3) zu sehen, die aus der Kraft F , bezogen auf die Querschnittsfläche A , errechnet wird, gegen die Dehnung ϵ , wie in (Gl. 4) zu sehen, die als Längenänderung ΔL bezogen auf die Ursprungslänge L_0 definiert ist, aufgetragen. Am Anfang verläuft die Dehnung bei Beanspruchung linear. Wird der Werkstoff entlastet, kehrt er wieder in die Ursprungslänge zurück. Dieses Verhalten verläuft nach dem Hookeschen Gesetz ab, welches besagt, dass hier die Spannung zur Dehnung proportional ist. Der Bereich in welchem sich die Belastung linear verhält wird daher auch Hookesche Gerade genannt. Oberhalb der Streckgrenze, am Ende der elastischen Verformung, führt weitere Beanspruchung zur plastischen Deformation und schließlich zum Bruch. Die Steigung der Hookeschen Gerade, wie in Gleichung (Gl. 5) zu sehen, wird als das Elastizitätsmodul, oder kurz E-Modul, bezeichnet.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Gl. 3})$$

σ =Spannung /N·mm⁻²

F= Kraft/ N

A= Querschnittsfläche/mm²

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{Gl. 4})$$

ε = Dehnung /%

ΔL = Längenänderung/mm

L_0 =Ursprungslänge / mm

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (\text{Gl. 5})$$

E= Elastizitätsmodul N·mm⁻²

σ =Spannung/ N·mm⁻²

ε = Dehnung [%]

Das E-Modul ist je nach Werkstoff unterschiedlich und bildet somit eine Stoffspezifische Kennzahl. Mit dem E-Modul kann eine Aussage zur Steifheit getroffen werden. So lässt sich sagen, dass ein Material mit großem E-Modul schwerer elastisch zu Deformieren ist, als ein Werkstoff mit kleinerem Wert (Assman, 2009).

3 Material und Methoden

3.1 Rohmaterial

Bei dem in den Extrusionsversuchen verwendete Rohstoff, handelt es sich um vitales Weizen-gluten. Der Hersteller des Proteins ist die Firma Kröner Stärke (Ibbenbüren, Deutschland). Der Proteingehalt in der Trockenmasse beträgt laut Spezifikationen, welche in Anhang A eingese-hen werden können, 83,0 % (nach Kjehldahl, Faktor 6,25). Der Wassergehalt des Pulvers liegt unter 8%. Um rohstoffspezifische Unterschiede zu minimieren, wurden alle Versuche mit dem Protein der Charge 4 durchgeführt.

3.2 L-Cystein

Das verwendete L-Cystein CELLPURE® Art. Nr. 1693 wurde von der Firma Karl Roth GmbH (Karlsruhe, Deutschland) bezogen. Es besitzt eine Reinheit von $\geq 99\%$ Das Analysenzertifikat Ist dem Anhang D zu entnehmen. Es liegt als Kristallines Pulver vor. Zur Verwendung in den Extrusionsversuchen wurden wässrige Lösungen ansteigender Konzentrationen aus L-Cystein hergestellt. Die hergestellten Lösungen hatten jeweils Konzentrationen von 0,225 g/L, 0,9 g/L und 1,8 g/L was, unter den Prozessbedingungen einer Massenkonzentration von 0,25 g, 1,0 g, und 2,0 g L-Cystein, auf ein Kilogramm Rohstoff bezogen, entspricht.

3.3 Extrusion

Zur Durchführung der Versuche stand ein Doppelschneckenextruder ZSK 26 P10.6 der Firma Coperion Werner & Pfleiderer GmbH & Co.KG (Stuttgart, Deutschland) zur Verfügung. Er besteht aus einem Motor welcher zwei Wellen antreibt, an diesen die Schnecken angebracht werden. Diese laufen gleichsinnig in sieben nacheinander geschalteten Gehäusen. Jedes der Gehäuse lässt sich, über Kühlung oder Beheizen, separat temperieren

Zur Dosierung des Rohstoffs wurde eine gravimetrische Differential-Dosier-Waage mit einer Doppel-Dosierschnecke der Brabender Technology GmbH (Duisburg, Deutschland) eingesetzt. Diese führte das Pulver trocken dem Prozessraum im ersten Gehäuse zu. Anschließend wurde das Wasser mittels einer Kolbenmembranpumpe im zweiten Gehäuse hinzudosiert.

Die Schnecken sind wie in Abb. 11 zu sehen, aus Vorwärtsfördererelementen, Knetelenementen, sowie im hinteren Bereich noch zusätzlich aus Rückfördererelementen aufgebaut.

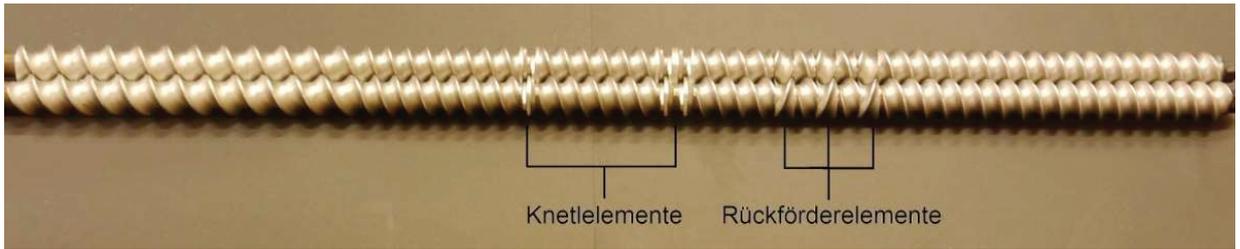


Abb. 11: Aufbau der verwendeten Schnecken. Bestehend aus Förderelementen, Knetelementen und Rückfördererelementen.

Am Ende der Gehäuse wurde noch eine Düse angebracht. Die Abmessungen des offenen Schlitzes betragen 15x9 mm. Die Gesamtlänge der Düse betrug 320 mm. Durch das Kühlmittel Thermal HL 40 Julabo (Seelbach, Deutschland) von welchem die Temperatur thermostatgesteuert mit dem Gerät PrestoPlus LH47 ebenfalls von Julabo (Seelbach, Deutschland) eingestellt werden konnte, war diese ebenfalls temperierbar.

An den grün gekennzeichneten Messstellen wie in Abb. 12 zu sehen wurden die Stellgrößen wie die Schneckendrehzahl, der Durchsatz und die Temperatur der Gehäuse eingestellt. Die Messgrößen wie Motordrehzahl und Drehmoment, Materialtemperatur und Materialdruck wurden an den blau hinterlegten Punkten, von Sensoren erfasst und anschließend von einer LabVIEW-Software automatisch, alle 0,2 Sekunden, gemessen und aufgezeichnet. Zur Überwachung der Temperatur der Düse waren an Punkt 2 und 8 (gelb) Messfühler angebracht um die Temperatur des Produktes in der Düse zu messen. Die Probennahme erfolgte stets nach dem der Extrusionsprozess stabil lief, das heißt, wenn die Messgrößen über mindestens 5 Minuten stabil blieben.

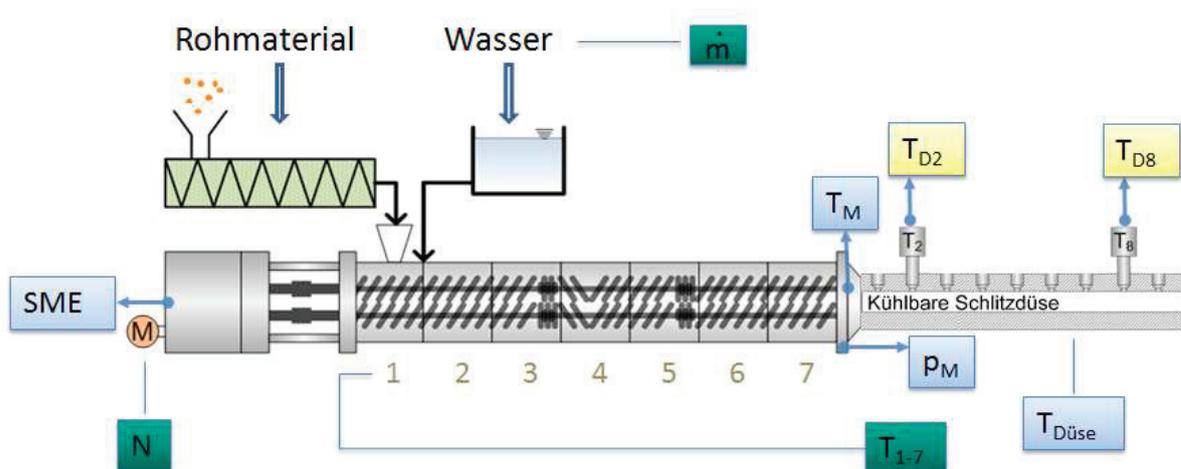


Abb. 12: Aufbau des Doppelschneckenextruders mit gekennzeichneten Stellgrößen(grün), Messstellen (blau) und Kühldüse mit Messfühlern (gelb) nach (Emin, 2013).

3.4 Versuchsaufbau

In diesen Versuchen wurde der Massenstrom, die Drehzahl, die Temperatur des letzten Gehäuses vor der Düse variiert. Die Temperatur der Kühldüse sollte gleichbleiben. Diese wurde nur punktuell variiert. Die Variationsbereiche dieser Parameter, wie sie in diesem Versuch eingestellt wurden, sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Einstellparameter des Extruders.

Stellgrößen	Wertebereich
Durchsatz \dot{m}	10 kg/h, 20 kg/h
Drehzahl N	180 U/min, 400 U/min, 800 U/min
Gehäusetemperaturen T_{1-7}	40 °C – 155 °C
Kühldüsentemperatur Düse	50 °C, 80 °C

Die eingestellten Temperaturen der unveränderten Gehäusetemperaturen und dem siebten, bei welchem die Temperatur variiert wurde, sind der Tab. 2 dargestellt. Die einzelnen Versuchspläne mit allen Versuchseinstellungen können in Anhang E eingesehen werden.

Tab. 2: Temperaturprofil der beheizbaren Gehäuseteile.

Gehäuse Nr. Temperatur	2	3	4	5	6	7
Profil 1						100
Profil 2	40	60	90	100	100	125
Profil 3						155

Die Produkte wurden nach dem Düsenaustritt zur Verbesserung der Haltbarkeit, zunächst einvakuumiert und anschließend bei -18 °C Tiefgekühlt.

3.5 Versuchsdurchführung

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde bei den ausgewählten Versuchen, welche aus Gluten und Wasser, zu jeder Kombination von Temperatur, Drehzahl und Produktmassenstrom eine Doppelbestimmung durchgeführt. Aufgrund eines Defekts des Gerätes war es nicht möglich alle Versuche doppelt zu fahren.

Außerdem konnte mit der Erhöhung der Kühldüsentemperatur auf 80 °C bei einigen Kombinationen eine bessere Stabilität der Extrudate erreicht werden Die punktuelle Variation diente da-

zu ausschließen zu können, dass die Kühldüsentemperatur einen Einfluss auf die Produktmorphologie hat. Durch sie kommt ein Temperaturgradient zwischen letztem Gehäuse und Düse, zustande.

Zudem wurden alle Proben bei einem 50 % Rohstoff-Wasser-Verhältnis hergestellt. Der Wassergehalt nach der Extrusion wurde mittels der in Kapitel 3.7 beschriebenen gravimetrischen Methode bestimmt.

3.6 Verweilzeitmessung

Die Verweilzeit wurde mittels Messung der Zeit die zur Extrusion eines Stranges nötig war gemessen. Hierbei wurde die Zeit erfasst welche zur Extrusion eines 155 mm langen Stranges benötigt wurde. Von jeder Einstellung wurden drei Messungen durchgeführt, wovon anschließend der Mittelwert gebildet wurde. Zur Standardisierung wurden die Werte auf 1 m umgerechnet.

3.7 Wassergehalt

Bei der Herstellung der Proben bei den Extrusionsversuchen dieser Arbeit wurde für alle Proben das gleiche Rohstoff-Wasserverhältnis eingestellt. Dies gewährleistete die Vergleichbarkeit der Proben. Um dies zu verifizieren, wurde der Wassergehalt der Extrudate nach der Extrusion überprüft. Dazu wurde jeweils eine Probenmenge von 1-10 g in eine vorgetrocknete Petrischale eingewogen. Es folgte die Trocknung im Trockenschrank bei 105°C bis zur Konstanz. Anschließend wurden die getrockneten Proben auf einer Feinwaage ausgewogen und nach Gleichung (Gl. 6), der Wassergehalt berechnet. Von jeder Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt und der Mittelwert, sowie die Standardabweichung gebildet.

$$\text{Wassergehalt \%} = \frac{\text{Schale}_{\text{voll, trocken}} - \text{Schale}_{\text{leer}}}{\text{Probe}_{\text{nass}}} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 6})$$

3.8 Charakterisierung der Produkteigenschaften von Fleischersatzprodukten

Zur Untersuchung verschiedenster Aspekte der molekularen Struktur und Morphologischen Erscheinung sowie der Textur wurden in dieser Arbeit verschiedene Methoden angewendet. Die Molekulare Struktur wurde über die Löslichkeit der Extrudate in Pufferlösungen betrach-

tet. Morphologische Unterschiede einmal Visuell, direkt und unter dem Mikroskop betrachtet. Schließlich wurde die Textur über Zugversuche gemessen. Im Folgenden werden diese beschrieben.

3.8.1 Extrahierbarkeit

Die molekularen Veränderungen lassen sich über die Löslichkeit in Puffer untersuchen. Hierzu wurden die extrudierten Proben klein geschnitten und zunächst unter dem Abzug für 24 h bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Weiter wurden die Proben in einem Vakuumtrockenschrank der Firma Heraeus (Hanau, Deutschland) bei 40 °C und einem Druck von ca. 0,74 bar getrocknet. Die so getrockneten Proben wurden anschließend mit einer Kaffeemühle mit Schlagwerk KSW 3306 von Clatronic (Kempen, Deutschland) gemahlen. Da die Partikelgröße einen Einfluss auf die Löslichkeit haben kann, wurde Das Mahlgut mit einem Sieb der Maschenweite 280 µm aufgetrennt. Alle größeren Partikel wurden verworfen. Die Extraktion folgte den Schritten in Abb. 13. Zur Extraktion wurden von jeder Probe, als auch vom Rohstoff, jeweils zwei Ansätze in Zentrifugenröhrchen eingewogen. Die Menge pro Röhrchen betrug 0,02 g. Anschließend wurden sie in Puffer extrahiert. Dazu dienten zwei Pufferlösungen wovon eine nicht-reduzierend und die andere reduzierend wirkte. Zu jedem Probenansatz wurden jeweils 10 ml Pufferlösung gegeben und gut durchmischt. In einer Rüttelmaschine wurde das Protein für 60 Minuten extrahiert. Die Abtrennung der extrahierten Molekülbruchstücke erfolgte mittels einer Zentrifuge Rotana 406R von Hettich (Tuttligen, Deutschland,). Diese wurde bei 20 °C für 60 min auf 4600 U/min eingestellt. Direkt nach dem Zentrifugieren wurden dann die ungelösten Substanzen abgetrennt und der Überstand mit den gelösten Proteinen abpipettiert. Die Lagerung fand bei 8 °C im Kühlschrank statt.

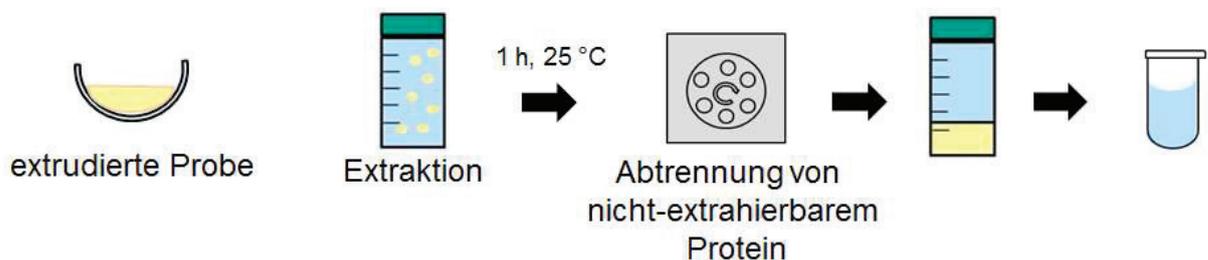


Abb. 13: Ablauf der Schritte zur Extraktion der Proben in Pufferlösung (Pietsch, et al., 2015).

Die Zusammensetzung der Pufferlösungen ist in Tab. 3 dargestellt. Der reduzierende Puffer erhält seine reduzierende Wirkung durch den Zusatz von 1,4-Dithiothreitol (DTT). Die Phos-

phatsalze dienen der Pufferung des pH-Wertes, während das Kochsalz zur Einstellung der Ionenstärke dient. Zusätzlich unterbinden Harnstoff und Natriumdotecylsulfat (SDS) die nicht kovalenten Wechselwirkungen im Protein. Die Reagenzien wurden jeweils in einem Liter Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mittels 10 molarer Natronlauge oder Salzsäure auf pH 6,9 eingestellt.

Tab. 3: Zusammensetzung der nicht- reduzierenden und reduzierenden Extraktionspufferlösungen.

Puffer	Nicht-reduzierend		reduzierend	
	g/l	mol/l	g/l	mol/l
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	0,33	51,48	0,33	51,48
Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	0,17	30,26	0,17	30,26
NaCl	0,5	29,22	0,5	29,22
Harnstoff	8	480,48	8	480,48
Natriumdotecylsulfat (SDS)	0,0035	1,00	0,0035	1,00
1,4-Dithiothreitol (DTT)	-	-	0,01	1,54

3.8.1.1 Chromatographie

Die chromatographische Auftrennung fand mit einer HPLC-Anlage der Firma Shimadzu (Kyōto, Japan) statt. Sie enthält zwei Pumpen welche das zuvor im Entgaser von Luft und anderen Gasen befreite Eluent durch die Säule förderte. Von der Probe wurde mittels Autosampler automatisch 0,1 µl eingespritzt und nach der Auftrennung in der Temperierten Säule mittel UV Detektor gemessen. Das Laufmittel bestand aus einer Mischung von Acetonitril ROTISOLV®-HPLC Isocratic Art Nr. CN 20.2 oder Acetonitril ROTISOLV®-HPLC Gradient Art Nr. HN 44.2 von Karl Roth (Karlsruhe, Deutschland) sowie Reinstwasser (MilliQ) im Verhältnis 1:1. Weiter wurde noch 0,1 %Vol Triflouressigsäure hinzugegeben. Anschließend wurde das Fießmittel für 30 Minuten im Ultraschallbad entgast. Die beiden Pumpen förderten jeweils mit einem Fluss von 0,35 ml/min, wodurch sich eine Gesamtmfließgeschwindigkeit von 0,70 ml/min ergibt. Als verwendete Säule stand mit der TSKgelG300SWxl von Tosoh Bioscience (Tokio, Japan) zur Verfügung. Es handelte sich um eine Kieselgel-Säule mit 5 µm Partikelgröße und 250Å Porengröße. Mit ihr können noch Proteine bis zu einer Größe von 0,5 Million Da getrennt werden. Im Säulenofen wurde die Temperatur auf 25°C gehalten. Die Messung des UV-Detektors fand schließlich bei einer Wellenlänge von 214 nm statt. Die Peaks wurden als Intensität über die Retentionszeit von der Software aufgezeichnet. Über die Größe

des Peaks ließ sich so eine quantitative Aussage über das detektierte Protein machen während mit der Retentionszeit Probe und Puffer unterschieden werden konnten.

3.8.2 Makroskopisch

Zur makroskopischen Untersuchung wurden die Proben mit einer Kamera des Modells Lumix GH-2 von Panasonic (Osaka, Japan) fotografiert. Zur besseren Sichtbarmachung der makroskopischen Struktur im Inneren wurden die Proben manuell aufgerissen. Dazu wurde vom extrudierten Stang ein jeweils 6 cm langes Stück abgeschnitten. Bei diesem wurden die Ränder anschließend mit einer Klinge auf mittlerer Höhe eingeschnitten und gleichmäßig von Hand auseinandergerissen. Die Aufnahmen erfolgten in einer Photobox um eine gleichmäßig Ausleuchtung zu gewährleisten.

3.8.3 Mikroskopisch

Alle lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Mikroskop Modell ECLIPSE LV100 der Firma Nikon (Tokyo, Japan) erstellt. Zur Anzeige und Verarbeitung der Bilder wurde die zugehörige Software *Nis Elements* Version 4.30 angewendet. Das Mikroskop verfügte über eine Kamera mit welcher digitale Aufnahmen erstellt werden können. Die Lichtquelle bestand aus weißem Licht. Als Einstellungsparameter wurde eine feine Auflösung gewählt. Die Bilder wurden mit einer Auflösung von 1280 x 1024 Pixeln aufgenommen. Die Belichtungszeit stellte die Software automatisch ein, während die Analogverstärkung auf 1,2x eingestellt wurde. Mit dem Objektiv Plan MRC 00042 Nikon (Tokyo, Japan), konnte eine vierfache Vergrößerung erreicht werden. Im Zusammenhang mit dem Okular welches eine zehnfache Vergrößerung erreichte ergibt sich so eine 40-fache Vergrößerung, welche zu einer Auflösung der Größe von 1,61 μm pro Pixel führt. Zur Anfertigung der Aufnahmen wurde nach Eingabe der Einstellungen und Justierung der Helligkeit ein Weißabgleich ohne Schnitt im Lichtweg durchgeführt. Dieser sorgt dafür, dass die Aufnahmen alle einen reproduzierbar gleichen weißen Hintergrund haben und die Farben originalgetreu wiedergegeben werden. Die Farben der Bildkanäle der Fozelle wurden für Rot bei 590 nm, Grün 515 nm und Blau bei 420 nm gemessen.

3.8.3.1 Schnitte

Zur Vorbereitung der Proben zur Untersuchung am Lichtmikroskop, mussten Schnitte angefertigt werden. Zunächst wurden aus den gefrorenen Extrudaten Proben geschnitten. Für die mikroskopische Untersuchung wurden die Proben wie in Abb. 14, in drei Richtungen geschnitten.

Wobei z die Extrusionsrichtung, y der Schnitt von oben und x die Sicht auf den Schnitt von der Seite bedeuten.

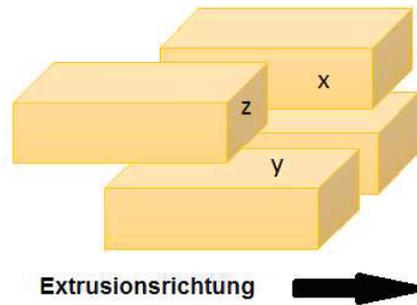


Abb. 14: Bezeichnung der Schnittrichtungen der Schnitte durch das Extrudat.

Von diesen wurden, anschließend mit dem Mikrokrytom HM 500 OM (Microm international GmbH, Walldorf Deutschland) Schnitte produziert. Hierzu wurden die Proben mittels Gefriermedium Tissue Freezing Medium (Leica Microsystems Nussloch, Deutschland) auf einen Vorgekühlten Stempel aufgebracht und eingebettet. Die Schneidtemperatur der Probe und die Innentemperatur der Kammer wurden auf -20°C eingestellt. Die Dicke der Schnitte betrug $20\ \mu\text{m}$. Die einzelnen Schnitte wurden mittels Schnittstrecker geglättet und auf vorgekühlte Superfrost Objektträger Art. Nr. 1879 (Karl Roth, Deutschland) aufgezogen, die kurz vorher mit dem Finger angewärmt wurden um ein Schmelzen des Wassers zu ermöglichen. Für eine bessere Anbindung an den Objektträger wurden die Schnitte anschließend für 5 Minuten bei im Trockenschrank getrocknet. Zur Vermeidung von Proteinveränderungen wurde die Temperatur bewusst niedrig bei $60\ ^{\circ}\text{C}$ gehalten.

3.8.3.2 Färbung

Zur Kontrastverbesserung und Sichtbarmachung möglicher Stärkekörner in den Proben, wurden die Schnitte mit 2 % iger lugolscher Lösung eingefärbt.

Lugol'sche Lösung nach (Ph. Eur. 8, 2014)

2 g Iod

4 g Kaliumiodid

in 100 ml Wasser

Die Färbung der Schnitte erfolgte direkt auf dem Objektträger. Die vorbereiteten Schnitte wurden mit jeweils 0,5 ml Färbelösung vollständig bedeckt. Die Einwirkzeit betrug 5 Minuten.

Nach dieser Zeit wurde die überschüssige Lösung abgespült und die Schnitte für 10 Minuten in demineralisiertem Wasser von überschüssigen Farbstoffen befreit. Nach dem Herausnehmen wurden sie schließlich an der Luft getrocknet. Aufbewahrt wurden die Schnitte bis zur Untersuchung bei Raumtemperatur unter Lichtabschluss.

3.8.3.3 Digitale Bildauswertung

Zur objektiven Beurteilung der mikroskopischen Schnitte wurde ImageJ der Version 1.50g angewendet. Hierbei handelt es sich um ein Java-basiertes Bildverarbeitungs- und Analyseprogramm. Es verfügt über verschiedene Funktionen um die Charakteristika von Bildern zu erfassen (Schindelin, et al., 2012).

Um die Form der Poren zu charakterisieren sollte der Formfaktor bestimmt werden. Dazu wurde ein Plug-In namens „Shape Descriptors“ auf die gefärbten Bilder angewendet. Hier ist der Formfaktor, wie in (Gl. 7, beschrieben nach Russ (1999) definiert:

$$\text{Formfaktor} = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{\sqrt{U}} \quad (\text{Gl. 7})$$

A= Fläche der Pore

U= Umfang der Pore

Da dieses Plug-In die Pixel bestimmter Farbe auszählt, musste das Bild vor der Analyse vorbereitet werden. Der Ablauf der nötigen Schritte, wie sie im Programm benannt sind, ist in Abb. 15 dargestellt:

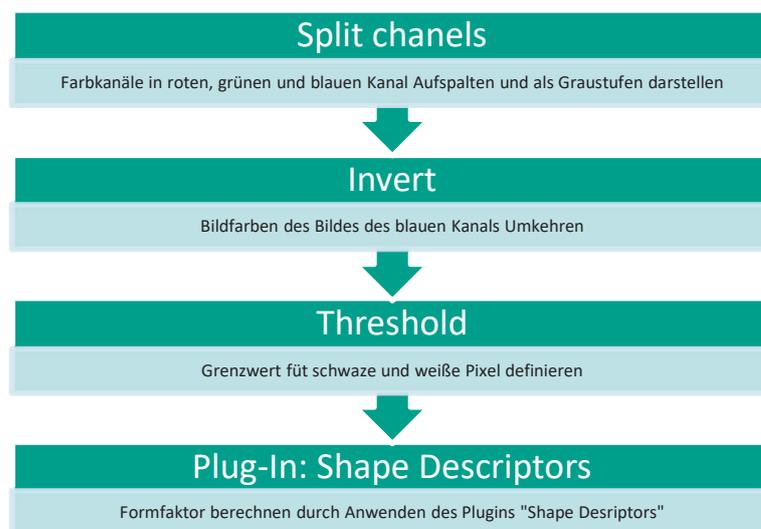


Abb. 15: Schritte der Bildanalyse zur Ermittlung des Formfaktors.

Der erste Schritt ist die Aufspaltung der Farbkanäle des Bildes. Die dient zur Erstellung eines Graustufenbildes, bei welchem die Helligkeit der jeweiligen Farbe des Kanals in Schwarz-Weiß Verläufen dargestellt wird. Der Kanal, hier Blau, mit dem besten Kontrast wird ausgewählt. Im nächsten Schritt wird das Bild invertiert um ein Negativ des Bildes zu erzeugen. Die zuvor hellen Poren, welche das Untersuchungsobjekt darstellen erscheinen nun dunkel. Dies dient der Vorbereitung der Definition des Grenzwertes (Threshold) bei welchem Grauwert ein Pixel als schwarz oder weiß definiert werden soll. Daraus wird dann ein Schwarz-Weiß-Bild erzeugt. Für die Reproduzierbarkeit wurde der Grenzwert automatisch eingestellt. Zur Berechnung wurde die iterative Methode welche auf dem isodata Algorithmus von Ridler, et al., (1978), beruht angewendet. Auf das durch die vorherigen Schritte erstellte Bild wurde nun das „Shape Descriptors“-Plug-In angewendet. Hierbei wurden Poren mit einer Größe kleiner als 100 Pixel ausgenommen, da bei diese die Genauigkeit nicht ausreicht. Außerdem wurden unvollständig dargestellte Poren an den Rändern der Bilder von der Auswertung ausgeschlossen. Die Ergebnisse des Formfaktors wurden schließlich in einer Excel-Tabelle ausgegeben. Da für die Schnitte in x-Richtung drei Bilder ausgewertet wurden, wurde zur schnelleren Verarbeitung ein Makro erstellt, welches die zuvor genannten Schritte automatisch durchführt. Der vollständige Code ist in Anhang F zu finden.

3.8.4 Texturmessung

Die Charakterisierung der Textur erfolgte über Zugversuche unter quasistatischer Beanspruchung. Diese wurden mittels der Materialprüfmaschine Z2.5 TS der Firma Zwick/Roell (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Aufgrund der schmalen Geometrie der extrudierten Proben, wurde nur in Längsrichtung der Extrusionsrichtung gemessen.

Zur Standardisierung des Zugprüflings wurde ein Ausstecher nach den Maßen in Abb. 16 angewendet. Dieser wurde schon in einer Vorarbeit von Schimek, (2016) nach Literaturrecherche bei Chen, et al., (2010) entwickelt.

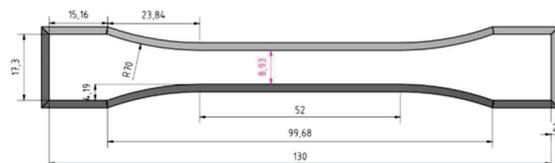


Abb. 16: Technische Zeichnung mit Maßen des Ausstechers nach (Chen, et al., 2010).

Hierbei dienten die breiten Enden dazu eine bessere Einspannbarkeit zu gewährleisten und zu verhindern, dass die Probe aufgrund der Quetschung an dieser Stelle reißt. Der Bereich des geringsten Querschnitts hatte eine Länge von 52 mm. Da die Dicke der Extrudierten Proben 10 mm betrug, ergab sich eine Querschnittsfläche von $89,3 \text{ mm}^2$.

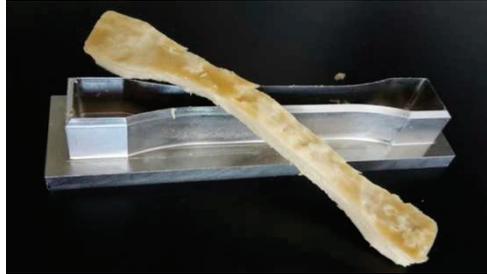


Abb. 17: Ausgestanzter Zugprüfling zur Verwendung im Zugversuch.

Die ausgestanzten Proben wie in Abb. 17 zu sehen, wurden mit den breiten Enden in die Spannbacken eingespannt. Der Zugversuch erfolgte mit einer Prüfgeschwindigkeit von $1,5 \text{ mm/s}$. Die Aufzeichnung der Messungen begann ab einer Vorkraft von $0,1 \text{ N}$. Ab diesem Punkt wird die vom Messkopf erfasste Kraft von der Software gegen den zurückgelegten Messweg aufgetragen. Die Messung endete mit Erreichen der maximal technisch möglichen Dehnung. Diese war durch die Länge der Fahrtraverse mit einer Länge von 565 mm eingeschränkt. Die Messung verlief unabhängig vom Reißen der Probe. Von jeder Probe wurden fünf Messungen durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen wurde, wie in der Werkstoffprüfung üblich, die Steigung des linearen Bereiches, die Hookesche-Gerade verwendet. Hierzu wurde aus den Kurven durch Mittelung der Messwerte eine Durchschnittskurve erstellt. Mittels linearer Anpassung anschließend eine Ausgleichsgerade erstellt. In Abb. 19 sind die einzelnen Messungen mit der zugehörigen Ausgleichsgerade (rot) zu erkennen.



Abb. 18: Probe am Ende des Zugversuchs.

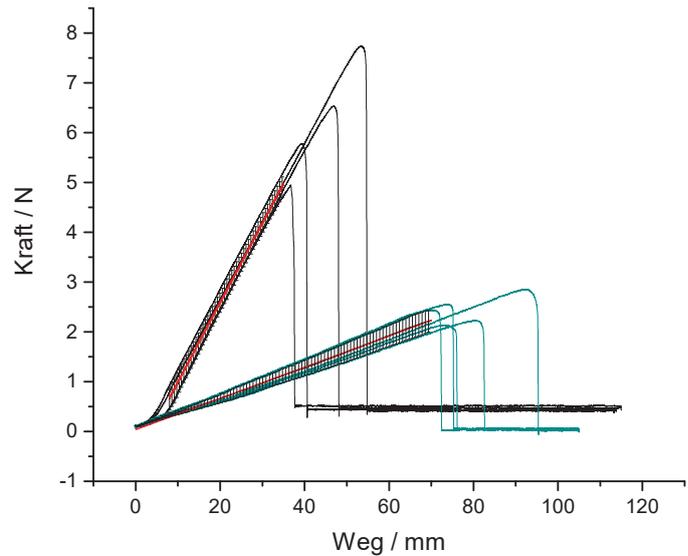


Abb. 19: Vom Messkopf gemessene Kurven zweier Versuchseinstellungen (schwarz, grün) im Kraft-Weg Diagramm mit Ausgleichsgerade (rot).

Die Steigung dieser Ausgleichsgerade konnte nun mittels folgender Parameter der Länge und der Querschnittsfläche des Prüflings in das Elastizitätsmodul (E-Modul), wie in (Gl. 8, umgerechnet werden.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot L_0}{\Delta L \cdot A} \quad (\text{Gl. 8})$$

$$\frac{L_0}{A} = \frac{52 \text{ mm}}{89,3 \text{ mm}^2} = 0,582 \text{ mm}^{-1} \quad (\text{Gl. 9})$$

Sigma stellt hier die gemessene Kraft F durch die Querschnittsfläche A dar und ε errechnet sich aus der Längenänderung ΔL durch die Ursprungslänge L_0 der Probe. Da der Prüfkörper 52 mm lang, 10 mm dick und 8,93 mm breit ist, ergibt sich $0,582 \text{ mm}^{-1}$ als Faktor, aus Gleichung (Gl. 9, zur Multiplikation der Steigung und somit zur Umrechnung in das E-Modul.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der unabhängigen Prozessparameter auf die Prozessbedingungen während der High Moisture Extrusion

Beim Extruder handelt es sich um ein komplexes System in dem sich die Prozessparameter gegenseitig beeinflussen. Diese Zusammenhänge zeigten sich auch in den Vorarbeiten (Richter, 2016). Bei den unabhängigen Parametern Drehzahl, Durchsatz und Gehäusetemperatur, ist es nicht möglich, die direkte Auswirkung der Veränderung eines einzigen Parameters auf einen anderen zu ermitteln. Hierzu wurden die Physikalischen Messgrößen Druck, Materialtemperatur und Spezifischer mechanischer Energieeintrag betrachtet, wie diese sich gegenseitig beeinflussen und wiederum in Abhängigkeit der Eingangsgrößen verhalten.

4.1.1 Prozessbedingungen im Schneckenbereich

In Abb. 20 ist die Materialtemperatur gegen die Temperatur des letzten beheizbaren Gehäuses, unter Berücksichtigung der Drehzahl und des Durchsatzes, aufgetragen. Es unterscheiden sich die Materialtemperaturen von allen Proben bei 100 °C um maximal 8 °C. Die Temperaturen der Durchsätze überschneiden sich. Die geringste Differenz der höchsten und niedrigsten gemessenen Temperatur, bei einer Gehäusetemperatur von 155 °C, beträgt bei unterschiedlichen Durchsätzen 5 °C. Bei dem verwendeten Extruder waren die Temperaturen der einzelnen beheizbaren Gehäuse einstellbar. Jedoch wurde in allen Versuchen nur die des letzten, siebten Gehäuses verändert. Wie im Diagramm zu sehen, sind die im Zusammenspiel mit viskosen Reibungseffekten resultierenden Materialtemperaturen am Ende der Schnecken unterschiedlich. Es ist zu erkennen, dass die Parameter Drehzahl und Durchsatz einen Einfluss auf die Materialtemperatur haben. Der Einfluss der Drehzahl ist geringer als die des Durchsatzes. Ebenfalls ist zu sehen, dass der Einfluss des Durchsatzes bei höheren Gehäusetemperaturen größer ist. Durch den erhöhten Massenstrom ergibt sich eine größere Produktmenge mit geringerer Verweilzeit im Extruder, wodurch in der geringeren Zeit weniger Wärmeenergie übertragen werden kann.

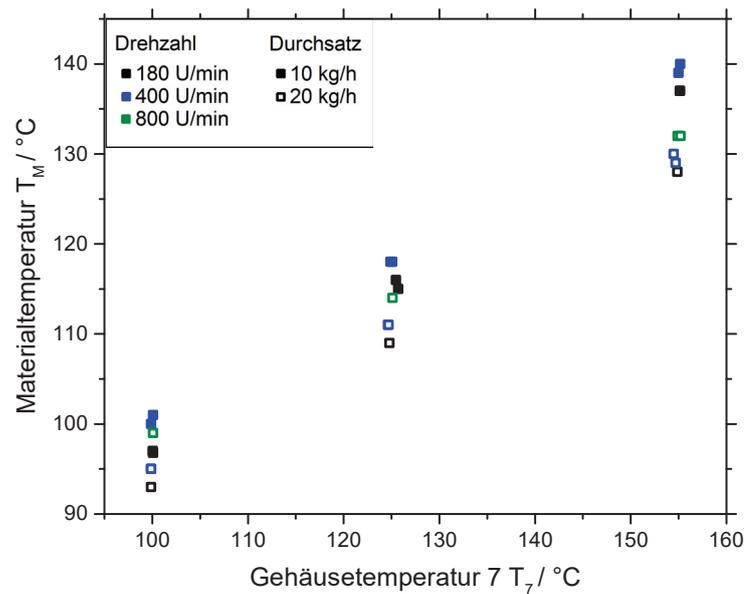


Abb. 20: Gemessene Materialtemperatur T_M in Abhängigkeit der definierten Gehäusetemperatur T_7 bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h.

In Abb. 21 sind die Messungen des Materialdrucks, bei Durchsätzen von 10 und 20 kg/h und Drehzahlen von 180 U/min, 400 U/min und 800 U/min, in Abhängigkeit der Materialtemperatur aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der jeweils gleichen Einstellungsparameter bei den Wiederholungsversuchen - bis auf die Punkte, bei einer Drehzahl von 400 U/min einem Durchsatz von 10 kg/h und 118, bzw. 119 °C - nahe beieinanderliegen. Während die Abweichung bei den anderen Versuchen maximal ein 1 bar betrug, unterscheiden sich hier die Druckwerte um 3 bar voneinander. Bei dem verwendeten Drucksensor, welcher einen großen Druckbereich abdeckt, liegen diese Werte in Bereich der Messungenauigkeit. Betrachtet man nun die Veränderung des Produktdrucks am Ende der Gehäuse, ist zu sehen, dass mit ansteigender Temperatur auch ein Anstieg des Druckes verbunden ist. Mit ansteigender Drehzahl ist bei beiden Durchsätzen jeweils ein höherer Druck messbar. Höhere Durchsätze führen wiederum zu einer Verminderung des Drucks. Diese Ergebnisse passen zu der Annahme und Untersuchungen welche festgestellt haben, dass steigender thermischer und mechanischer Energieeintrag zur Aggregation und Polymerisation der Proteine führt, wodurch die Viskosität des Extrudates ansteigt (Pommet, et al., 2004). Ob die Einflüsse der Drehzahl tatsächlich durch die Scherung der Proteine induziert sind, lässt sich hier nicht erkennen, da die Umwandlung von mechanischer Energie durch Reibung in thermische Energie, durch die verwendeten Kennzah-

len nicht erfasst werden kann. Dafür spricht auch die Tatsache, dass die Messpunkte gleicher Gehäusetemperatur bei höherer Drehzahl, bei einer höheren Materialtemperatur liegen. So wird auch deutlich, wie sich unter anderen die Größen wie Durchsatz und Drehzahl auf die Materialtemperatur auswirken.

Zu der Darstellung der folgenden Diagramme ist anzumerken, dass der Thermische Energieeintrag einen der Parameter darstellt, der laut Literatur einen großen Einfluss auf Eigenschaften des Glutens zeigte. Da die gemessene Materialtemperatur den tatsächlichen Bedingungen entspricht, wurde als Produkttemperatur in den folgenden Diagrammen dieser Arbeit die Materialtemperatur verwendet. Bei allen weiteren Diagrammen wird deshalb auf der Abszisse die Materialtemperatur am Ende der Schnecken aufgetragen.

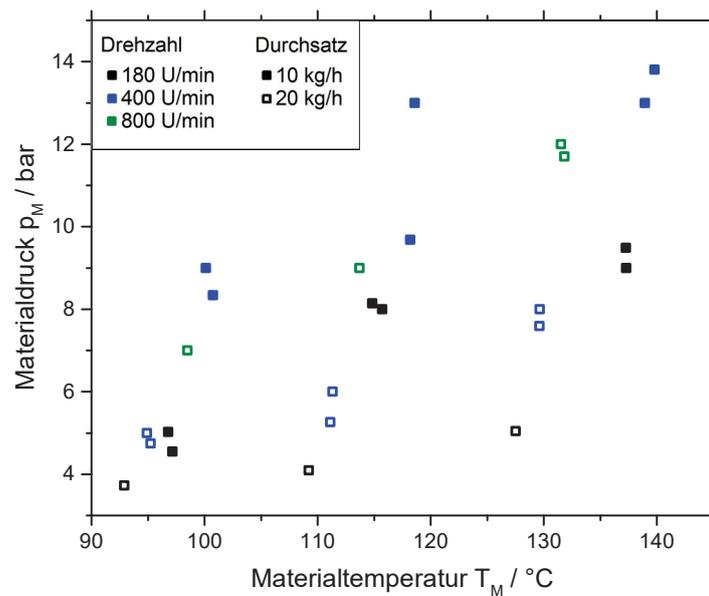


Abb. 21: Gemessener Materialdruck p in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h.

Zur Betrachtung des Einflusses des mechanischen Energieeintrags ist in Abb. 22 der SME gegen die Materialtemperatur aufgetragen. Allgemein liegen die Messwerte aller Versuche in einem Messbereich von 1 bis 15 Wh/kg. Die größte Abweichung der Messpunkte der Wiederholungsversuche beträgt bei einem Durchsatz von 10 kg/h bis zu 3 Wh/kg. Zunächst ist der Einfluss der Drehzahl zu sehen. Bei höherer Drehzahl ist der SME konsequenterweise auch grö-

ßer. Auch hier zeigt sich der Einfluss des Durchsatzes, da durch die kürzere Verweilzeit weniger Energieeintrag möglich ist. Für Extrudierte Proben bei höheren Drehzahlen konnte bei gleicher Gehäusetemperatur eine höhere Materialtemperatur gemessen werden, was für die zuvor schon erwähnte Umwandlung von mechanischer in thermische Energie spricht. Die Werte einer Drehzahl-Durchsatzkombination bleiben in einem Bereich von 5 Wh/kg über die Erhöhung der Temperatur relativ konstant. Bei hohen SME-Werten mit gleichen Durchsätzen und Drehzahlen (800 U/min 20 kg/h) ist bei Erhöhung der Temperatur zunächst eine Verringerung des SME von 1 Wh/kg zu erkennen. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur steigt der SME jedoch wiederum stark, um 3 Wh/kg, an. Bei niedrigen SME-Werten tritt dieser Effekt nicht eindeutig auf. Die Werte des SME in diesen Untersuchungen, sind jedoch sehr gering und damit relativ ungenau.

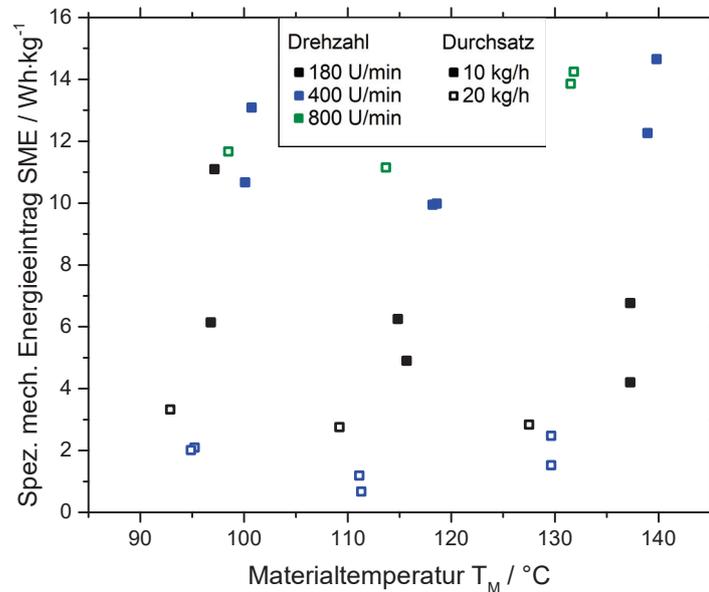


Abb. 22: Berechneter SME in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h.

Die weiteren Ergebnisse bei denen die Größen über den Druck und den SME Aufgetragen sind, können in Anhang L eingesehen werden. Bei diesen Diagrammen ist die Aussagekraft sehr gering. Es konnte kein aussagekräftigerer Zusammenhang als der zuvor genannte erkannt werden. Durch die Erhöhung des SME steigt auch die Temperatur an, wodurch diese indirekte Temperatureffekte darstellen.

4.1.2 Prozessbedingungen im Düsenbereich

Da sich die Temperatur des Materials am Düsenaustritt auf die Morphologie der Extrudate auswirken könnte, ist in Abb. 23 die Düsentemperatur T_{D8} am Ende der Kühldüse gegen die Materialtemperatur T_M aufgetragen. Auf den ersten Blick gut zu erkennen sind die drei Versuche bei denen die Düsentemperatur auf 80 °C erhöht wurde. Für die übrigen Versuche lag die Temperatur des Kühlmittels bei 50 °C. Durch die Abgabe der Wärme in der Düse ist festzustellen, dass sich die Produkte deutlich abkühlten. Die Verweilzeit reichte jedoch nicht aus um einen vollständigen Temperatenausgleich auf 50 °C, bzw. 80 °C, zu erreichen. Dadurch konnte am Ende der Düse durchschnittlich eine Temperatur von $58\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ gemessen werden. Wie zu erwarten zeigten sich bei den verschiedenen Durchsätzen ein unterschiedlich gutes Abkühlungsverhalten. Bei Versuchen mit einem Durchsatz von 10 kg/h, lag der Mittelwert der Temperatur der Versuche bei $57\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, während diese bei 20 kg/h mit $59\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ etwas höher war. Darüber hinaus steigt die Düsentemperatur mit der Materialtemperatur erkennbar an. Es sollte überprüft werden, ob über die Verweilzeit in der Düse für alle Versuchseinstellungen eine gleiche Abkühlung des Proteins erreicht werden konnte. Bei beiden Durchsätzen war ein Gesamtanstieg um 7 °C messbar. Daraus ließe sich schließen, dass für Folgeversuche die Düsentemperatur relativ zur Materialtemperatur eingestellt werden sollte. Daher könnte man eine gleiche Temperaturdifferenz und somit einen immer gleichen Wärmeübergang sicherstellen.

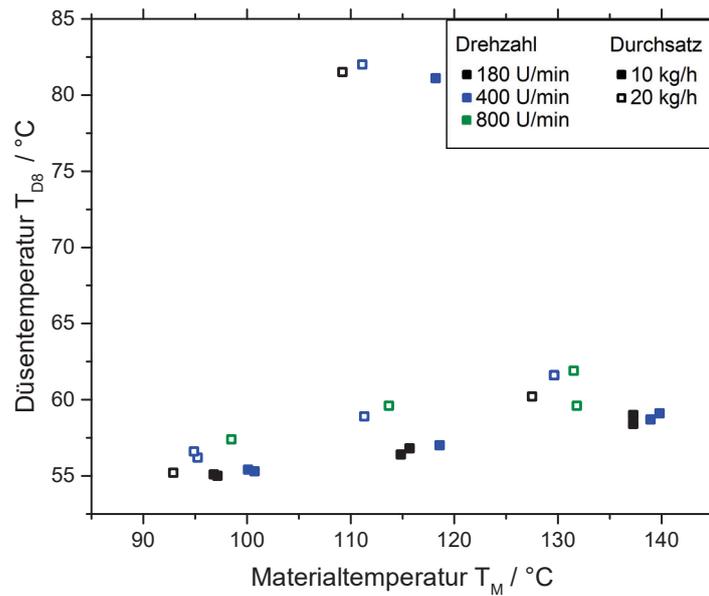


Abb. 23: Gemessene Temperatur T_{D8} am Ende der Düse bei Pos. 8, in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h.

Zur Untersuchung der Wirkung der Prozessparameter auf die Verweilzeit sind in Abb. 24 die Mittelwerte der Verweilzeit gegen die der Materialtemperatur aufgetragen. Am stärksten macht sich in den Ergebnissen der Durchsatz bemerkbar. Die Verweilzeit verhält sich umgekehrt proportional zum Durchsatz. Bei einem Durchsatz von 10 kg/h liegt die Verweilzeit, immer im Bereich von $127 \text{ s/m} \pm 9 \text{ s/m}$ ausgenommen hiervon die Messung bei 400 U/min, 10 kg/h und 101°C , die mit $97 \text{ s/m} \pm 28 \text{ s/m}$ deutlich niedriger liegt. Mit höherem Durchsatz von 20 kg/h verringert sich die Verweilzeit deutlich auf $62 \text{ s/m} \pm 6 \text{ s/m}$. Die Ursache der geringeren Verweilzeit von 97 s/m , die einer Messung bei 100°C , 400 U/min und einem Durchsatz von 10 kg/h zugrunde liegt, war eine unregelmäßige Extrusion. Dies ist auch an der großen Standardabweichung zu erkennen. Die Tatsache, dass bei einigen Versuchen die Kühldüsentemperatur auf 80°C erhöht wurde, ist als Grund auszuschließen. Zwar hängt auch das Strömungsprofil in der Düse möglicherweise mit der Verweilzeit zusammen, jedoch war diese Parameterumstellung nicht in einer Größenveränderung der Werte wiederzufinden. Die Düsentemperatur wurde nur, wie in Abb. 23 zu erkennen, bei Versuchen mit einer Materialtemperatur höher als 100°C umgestellt. Eine geringe Erhöhung der Verweilzeit durch die Materialtemperatur, war bei Durchsätzen von 10 kg/h messbar. Ausgenommen des Ausreißers, ergab sich hier ein Anstieg um 22 s/m in der Differenz der niedrigsten und der höchsten Wertes im Diagramm.

Bei Erhöhung der Temperatur kommt es zu Vernetzungen und zu einem Anstieg der Viskosität (Madeka, et al., 1994). In der Düse festigen sich die Bindungen durch die Abkühlung (Kelly, et al., 2002), diese Vorgänge scheinen jedoch hingegen zum Durchsatz kaum einen Einfluss auf die Verweilzeit zu haben. Für die Parameterkombination von 180 U/min, 20 kg/h 97 °C, konnte keine Verweilzeit aufgenommen werden. Bei diesem Versuch war der Strang zu klebrig und riss schon vor Erreichen der 155 mm.

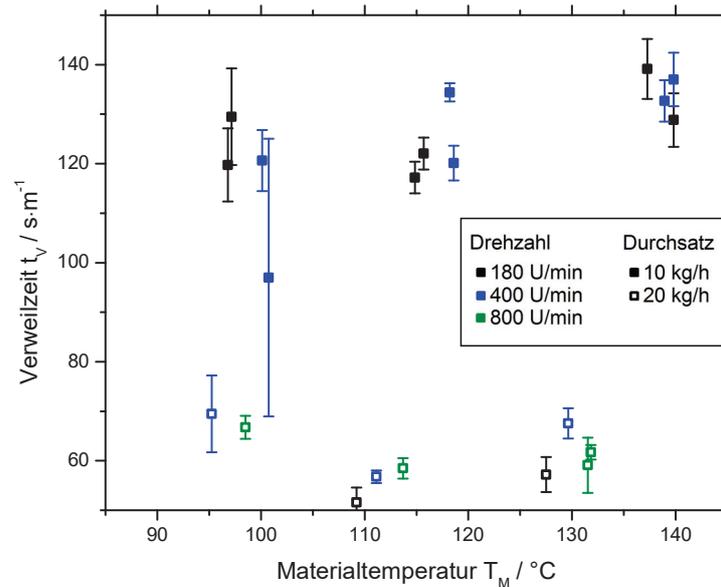


Abb. 24: Mittelwerte der Verweilzeit in Abhängigkeit der gemessenen Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.

Die weiteren in diesem Kapitel nicht dargestellten Diagramme des Verhaltens im Düsenbereich, gegenüber dem Druck und SME, sind dem Anhang N zu entnehmen

4.2 Makroskopische Veränderungen

Nach dem Aufreißen und Betrachten der Proben wie in Kapitel 3.8.2 beschrieben, lassen sich subjektiv Unterschiede in der Morphologie und Ausprägung anisotroper Strukturen feststellen. Im Vergleich von Proben, wie in Abb. 25 zu sehen, ansteigender Temperaturen, sind die Unterschiede visuell erkennbar. Während bei 100 °C noch eher runde Strukturen mit weichen Kanten zu erkennen sind, verändert sich dies über den Anstieg der Temperatur. Bei 120 °C erscheinen die Bruchkanten härter und bis 140 °C ist der Trend zu länglichere kantigere Morphologie zu erkennen. Da alle Proben bei einem Durchsatz von 20 kg/h extrudiert wurden, lassen

sich die Unterschiede auf den thermischen Energieeintrag zurückführen. Stellt man Abb. 26 daneben, lässt sich erkennen, dass bei der Verringerung des Durchsatzes, der hier nur noch 10 kg/h beträgt, die Ausprägung der Faserbildung verstärkt ist. Die Menge der thermischen Energie pro Masse an Produkt die einwirken kann, ist aufgrund unterschiedlicher Verweilzeiten, verhältnismäßig größer. Bei 100 °C erscheint die Probe noch relativ isotrop, während bei 120 °C schon die Tendenz eines anisotropen Strömungsprofils sichtbar wird. Bei einer Temperatur von 140 °C lassen sich die parabelförmigen Flusslinien anhand der länglichen Bruchkanten erkennen. Anders als bei Krintiras, et al., (2014) verlaufen die Fasern nicht wie in der Couette-Zelle parallel, sondern in einem laminaren Strömungsprofil, da die Bildung der Fasern in der Düse stattfindet und durch die Abkühlung von außen der innere Bereich länger warm bleibt und damit eine geringere Viskosität aufweist, während es an den äußeren Bereichen zur Scherung kommt (Yao, et al., 2004). Daraus lässt sich schließen, dass sowohl die Temperatur direkt, als auch der Durchsatz, durch Beeinflussung der aufgenommenen Wärmemenge, indirekt die sichtbare Faserstruktur beeinflussen können.

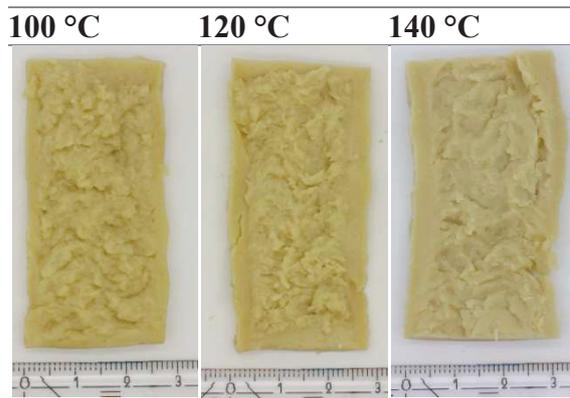


Abb. 25: Extrudate geordnet nach ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C, 120 °C und 140 °C Extrudiert bei $\dot{m}= 20$ kg/h und $N= 400$ U/min.

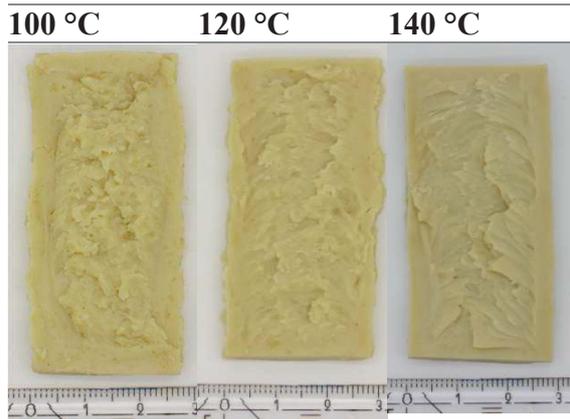


Abb. 26: Extrudate geordnet nach ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C, 120 °C und 140 °C Extrudiert bei $\dot{m}= 10 \text{ kg/h}$ und $N= 400 \text{ U/min}$.

Wie auch Temperatur und Durchsatz das Erscheinungsbild beeinflussen, soll anhand der Bilder auch die Strukturierung durch die Drehzahl untersucht werden. Siehe Abb. 27. Wie auch beim Einfluss des Durchsatzes ist der damit verbundene Temperatureinfluss nicht zu vernachlässigen. Die Veränderung von einer eher runden und homogenen Struktur, hin zu einer Faserstruktur, ist über die Erhöhung der Drehzahlen gut zu erkennen. Das Produkt, welches unter 800 U/min extrudiert wurde, zeigt auch ein laminares Strömungsprofil mit parallelen länglichen Bruchkanten. Wobei die Ausrichtung der Moleküle in einem laminaren Strömungsprofil durch den Einfluss der Düse zustande kommt (Cheftel, et al., 1992).

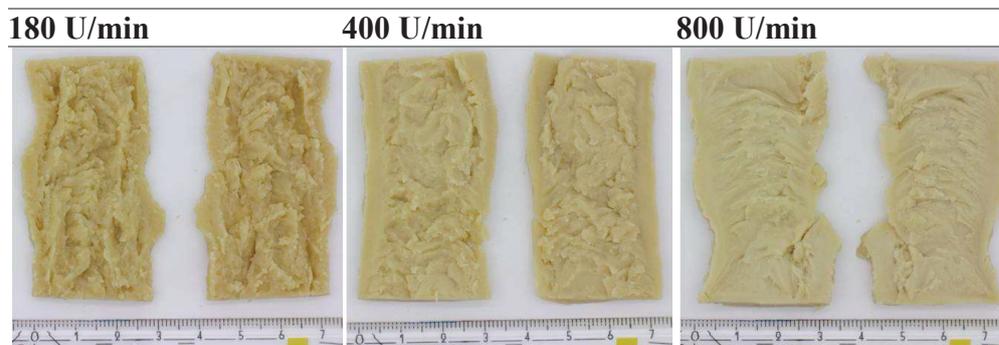


Abb. 27: Extrudate geordnet nach ansteigender Schneckendrehzahl N von 180 U/min, 400 U/min und 800 U/min. Extrudiert bei $\dot{m}= 20 \text{ kg/h}$ und $T_M = 140 \text{ °C}$.

Somit ist zu sagen, dass optisch ein qualitativer Unterschied zwischen den Proben, bei verschiedenen Prozessparametern, sichtbar wird. Um diesen zu quantifizieren sind weitere Untersuchungen notwendig. Die makroskopischen Aufnahmen aller Versuche sind in Anhang G zu finden.

4.3 Mikroskopische Veränderungen

Um zu erkennen wie sich das Erscheinungsbild der Proben ohne Behandlung unterscheidet, ist in Abb. 28 ein mit Iod eingefärbter Schnitt eines Proteinteiges mit 60 % Wassergehalt, ohne Behandlung im Extruder zu sehen. Das in den Versuchen verwendete Weizenprotein enthielt, da es vital sein sollte und deshalb nur mechanisch extrahiert wurde, aus prozesstechnischen Gründen nur 80 % Protein. Die weiteren 20 % entfielen hauptsächlich auf nicht abgetrennte Stärke. Die durch die Färbung schwarzen Stärkekörner sind in der hellbraunen Proteinmatrix eingebettet gut zu erkennen (Lemitec, 2007). Es konnte manuell kein Proteinteig mit 50 % Wasser hergestellt werden, da ohne strake mechanische Einwirkungen der Teig nicht zu verkneten war. Hierzu folgen im Vergleich die Schnitte der extrudierten Proben.

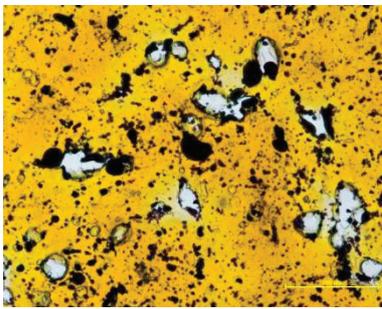


Abb. 28: Schnitt von unextrudiertem Proteinteig mit 60 % Wassergehalt. Helles Gluten mit darin eingebetteten schwarzen Stärkekörnern.

Unter dem Mikroskop lässt sich nun erkennen, ob und welche Parameter in welcher Intensität zur Faserbildung führen können. Die in Abb. 29 dargestellten Aufnahmen zeigen den Einfluss der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Durchsätzen. Die erste Aufnahme weist ein gleichmäßiges Aussehen mit einigen runden Poren auf. Im Verlauf der Temperaturerhöhung werden die Poren kleiner und schließlich bei 140 °C ist eine Art gerichtete Strukturierung der hellen Proteinbestandteile zu erkennen. Bei einem Durchsatz von 10 kg/h und 140 °C sind längliche Strukturen zu erkennen. Bei Halbierung des Massenstroms ist dieser Effekt durch den höheren Energieeintrag noch deutlicher zu erkennen. Visuell sind hier die Unterschiede noch besser erkennbar. Durch die höhere Temperatur kommt es zu einer länglicheren Form der Poren. Es sieht so aus als benötigte man zur Bildung der Textur expandierendes Wasser, welches zu der Bildung der Poren führen könnte. Aus welchen Gründen bei höheren Durchsätzen die Poren kleiner, bei geringeren Durchsätzen größer werden, lässt sich dadurch erklären, dass es bei hohen Durchsätzen, bei Erhöhung der Temperatur, zur besseren Verteilung und Bindung kleinerer Gasblasen im festeren Netzwerk kommt, aber die Bildung von Poren als Teil der Fa-

serbildung nur ab einem höheren thermischen Energieeintrag möglich sind. Allgemein ist jedoch der Einfluss der Extrusionstemperatur auf die Bildung eines faserigen Proteins deutlich zu erkennen.

Die Struktur wird durch Erhöhung der Temperatur anisotroper (Lin, et al., 2002). Dies deckt sich mit den Untersuchungen, bei welchen durch Gluten in der Mischung mit Sojaproteinisolat, (SPI) unter einem Scanning-Elektronenmikroskop, Faserbündel zu sehen sind. Hierbei wird angenommen, dass hier Gluten die netzwerk- und faserbildende Komponente darstellt. (Krintiras, et al., 2014). Kazemzadeh, et al., (1986) erkannten, dass sich eine bessere Faserung durch das Proteinnetzwerk ergibt. Mikroskopische Veränderungen in andern Proteinhaltigen Materialien konnten bei der Extrusion unter hohen Temperaturen gefunden werden. Es wird angenommen, dass die hohe Temperatur zu Verpuffungen führt und dadurch die Anordnung der Polymere beeinflusst, welche in der Düse gefestigt und geformt werden (Aguilera, et al., 1976). Eine Porenbildung kann jedoch nicht nur durch expandierendes Wasser hervorgerufen werden, sondern auch durch eine Phasenseparation von Gluten und Wasser bedingt sein (Dekkers, et al., 2016). Es ist über die Mikroskopischen Schnitte nicht möglich zu erkennen, ob die Poren direkt nach der Extrusion Wasser oder Luft enthalten.

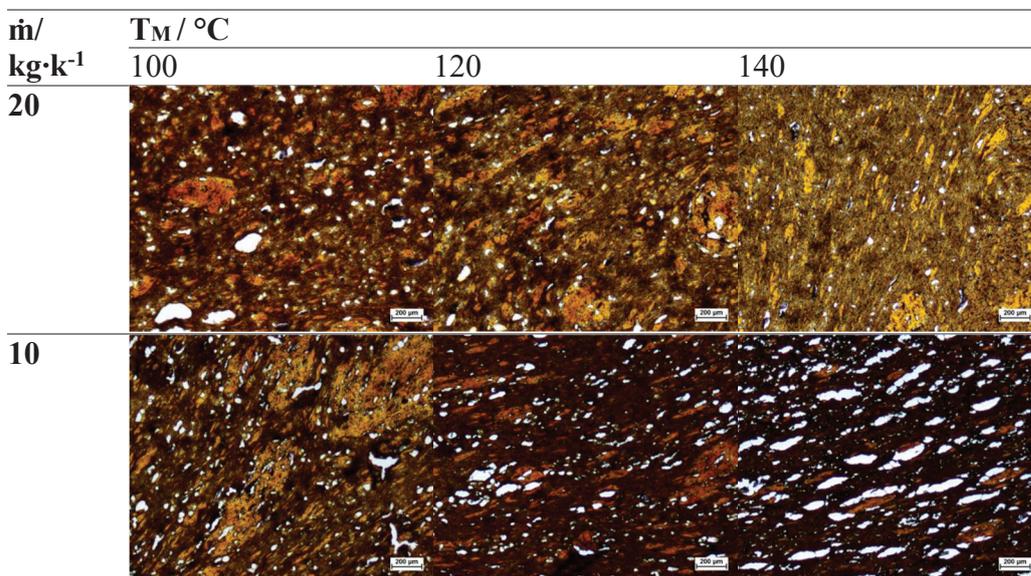


Abb. 29: Mikroskopische Aufnahmen der x-Richtung Geordnet nach ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C, 120 °C und 140 °C Extrudiert bei $\dot{m}= 10 \text{ kg/h}$ (oben), $\dot{m}= 20 \text{ kg/h}$ (unten) und $N= 400 \text{ U/min}$.

Der Einfluss der Drehzahl scheint, wie in Abb. 30 zu sehen, eher zur Bildung von Poren und der Vermischung der Komponenten zu führen. Während bei 180 U/min noch eine gleichmäßige Verteilung zu sehen ist, kann man eine Art Schichtbildung und Strömungsrichtung, die der Extrusionsrichtung folgt, erkennen. Während die Poren hier eine runde Form haben, tendieren die hellen Proteinkomponenten zu einer länglichen Form. Die kann durch die Scherung im Schnecken- sowie Düsenbereich geschehen. Dabei ist jedoch der indirekte Einfluss der Umwandlung von mechanischer in thermischer Energie nicht zu vernachlässigen, welcher zum Verdampfen von Wasser und so zur Verbesserung der Porenbildung führen könnte. Dabei kann jedoch auch wie zuvor genannt, eine Phasenseparation verantwortlich sein (Dekkers, et al., 2016). Stärkekörner sind in den Schnitten nicht mehr zu erkennen. Es wird davon ausgegangen, dass die Stärke durch den Prozess verkleistert und verteilt wurde. Die Schnecken führen über die Scherung mechanische Energie zu. Die hohe Scherung führt bei proteinhaltigen Matrices die Kohlenhydrate enthalten, zur Verteilung der Kohlenhydrate im Extrudat (Cegla, et al., 1978).

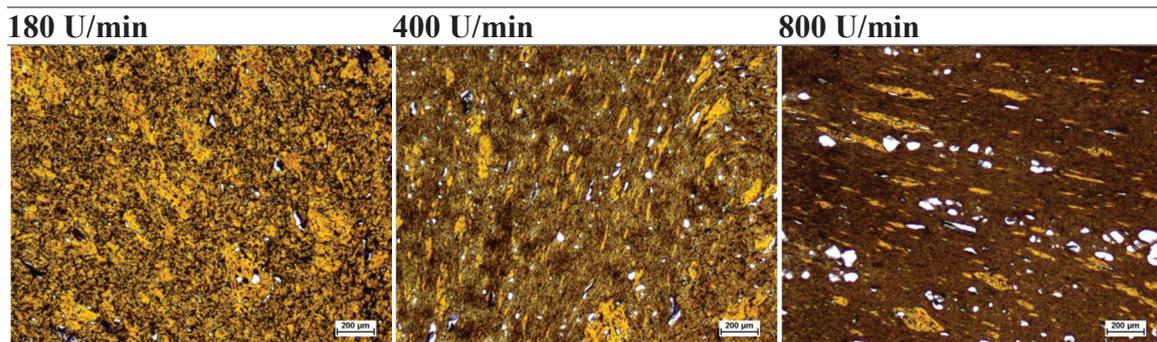


Abb. 30: Mikroskopische Aufnahmen in X-Richtung. Geordnet nach ansteigender Schneckendrehzahl N von 180 U/min, 400 U/min und 800 U/min. Extrudiert bei $\dot{m} = 20$ kg/h und $TM = 140$ °C.

Die übrigen, in dieser Diskussion nicht dargestellten, mikroskopischen Aufnahmen sind in Anhang G einsehbar.

4.3.1.1 Objektive Auswertung mittels Bildanalyse

Da der Visuelle Eindruck unter dem Mikroskop nur sehr subjektiv ist, wurde versucht, wie in Abb. 31 dargestellt, ein Zusammenhang des Formfaktors und Prozessparametern zu finden. Dazu wurde der Formfaktor der Schnitte in x-Richtung, unter Berücksichtigung des Durchsatzes und der Drehzahl, gegen die Materialtemperatur aufgetragen. Die Werte beschreiben bei steigender Materialtemperatur, bei einem Durchsatz von 10 kg/h und

180 U/min, bzw. 400 U/min, von $0,549 \pm 0,046$ bzw. $0,597 \pm 0,059$ erst einen leichten Anstieg auf $0,589 \pm 0,055$, bzw. $0,608 \pm 0,049$ und anschließend wieder ein Absinken auf $0,471 \pm 0,014$, bzw. $0,514 \pm 0,017$. Durch Erhöhung des Durchsatzes auf 20 kg/h kehrt sich dieser Verlauf um. Von einem Formfaktor unter einer Drehzahl von 180 U/min, bzw. 400 U/min fallen, über die Temperaturerhöhung die Werte, von einem Formfaktor von $0,473 \pm 0,145$ bzw. $0,616 \pm 0,028$, hier erst stark auf $0,400 \pm 0,054$, bzw. $0,514 \pm 0,041$, um anschließend wieder leicht auf $0,447 \pm 0,025$, bzw. $0,542 \pm 0,051$ zu steigen. Insgesamt sind somit bis etwa 100 °C rundere Poren zu erwarten als bei Schnitten mit einer Materialtemperatur ab 120 °C. Ein Formfaktor von eins stellt einen idealen Kreis dar. Mit steigender Abweichung von der Kreisform sinkt der Formfaktor. Es ist zu sehen, dass der Formfaktor stark von Durchsatz und Temperatur abhängig ist. Der Durchsatz scheint die Art des Verlaufs der Veränderung des Formfaktors, über den Anstieg der Temperatur zu bestimmen.

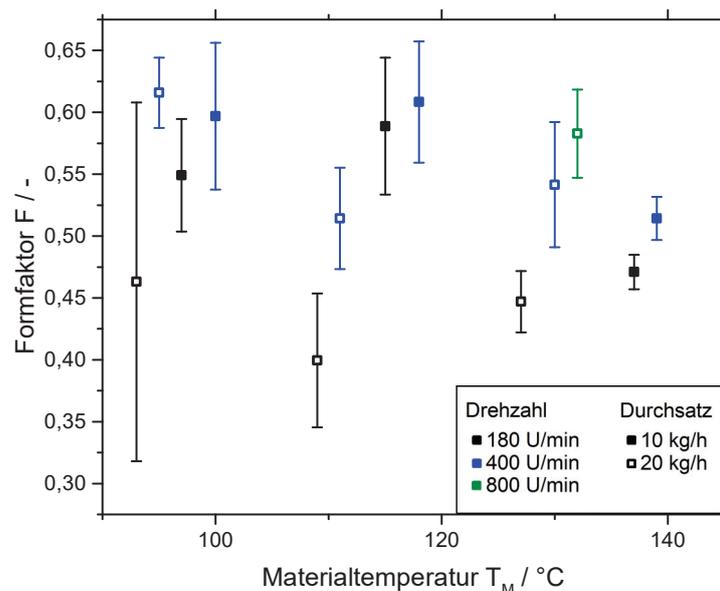


Abb. 31: Berechneter Formfaktor F in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.

4.4 Einfluss der unabhängigen Prozessparameter auf das Polymerisationsverhalten von Weizenproteinen

Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, kann über die Löslichkeit der Proteine bei nicht reduzierenden Bedingungen, durch unterbinden der nicht kovalenten Wechselwirkungen, eine Aussage

über die Polymerisation durch Disulfidbrücken gemacht werden. In Abb. 32 ist der Einfluss der Behandlungstemperatur dargestellt. Hierzu ist der Löslichkeitsindex gegen die Materialtemperatur bei den drei Drehzahlen (180 U/min, 400 U/min, 800 U/min) und den zwei Durchsätzen (10 kg/h, 20 kg/h) aufgetragen. Vergleicht man hier die drei Gruppen der unterschiedlichen Gehäusetemperaturen von 100, 125, 155 °C lässt sich ein eindeutiger Trend ablesen. Abhängig von Durchsatz und Drehzahl sinkt der Löslichkeitsindex über die Temperaturerhöhung vom höchsten Wert $0,51 \pm 0,04$ (180 U/min 20 kg/h) um 0,39 auf $0,12 \pm 0,02$ bei (400 U/min 10 kg/h). Der Mittelwert der Löslichkeitsindizes liegt um die 100 °C, bei einem Durchsatz von 10 kg/h noch bei $0,47 \pm 0,06$, während er sich durch den größeren Durchsatz von 20 kg/h auf $0,62 \pm 0,08$ erhöht. Bei einer Materialtemperatur um die 140 °C ist der Unterschied mit einem Lösungsindex von $0,19 \pm 0,05$ bei 10 kg/h und $0,44 \pm 0,09$ bei 20 kg/h, noch größer. Bei einem Durchsatz von 20 kg/h und bei einer Erhöhung der Drehzahl von 180 auf 800 U/min, erhöht sich die Materialtemperatur im Bereich von 130 °C von 128 auf 132 °C. Der Unterschied der Lösungsindizes dieser Messwerte, zeigt sich in einer Verringerung von $0,52 \pm 0,02$ auf bis zu $0,31 \pm 0,05$.

Daran lässt sich erkennen, dass die thermische Energie die Verknüpfungsprozesse fördert (Strecker, et al., 1995). Mit steigender Temperatur wird auch dieser Einfluss deutlicher. Der Einfluss der Erhöhung der Drehzahl zeigt sich hauptsächlich in einer Erhöhung der Materialtemperatur. Dies lässt annehmen, dass es durch die Bildung von Disulfidbrücken zu Polymerisationen kommt. Dies deckt sich mit Untersuchungen an Weizenmehl, bei dem analog zu sehen ist, wie die Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt (Li, et al., 1997). Innerhalb der gleichen Temperatur wird der Einfluss des Durchsatzes dadurch deutlich, dass höhere Durchsätze einen höheren Lösungsindex begünstigen. Jedoch scheint nach (Redl et al 2003) die Scherung die zur Polymerisation benötigte Wärmeenergie zu verringern. Inwieweit diese Effekte durch die Scherbeanspruchung oder nur durch den Temperatureffekt verursacht werden, bedarf es weiterer Untersuchungen in Modellsystemen, in denen Scherung und Temperatur unabhängig voneinander variiert werden können.

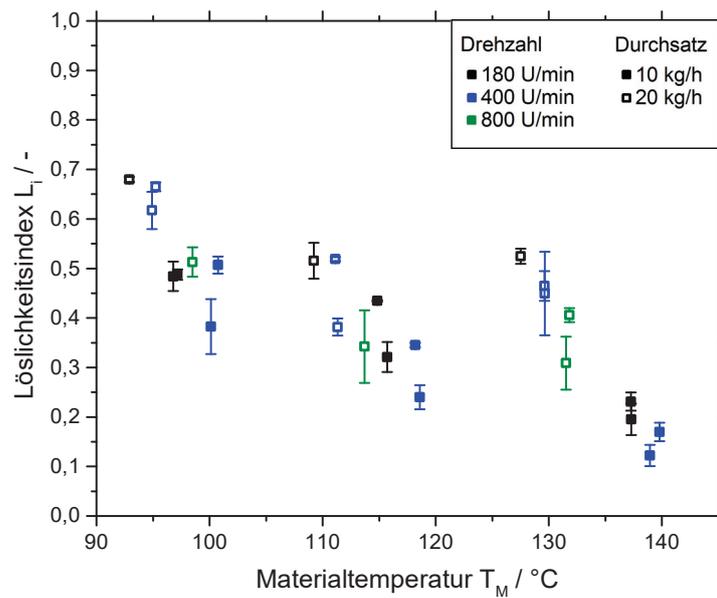


Abb. 32: Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N = 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m} = 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

Im Folgenden ist in Abb. 33 der Löslichkeitsindex unter reduzierenden Bedingungen gegen die Materialtemperatur aufgetragen. Die Werte reichen von einem Löslichkeitsindex von $0,70 \pm 0,02$ bis $1,03 \pm 0,04$. Der Mittelwert der Lösungsindizes liegt mit insgesamt $0,87 \pm 0,11$ relativ hoch. Es ist aber vor allem im Vergleich unter nicht-reduzierenden Bedingungen, Abb. 32, zu erkennen, dass die Werte allgemein deutlich höher sind. Während mit dem nicht-reduzierenden Puffer lediglich Lösungsindizes von maximal 0,7 erreicht werden, stellt dieser unter reduzierenden Bedingungen den niedrigsten Wert dar, was für die Theorie der Auflösung der Disulfidbrücken durch DTT spricht. Diese Überprüfung bestätigt die Vermutung, dass die Extrusion die Bildung von Bindungen, wie Disulfidbrücken, die durch DTT gespalten werden können induziert und verbessert. Bei der Verwendung des reduzierenden Puffers mit DTT, können nicht nur die nicht-kovalenten Wechselwirkungen unterbunden, sondern auch die Trennung der durch die Behandlung neu gebildeten, sowie auch der ursprünglich im Rohmaterial vorhandenen, Bindungen getrennt werden (Lagrain, et al., 2005). Da angenommen wird, dass durch den Prozess neue Disulfidbrücken entstehen, die durch den nicht reduzierenden Puffer nicht gespalten werden können, müssten unter reduzierenden Bedingungen diese neu gebildeten intermolekularen, sowie die intramolekularen Brücken aufgelöst werden (Liu, et al., 2008). Das bedeutet von allen Proben und dem Rohstoff müsste sich gleich viel lösen. Es soll

die Annahme überprüft werden, dass die Verringerung der Löslichkeit ausschließlich durch die Bildung von Disulfidbrücken zustande kommt. Bei gleicher Löslichkeit von Rohstoff und Probe läge dann auch der Löslichkeitsindex bei 1,0. Betrachtet man die Ergebnisse fällt aber auf, dass dies nicht vollständig der Fall zu sein scheint. Dies kann bedeuten, dass das Protein nicht nur durch nicht-kovalente Wechselwirkungen und kovalente Disulfidbrücken stabilisiert wird. Durch den Extrusionsprozess scheint es zu weiteren Reaktionen im Protein zu kommen, die die Löslichkeit beeinflussen. Im Verlauf steigender Temperatur ist jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Temperatureinfluss und der Löslichkeitsindizes zu erkennen. Auch sind zwei Werte im Diagramm zu erkennen, welche einen Löslichkeitsindex von über 1,0 zeigen. Das würde bedeuten, dass in diesen Proben weniger löslichkeitsverringende Bindungen als im Rohstoff vorhanden sind, was durch Depolymerisationsvorgänge, durch die Einwirkungen von zum Beispiel hoher Scherung im Prozess bedingt sein könnte (Madeka, et al., 1994). Es kann hierbei möglicherweise zum Aufschluss von Disulfidbrücken oder sogar anderen kovalenten Bindungen gekommen sein. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei den Werten unter 1, Disulfidbrücken wieder oxidiert sind, wodurch die Messungen fehlerbehaftet sein können.

Im Wiederholungsversuch wurde das Acetonitril „ROTISOLV®-HPLC Gradient“ verwendet. Diese Änderung führte zu einem nichtmehr Erreichen der Grundlinie, was die Chromatogramme, die in Anhang L zu finden sind, nicht auswertbar machte. Aus diesem Grund sind hier nur Einzelversuche aufgetragen.

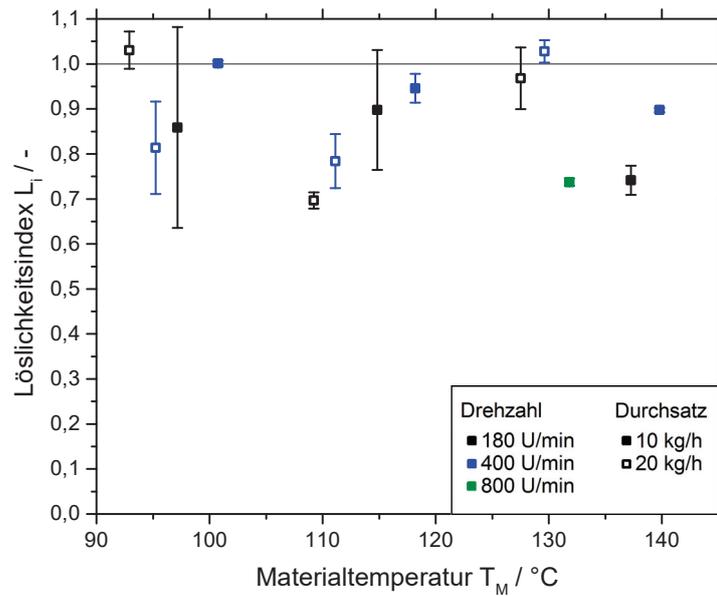


Abb. 33: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

Die weiteren, in diesem Kapitel nicht dargestellten Diagramme der Löslichkeit gegenüber dem Druck und SME, sind dem Anhang N zu entnehmen.

4.5 Einfluss der unabhängigen Prozessparameter auf die Produkttextur

Die Effekte der Prozessparameter auf die Produkttextur lassen sich in Abb. 34 erkennen. Das Diagramm zeigt das errechnete Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Temperatur, unter Berücksichtigung der Drehzahl der Schnecken und des Durchsatzes.

Der geringste Wert im Diagramm war bei einer Temperatur von 93 °C mit $0,0050$ N/mm² \pm $0,0008$ N/mm² messbar. Der höchste Wert bei 139 °C lag bei $0,1083$ N/mm² \pm $0,0063$ N/mm². Durch eine Erhöhung der Materialtemperatur von 101 °C auf 139 °C ist ein Anstieg des E-Moduls von $0,0182 \pm 0,00261$ N/mm² auf $0,10828$ N/mm² \pm $0,0063$ N/mm² zu erkennen. Bei einem Durchsatz von 10 kg/h vergrößert sich das E-Modul durch Drehzahlerhöhung von 180 U/min auf 400 U/min, bei einer Temperatur um die 100 °C das Elastizitätsmodul um $0,0175$ N/mm², bei hohen Durchsätzen von 20 g/kg erhöht es sich, bei um die 100 °C um $0,0071$ N/mm². Der größte Einfluss der Drehzahl ist bei um die 140 °C zu erkennen. Hier erhöht sich das das Elastizitätsmodul durch die Erhö-

hung der Drehzahl von 180 auf 400 U/min, bei einem Durchsatz von 10 kg/h von $0,0513 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0023 \text{ N/mm}^2$ auf den höchsten Wert von $0,1083 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0063 \text{ N/mm}^2$.

Die im Diagramm dargestellten Messwerte zeigen einen steigenden Verlauf des Elastizitätsmoduls proportional zur Temperatur. Höhere Temperatur begünstigt höhere Elastizitätsmodule. Größere Werte sind jedoch auch bei der Erhöhung der Drehzahl zu Messen. Ein steigender Durchsatz hingegen verringert die Steifigkeit bei gleicher Temperatur. Wie schon in den Vorherigen Ergebnissen erkennbar war, kam es zu einer Änderung der Produktmorphologie sowie der proteinchemischen Veränderungen. Daraufhin war auch eine messbare Änderung der Materialeigenschaften zu erwarten. Die zeigte sich in der Veränderung des messbaren Elastizitätsmoduls. Der Temperatureinfluss ist deutlich erkennbar, jedoch abhängig vom Durchsatz. Anhand dieser Untersuchungen lässt sich erkennen, dass hohe Temperaturen zu einer Polymerisation und in Zusammenhang mit der Düse, zu einer Strukturierung führen können (Cheftel, et al., 1992), die sich dann mittels Zugversuch messen lässt. Die mit steigender Temperatur größer werdende Abweichung kann damit zusammenhängen, dass durch die Bildung von Faserstrukturen durch Luftblasen oder Phasenseparation, ein anisotropes Produkt entsteht. Durch die lockerere Morphologie verringert sich so möglicherweise der strukturelle Zusammenhalt.

Der nach der in Kap.3.7 bestimmte Wassergehalt der Proben betrug $54 \% \pm 0,48 \%$. Somit ist auszuschließen, dass der Unterschied in den E-Modulen durch die weichmachende Eigenschaft des Wassers bedingt war.

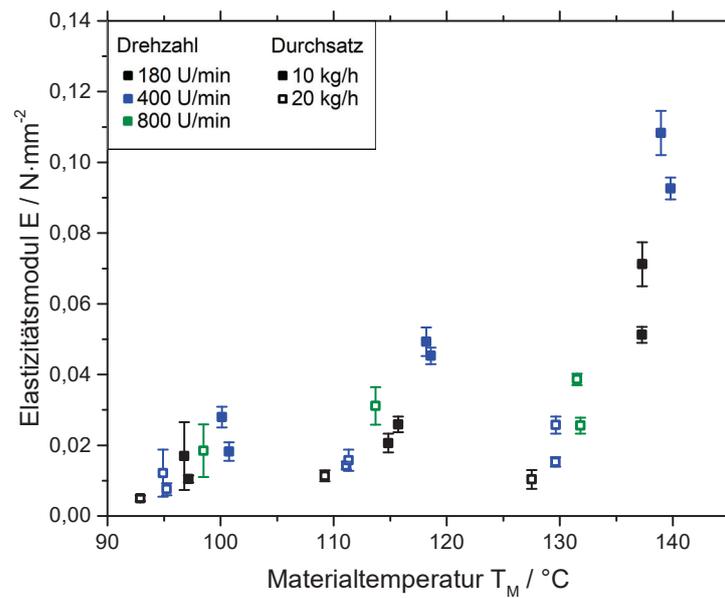


Abb. 34: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,48\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.

Die weiteren, in diesem Kapitel nicht dargestellten Diagramme des Elastizitätsmoduls gegenüber dem Druck und SME, sind dem Anhang R zu entnehmen.

4.6 Einfluss der Zugabe von L-Cystein auf die Extrusionsparameter und Produkteigenschaften

In den folgenden Kapiteln soll nun dargestellt werden, wie die Prozessparameter und Produkteigenschaften durch die reduzierende Wirkung von L-Cystein modifiziert werden können. Die Ergebnisse werden vor allem in Bezug auf die Unterschiede zu den äquivalenten Versuchseinstellungen, ohne Reduktionsmittel betrachtet. Die Messungen fanden alle bei einer Drehzahl von 180 U/min und einem Durchsatz von 10 kg/h statt. Es wurden vier Konzentrationen von 0 , $0,25$, $1,0$ und $2,0$ g/kg L-Cystein pro kg Protein gemessen.

4.6.1 Einfluss der unabhängigen Größen auf die Prozessparameter bei L-Cysteinzugabe

Wie die Materialtemperatur, im Zusammenspiel der Zugabe von L-Cystein, den Druck im Extruder beeinflusst, ist in Abb. 35 dargestellt. Im Diagramm ist der Produktdruck über die Materialtemperatur aufgetragen. Mit steigendem L-Cystein Gehalt, sowie steigender Temperatur ist bis zu einer Konzentration von $1,0$ g/kg L-Cystein ein Anstieg des Druckes zu erkennen.

Ab einer Zugabe von 2,0 g/kg L-Cystein sinkt der Druck mit steigender Temperatur zunächst von 8,1 bar bei 100 °C, auf 6,1 bar, um dann bei 140 °C wieder leicht auf 7,7 bar anzusteigen. Der höchste Druck konnte bei 1 g/kg L-Cystein mit 9 bar bei 140 °C gemessen werden. Dieser liegt im Vergleich mit den Werten der Extrusion von vergleichbaren Proben ohne L-Cystein in 4.1.1 (180 U/min, 10 kg/h) mit 10 bar etwas niedriger. Der Effekt der Druckabnahme im Bereich von 120 °C müsste in einem Wiederholungsversuch überprüft werden. So könnte dieser Effekt durch die reduzierende Wirkung des L-Cysteins Zustandekommen. Hierbei könnte es zu einer Verminderung der Viskosität und des Druckes kommen, indem eine hohe Zahl an Disulfidbrücken aufgebrochen wird. Andererseits kann auch eine verminderte Scherung in der Düse den Druck im Extruder beeinflussen (Schurer, et al., 2007). Da jedoch die Abweichung sehr gering ist, ist der Unterschied eher der Messungenauigkeit des Drucksensors zuzuschreiben. So konnte in diesen Untersuchungen kein messbarer Einfluss der L-Cysteinzugabe auf die Druckverhältnisse im Extruder beobachtet werden.

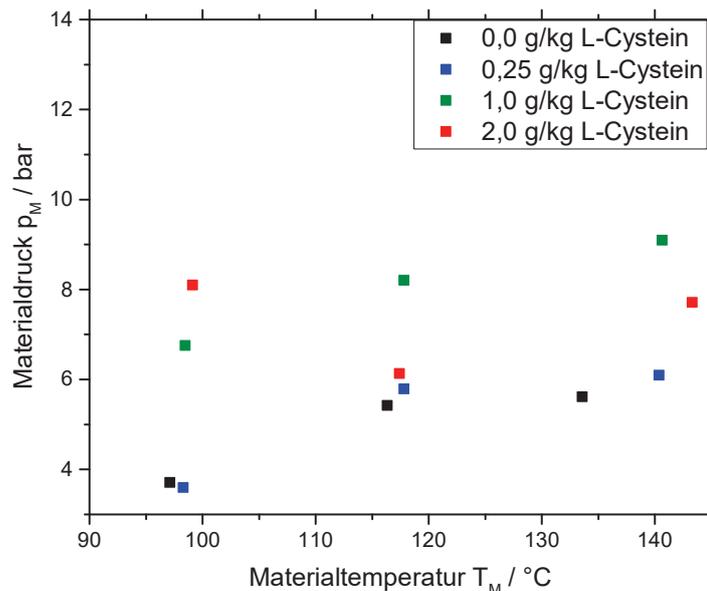


Abb. 35: Gemessener Materialdruck p_M in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h

Hier haben die Temperatureffekte den größten Einfluss. Die weiteren Diagramme, der unabhängigen Größen in Druck und SME, sind in Anhang L hinterlegt.

4.6.2 Makroskopische Veränderungen bei L-Cysteinzugabe

Wie die Morphologie durch reduzierenden Zusatz beeinflusst werden kann, ist in Abb. 36 erkennbar. Extrudiert wurden alle Produkte bei einer Drehzahl von 180 U/min und einem Durchsatz von 10 kg/h. Die Proben sind hier nach aufsteigender Konzentration von 0,25, 1, und 2 g/kg Protein angeordnet. Allen vorangestellt ist immer eine Probe ohne L-Cystein. Zum Vergleich des Temperatureinflusses wurden die extrudierten Proben jeweils nach drei unterschiedlichen Materialtemperaturen von 100, 120 und 140 °C geordnet. Wie schon in Kapitel 4.2 zu erkennen war, verändert sich die Morphologie sichtbar durch Temperatureinfluss und mechanischen Energieeintrag. Betrachtet man die Proben ohne L-Cystein von oben nach unten, wird die Ausbildung einer faserigen Struktur durch die Vernetzung durch Wärme klar. Bei einer Extrusionstemperatur von 100°C ist zwischen den Proben ohne L-Cystein und mit der Konzentration von 0,25 g/kg L-Cystein kaum ein Unterschied zu erkennen. Ab der vierfachen Menge an L-Cystein wird dann schließlich ein deutlicher Unterschied erkennbar. Die zuvor runden Ausformungen werden länglich und es scheint zu einer anisotropen Schichtbildung zu kommen. Die zuvor gleichmäßige Struktur wird beim Aufreißen brüchig, was an den unregelmäßigen Kanten zu sehen ist. Im Vergleich mit der Probe welche bei 120 °C, ohne L-Cystein, extrudiert wurde, lässt sich eine Ähnlichkeit erkennen. Bei 120 °C ist der Unterschied bei aufsteigender L-Cysteinkonzentration noch deutlicher zu erkennen. Die Fasern richten sich mit steigender Temperatur in einem laminaren parabelförmigen Profil aus. Da durch die Temperatur allein schon die Texturierung verbessert wird, ist bei 140 °C Materialtemperatur der Einfluss der L-Cysteinzugabe kaum noch zu unterscheiden. Allein bei der Probe mit einer Konzentration von 2,0 g/kg Protein sind im Äußeren Bereich parallel zur Strömungsrichtung ausgerichtete nicht mehr kompakt mit dem Rest der Probe zusammenhängende Fasern zu finden. Optisch lässt sich somit schon erkennen, dass das L-Cystein die Polymerisation der Proteine zu anisotropen Netzwerken schon bei niedrigen Temperaturen positiv beeinflussen kann. Bei hohen Temperaturen kann dadurch zumindest in den Außenbereichen mit hoher Scherung ein faseriges wollartiges, jedoch nichtmehr kompaktes Produkt erzeugt werden.

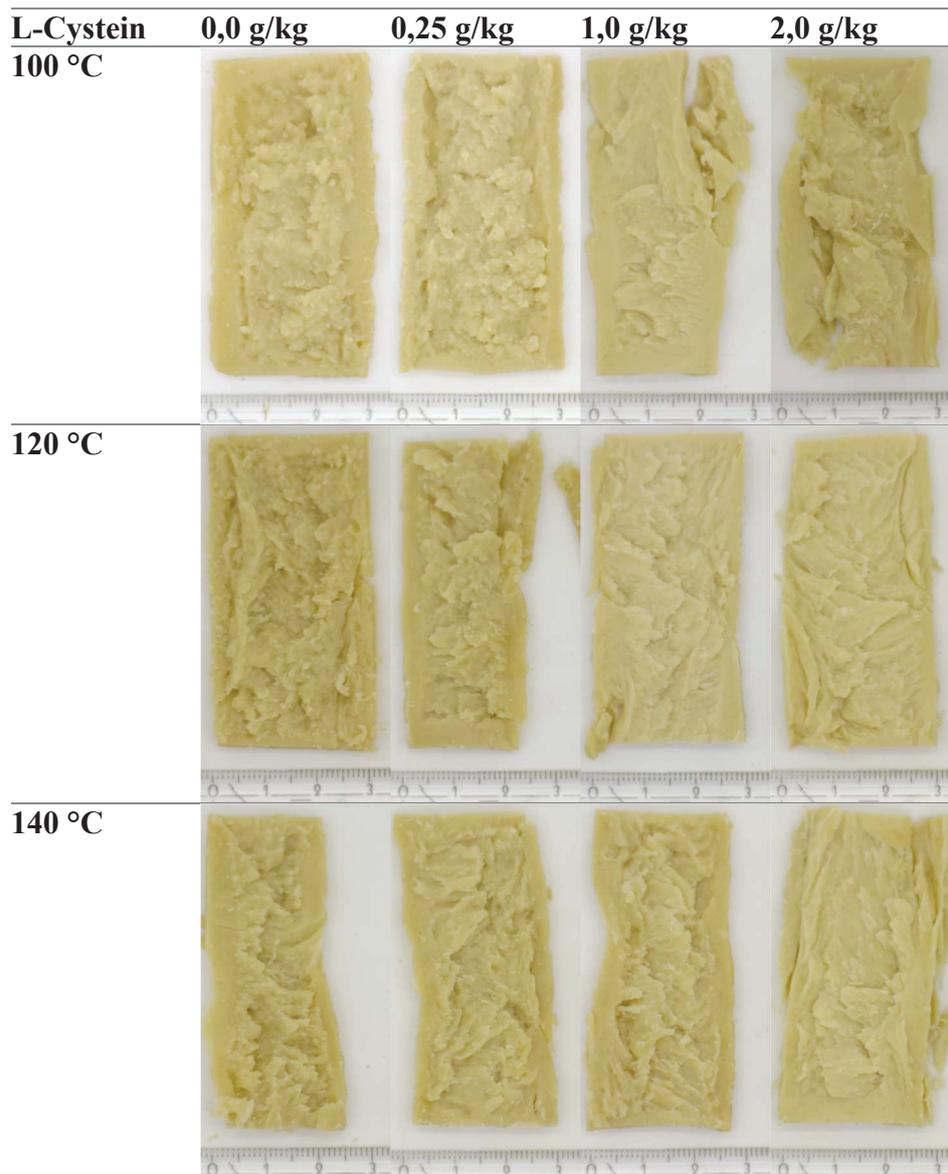


Abb. 36: Fotografische Aufnahmen der Extrudate geordnet nach ansteigender L-Cysteinkonzentration von 0 g/kg bis 2,0 g/kg (v. l. n. r.) und ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C bis 140°C (untereinander) Extrudiert bei $\dot{m}=10$ kg/h, $N=180$ U/min.

4.6.3 Mikroskopische Veränderungen bei L-Cysteinzugabe

In Abb. 37 sind die mikroskopischen Aufnahmen nach aufsteigender Konzentration von 0,25, 1, und 2 g/kg Protein angeordnet. Das erste Bild ganz links stellt immer eine Aufnahme eines Schnittes ohne L-Cysteinzugabe dar. Die Bilder sind alle aus Schnitten in x-Richtung angefertigt worden. Die Bilder anderer Richtungen befinden sich im Anhang G. Zum Vergleich des Temperatureinflusses wurden die extrudierten Proben jeweils nach drei unterschiedlichen Materialtemperaturen von 100, 120 und 140 °C untereinander angeordnet. Die Extrudate wurden bei einer Drehzahl von 180 U/min und einem Durchsatz von 10kg/h hergestellt. Bei den Schnitten ohne L-Cystein ist reproduzierbar der gleiche Effekt, wie in Kapitel 4.3 zu sehen. Mit zunehmender Temperatur kommt es zur Ausbildung von mehr, größeren und länglicheren Poren. Sehr gut zu erkennen ist schon bei 100°C, wie mit steigender L-Cysteinmenge, eine ähnliche Anisotropie erzeugt werden kann, die ohne Reduktionsmittel, nur durch eine Temperaturerhöhung um 20 °C zu erreichen war. Bei einer Temperatur von 120 °C lassen sich schon mit einer Menge von 1,0 g/kg L-Cystein ein größerer Effekt auf die Faserigkeit erzielen, als durch die Erhöhung der Temperatur auf 140 °C, ohne L-Cystein. Bei Betrachtung des Schnittes mit der höchsten L-Cysteinzugabe und der höchsten Temperatur (2,0g/kg, 140 °C) haben sich die Poren schon so weit verbunden, dass die Faserbündel als lange parallelen liegende Proteinschichten erkennbar sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Zugabe von L-Cystein die Anisotropie begünstigende Mechanismen, wie die mögliche Phasenseparation, befördert, die dem des Temperatureinflusses gleichen und diesen unterstützen.

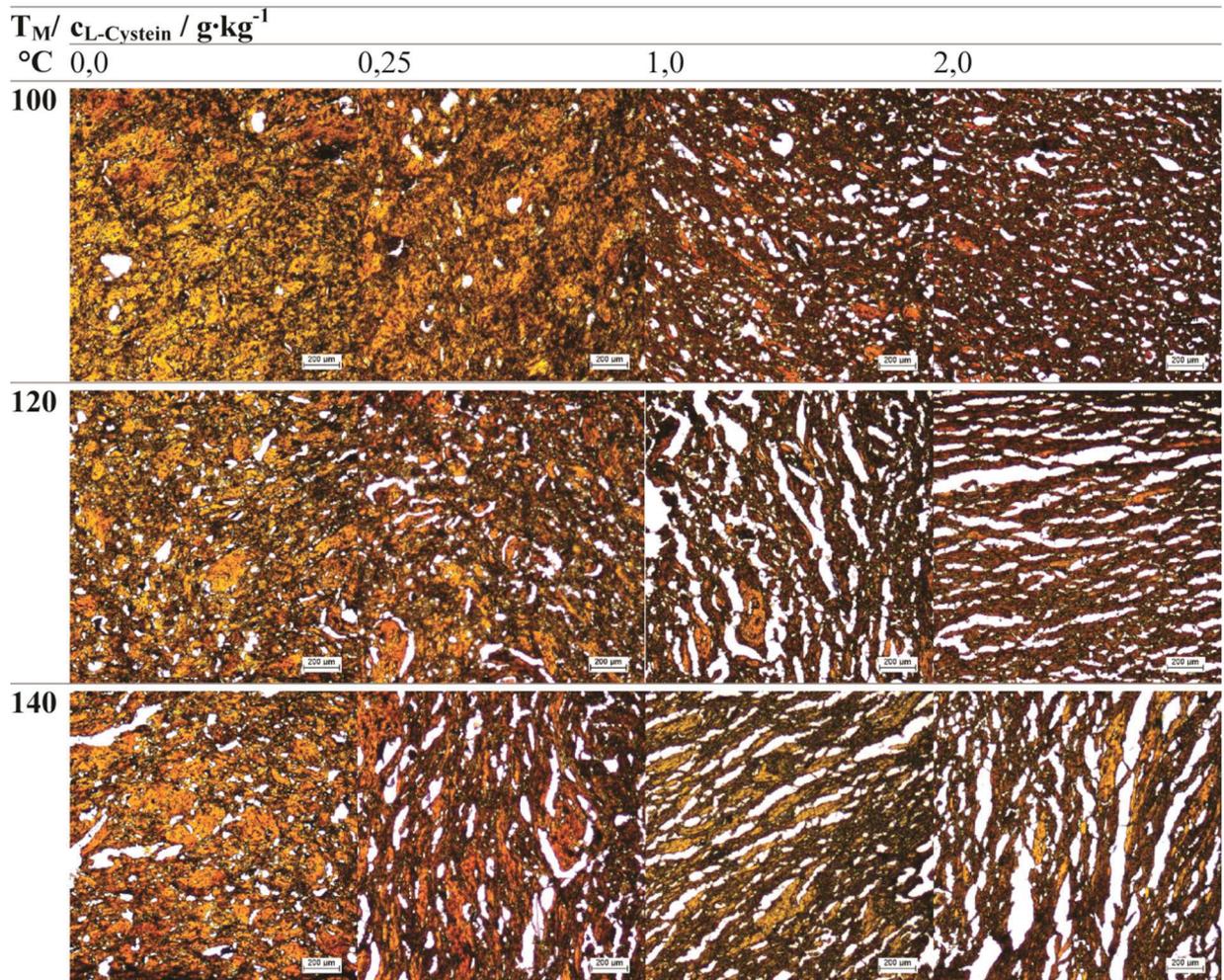


Abb. 37: Mikroskopische Aufnahmen der x-Richtung der Extrudate geordnet nach ansteigender L-Cystein-konzentration von 0 g/kg bis 2,0 g/kg (v. l. n. r.) und ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C bis 140°C (untereinander) Extrudiert bei $\dot{m}= 10 \text{ kg/h}$, $N= 180 \text{ U/min}$.

4.6.4 Einfluss von L-Cystein auf das Polymerisationsverhalten

Wie sich die Materialtemperatur und die Zugabe des L-Cysteins auf die Polymerisation der Proteine auswirken, wird in Abb. 38 sichtbar. Die Diagramme über Druck und SME sind in Anhang N zu finden. Es ist der Löslichkeitsindex über die gemessene Materialtemperatur aufgetragen. Die Konzentrationen von 0, 0,25, 1,0 und 2,0 g/kg L-Cystein pro kg Protein, wurden bei einer Drehzahl von 180 U/min und einem Durchsatz von 10 kg/h extrudiert.

Mit steigendem L-Cystein-Gehalt sinkt bei einer Materialtemperatur von 100 °C der Löslichkeitsindex von $0,29 \pm 0,05$ bei einer Konzentration von 0,25 g/kg, auf $0,15 \pm 0,0$, bei 2,0 g/kg auf nahezu die Hälfte. Bei einer Materialtemperatur von 140 °C unterscheiden sich die Proben

denen L-Cystein zugegeben wurde, egal in welcher Menge, in ihrem Löslichkeitsindex nicht mehr voneinander. Bei den allen Cysteinkonzentrationen, 0,25, 1,0 und 2,0 g/kg, liegt hier der Löslichkeitsindex bei $0,14 \pm 0,03$, $0,14 \pm 0,04$ und $0,14 \pm 0,03$. Allein die Probe ohne L-Cystein zeigt einen mit $0,23 \pm 0,03$ einen höheren Löslichkeitsindex. So lässt sich deutlich die Polymerisationsfördernde Wirkung des L-Cysteins auf das extrudierte Gluten erkennen. Die chemische Verknüpfung wird schon bei geringeren Mengen wie 0,25 g/kg soweit gefördert, dass im Zusammenhang mit hoher Temperatur, eine starke Polymerisation stattfindet. Es ist zu vermuten, dass auch durch mehr L-Cystein keine weitere Freilegung von Vernetzungsstellen stattfinden kann und somit eine minimale Löslichkeit erreicht ist, da nun auch die Gliadine an der Polymerisation beteiligt werden konnten. (Schurer, et al., 2007). Im Vergleich mit den äquivalenten Versuchen in Kapitel 4.4. ist zu sehen, dass sich die Löslichkeitsindizes der Proben bei 100 °C um 0,1 unterscheiden. Dies dürfte nicht der Fall sein und müsste durch Wiederholungsversuche überprüft werden.

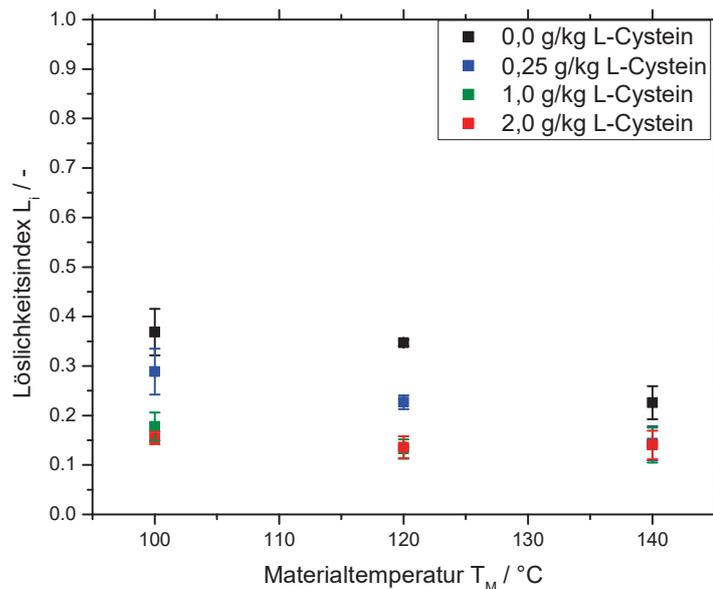


Abb. 38: Berechneter Löslichkeitsindex L_i des nicht reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

4.6.5 Einfluss von L-Cystein auf die Produkttextur

Bei den Zugversuchen zeigte sich der Effekt der Cysteinzugabe sehr deutlich. Abb. 39 zeigt das E-Modul der Proben mit einem Gehalt von 0 bis 2,0 g/kg L-Cystein gegen die Materialtemperatur aufgetragen. Der Wassergehalt der Proben betrug $54 \% \pm 0,98 \%$ und alle Proben wurden bei einer Drehzahl von 180 U/min und einem Durchsatz von 10 kg/h extrudiert von niedrigsten Wert von $0,0142 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0010 \text{ N/mm}^2$ bei 100°C ohne Additiv bis zum Höchsten bei $0,1246 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0086 \text{ N/mm}^2$ bei 120° mit 2,0 g/kg L-Cystein, deutlich zu. Besonders bei der Temperatur von 120°C ist der Anstieg des E-Moduls durch die Erhöhung der L-Cysteinmenge am deutlichsten zu messen. Das E-Modul beträgt ohne L-Cystein hier $0,0231 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0039 \text{ N/mm}^2$ durch Zugabe von 0,25 g/kg L-Cystein erhöht sich das E-Modul auf $0,0401 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0038 \text{ N/mm}^2$. Bei 1,0 g/kg ist der Wert mit $0,0905 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0036 \text{ N/mm}^2$ mehr als doppelt so hoch. Bei der Menge von 2,0 ist dann der höchst Wert von $0,1246 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0086 \text{ N/mm}^2$ erreicht. Während bei 2 g/kg das E-Modul nur zwischen 100 und 120°C steigt ist es bei 140°C geringfügig um $0,0018 \text{ N/mm}^2$ geringer als bei 120°C .

Anhand dieser Ergebnisse lässt sich erkennen, dass das Elastizitätsmodul auch bei der Zugabe der reduzierenden Substanz mit der Temperaturerhöhung zunimmt. Dieser Effekt wird durch die Zugabe von L-Cystein verstärkt. Im Vergleich mit den visuellen Eindrücken nicht unbedingt ein möglichst großes E-Modul eine gute Faserigkeit bedeutet. Bei Lockerung der Fasern werden diese möglicherweise weicher. Dadurch, dass Produkt bei 140°C und 2,0 g/kg sehr faserig war, könnte dies mit der zunehmenden Sprödigkeit und der Auflockerung der Fasern durch weniger Querverbindungen zusammenhängen. Die größte bei Schurer, et al., (2007) eingesetzte Menge, entsprach mit 2,0 g/kg, der in diesem Versuch. Dieser konnte jedoch keine Abnahme des Dehnwiderstandes feststellen, wobei bei deren Versuchen das Gluten auch nur auf maximal 70°C erhitzt wurde. Wie sich das Elastizitätsmodul gegenüber dem Druck und SME die indirekt auch in Zusammenhang mit der Temperatur stehen, können in Anhang R eingesehen werden.

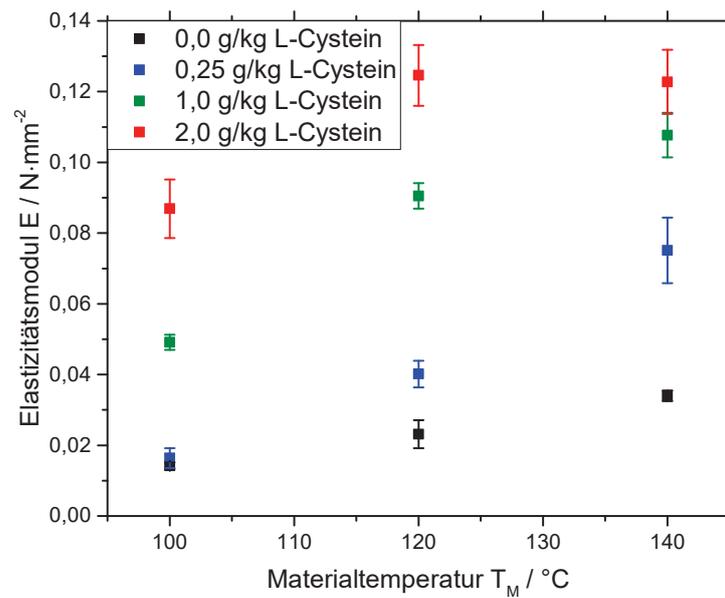


Abb. 39: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,98\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.

4.7 Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Produkteigenschaften

Für die Polymerisation ist, wie in Abb. 40 zu sehen, die Temperatur der bestimmende Faktor. Zur Verknüpfung der Ergebnisse aus den Löslichkeits- und Zugversuchen ist in Abb. 41 der Löslichkeitsindex gegen das E-Modul aufgetragen. Um nun den Einfluss des L-Cysteins (blau) mit Versuchsergebnissen ohne L-Cystein (schwarz) zu vergleichen, sind hier beide Messreihen aufgetragen. Das höchste Elastizitätsmodul lag durch Zugabe von L-Cystein mit $0,1246 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0086 \text{ N/mm}^2$ und einem Löslichkeitsindex $0,14 \pm 0,03$ in einem Bereich, der mit der Variation der Prozessparameter in dieser Arbeit nicht erreicht werden konnte. Ohne L-Cystein betrug das größte Elastizitätsmodul $0,10828 \text{ N/mm}^2 \pm 0,0063 \text{ N/mm}^2$ bei einem Löslichkeitsindex von $0,12234 \pm 0,02$. Es sieht so aus, als dass sich die Kurven durch L-Cystein zu Gunsten eines niedrigen Lösungsindex und hohem Elastizitätsmodul verschieben. Die Steifigkeit der Produkte nimmt zu, während sich die Beweglichkeit der Moleküle durch Vernetzung verringert, was mit der Polymerisation in einem exponentiellen Verlauf korreliert.

Da sich durch die Polymerisation die Vernetzung verändert, hatte dies auch einen Einfluss auf die Morphologie. Sowohl bei makroskopischer Betrachtung, als auch unter dem Mikroskop

war zu erkennen, dass sich die Proben in Fließrichtung unterschiedlich ausdehnten. Dies kann durch ein verändertes Fließprofil, bedingt durch andersartige Strömungseigenschaften in der Düse hervorgerufen werden. Dafür könnte möglicherweise ein veränderter Temperaturgradient in der Düse, durch Veränderung der Düsentemperatur hervorgerufen, die Ursache sein. Andererseits könnten auch veränderte rheologische Eigenschaften des Proteins die Ursache darstellen. Durch Variation der Düsentemperatur konnte jedoch kein messbarer Einfluss auf das Elastizitätsmodul festgestellt werden. Daraus lässt sich also ableiten, dass die rheologischen Eigenschaften indirekt über die proteinchemische Struktur variiert werden konnten. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die Änderung der Löslichkeitsindizes gestützt. Es ist also möglich durch die Variation der physikalischen Parameter, als auch durch chemische Zusätze die Molekulare Struktur zu verändern, was sich direkt auf die rheologischen und damit textuellen Eigenschaften von Gluten auswirkt.

Bei der Produktion von Fleischersatzprodukten kann die Möglichkeit, die Eigenschaften von Gluten - außer durch Variation physikalischer Parameter - auch durch L-Cystein zu variieren, dazu genutzt werden Zeit und Energie einzusparen. Durch den hohen Wassergehalt der High Moisture Extrusion ist sowohl der thermische, als auch mechanische Energieeintrag limitiert. Zudem sollte die Verweilzeit im Extruder nicht zu groß sein, um noch eine schnelle Produktion zu gewährleisten. Um bei gleichem Ergebnis eine geringere Prozessierung zu erreichen, kann also L-Cystein hinzugegeben werden.

An den Ergebnissen kritisch zu bewerten ist, dass sich bei einem Elastizitätsmodul im Bereich von $0,02 \text{ N/mm}^2$ die Löslichkeitsindizes der Versuchsreihe ohne L-Cystein, von denen der Vergleichsversuche mit 0 g/kg L-Cystein in ihrem Lösungsindex, um mindestens $0,1$ unterschieden. Diese müssten sich mit den Versuchen gleicher Parameter decken. Aus diesem Grund sollten die L-Cysteinversuche wiederholt werden um die Ergebnisse zu überprüfen und bestätigen. In dieser Arbeit konnten mit L-Cystein nur Einzelversuche durchgeführt, da der Extruder bis zum Abschluss der Bearbeitungszeit defekt war. Es muss geprüft werden ob die Werte in einer Überprüfung reproduzierbar sind. Möglicherweise kam es durch Rückstände in den Leitungen zu einer Verschleppung der L-Cysteinlösung. Zu beachten ist zudem, dass nicht alle das E-Modul beeinflussenden Polymerisationen und morphologischen Veränderungen durch den Löslichkeitsindex erfasst worden sein könnten.

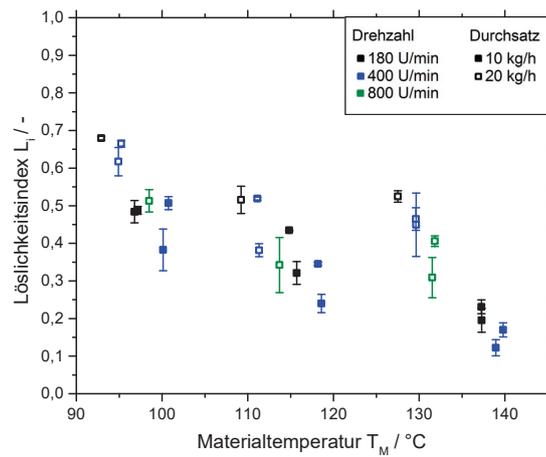


Abb. 40: Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

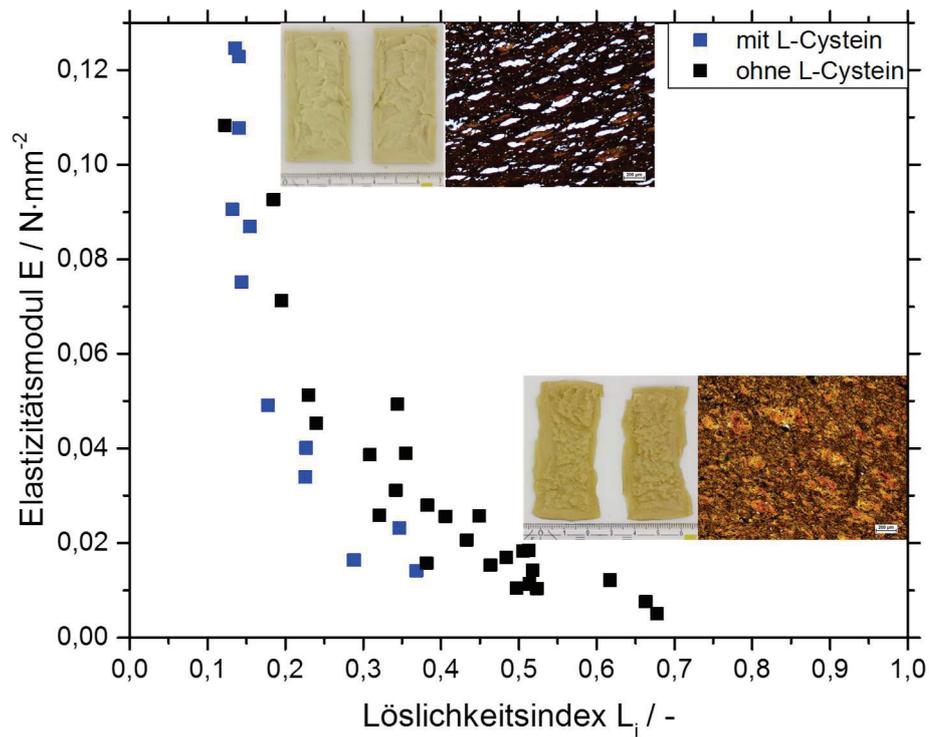


Abb. 41: Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers der Versuche ohne L-Cystein (schwarz) bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h und der Versuche mit L-Cystein (blau) von 0,0°g/kg bis 2,0°g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, die Einflüsse der Prozessparameter - Durchsatz, Drehzahl und Temperatur - auf die Ausbildung einer faserigen Textur zu untersuchen. Anschließend sollten die Extrudate auf ihre molekularen und morphologischen Eigenschaften hin Charakterisiert werden. Durch die Anwendung des Extrusionsverfahrens auf ein Gemisch aus Gluten und Wasser konnte, durch Anpassung der Prozessparameter, ein Produkt mit fleischähnlicher Faserung erzeugt werden.

Wie in den Ergebnissen zu sehen war, veränderte sich die molekulare Struktur durch den Temperatureinfluss. Der Löslichkeitsindex, mit welchem das polymerisationsverhalten beschrieben werden kann, sinkt mit steigender Temperatur und steigender mechanischer Beanspruchung. Daraus lässt sich schließen, dass die thermische Energie die Polymerisation und Ausbildung von Disulfidbrücken fördert. In wieweit der mechanische Energieeintrag indirekt über die Umwandlung mechanischer in thermische Energie wirkt, konnte nicht eindeutig vom Temperatureffekt differenziert betrachtet werden.

Die molekularen Veränderungen zeigten wiederum Einfluss auf das Erscheinungsbild und die Textur. Sie führten zur Wandlung der Produktmorphologie, sowohl makro- als auch mikroskopisch. Makroskopisch zeigte sich der Effekt in Morphologien unterschiedlicher Anisotropie. Mit steigender Temperatur wurden laminar angeordnete Schichten erkennbar. Mikroskopisch wurden diese Reaktionen der Moleküle an der Porenstruktur sichtbar. Basierend auf Vorarbeiten aus der Literatur ist es wahrscheinlich, dass diese durch expandierendes Wasser oder Phasentrennung, zwischen Proteinmatrix und freiem Wasser, entstanden sind. In ihrer Form und Größe waren die Poren sichtbar unterschiedlich ausgeprägt. Dies objektiv, mittels digitaler Bildauswertung, über den Formfaktor zu beschreiben gelang nur begrenzt.

Auch die Textur konnte durch die Prozessparameter deutlich modifiziert werden. Das gemessene Elastizitätsmodul nimmt in Folge der steigenden Temperatur zu. Einerseits sind also Veränderungen der molekularen Struktur, Morphologie als auch der Textur festzustellen. Der Vergleich zwischen Löslichkeitsindex und Elastizitätsmodul bestätigt, dass durch einen veränder-

ten Polymerisationsgrad die textuellen Eigenschaften des Produktes beeinflusst werden können.

Schließlich zeigte sich durch die Zugabe von L- Cystein, dass auch chemische Substanzen zu den gleichen Effekten wie die physikalischen Parameter führen können. Weiterhin führte es zu einer Verstärkung der Temperatureffekte. Die Werte des Löslichkeitsindex sanken mit steigender L-Cysteinkonzentration, während sich die Morphologie stark zur Faserigkeit hin veränderte. Dies war an Faserbündeln unter dem Mikroskop gut zu erkennen. Das Elastizitätsmodul nahm bei L-Cysteinzugabe bei niedrigen Temperaturen zu, jedoch ab 2,0g/kg und 140°C schien keine weitere Zunahme des E-Moduls mehr möglich zu sein.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, dass das Polymerisationsverhalten von Weizenprotein einen direkten Einfluss auf die Produktmorphologie und Textur hat. Dieser Zusammenhang gilt unabhängig davon ob die Polymerisation chemisch oder physikalisch induziert wurde.

6 Ausblick

Die einzelnen Parameter beeinflussen sich im Extruder gegenseitig. Es sollten weiter Untersuchungen unter definierter Thermomechanischer Beanspruchung mit Modellsystemen durchgeführt werden.

Da die Versuche mit L-Cysteinzugabe nur bei einer Drehzahl von 180 U/min und einem Durchsatz von 10 kg/h durchgeführt wurden, sollten hier weitere Einstellungen gefahren werden. Der Einfluss bei höheren Drehzahlen und vor allem größeren Durchsätzen sollte untersucht werden.

In den mikroskopischen Aufnahmen war ein deutlicher Unterschied zu erkennen, welcher mit einer objektiven Auswertungsmethode definiert werden könnte. Dazu könnte eine aussagekräftigere Kennzahl, welche außer dem Formfaktor, weitere Eigenschaften wie Größe und Anzahl der Poren miteinschließt, entwickelt werden.

Ab einer Konzentration von 2,0g/kg L-Cystein zeigte sich bei 140°C keine weitere Zunahme des Elastizitätsmoduls. Daher wäre es interessant wie sich noch höhere Mengen des Reduktionsmittels auswirken.

7 Literaturverzeichnis

- Agerer, Markus Sebastian. 2009.** Maschinenbau-Wissen. *Spannungs-Dehnungs-Diagramm*. [Online] 2009. [Zitat vom: 02. 09 2016.] [http://www.maschinenbau-wissen.de/ bilder/ skripte /werkstofftechnik/ spannungs-dehnungs-diagramm-07.png](http://www.maschinenbau-wissen.de/bilder/skripte/werkstofftechnik/spannungs-dehnungs-diagramm-07.png).
- Aguilera, J. M. und Kosikowski, F. V. 1976.** Ultrastructural changes occurring during thermoplastic extrusion of soybean grits. *Journal of Food Science*. 1976, Bd. 41, 5, S. 1209-1213.
- Arêas, J. A. G. 1992.** Extrusion of Food Proteins. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*. 1992, Bd. 32, 4, S. 365-392.
- Assman, Bruno. 2009.** *Technische Mechanik Band 2: Festigkeitslehre*. München, Wien : Oldenbourg, 2009.
- ASU § 64 LFGB L 06.00-13 1989-12. 1989.** Bestimmung der geweblichen Zusammensetzung von Fleisch, Fleischerzeugnissen und Wurstwaren; Routineverfahren zur qualitativen und quantitativen histologischen Untersuchung; Bauer-Calleja-Färbung zur Darstellung der Kohlenhydratkomponenten in pflanzlichen. *Amtl. Sammlung § 64 LFGB*. s.l. : Beuth, 1989.
- Atwell, William A. 2001.** *Wheat flour*. St. Paul, Minnesota : Eagan Press, 2001.
- Baltes, Werner und Matissek, Reinhard. 2011.** *Lebensmittelchemie*. Heidelberg Dordrecht London New York : Springer, 2011.
- Belitz, Hans-Dieter, Grosch, Werner und Schieberle, Peter. 2008.** *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 6. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer, 2008.
- Bouvier, Jean-Marie und Campanella, Osvaldo. 2014.** *Extrusion processing technology : food and non-food biomaterials*. Ponicherry, India : Wiley Blackwell, 2014.
- Cegla, G. F., et al. 1978.** Microscopic structure of textured cottonseed flour blends. *Journal of Food Science*. 1978, Bd. 43, 3, S. 775-779.
- Cheftel, J. C., Kitagawa, M. und Quéguiner, C. 1992.** New protein texturization processes by extrusion cooking at high moisture levels. *Food Reviews International*. 1992, Bd. 8, 2, S. 235-275.
- Chen, F. L., et al. 2010.** System parameters and product properties response of soybean protein extruded at wide moisture range. *Journal of Food Engineering*. 2010, Bd. 96, 2, S. 208-213.
-

-
- Cuq, B., et al. 2000.** Study of the temperature effect on the formation of wheat gluten network: influence on mechanical properties and protein solubility. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2000, Bd. 48, 7, S. 2954-2959.
- CVUA-RRW. 2011-2016.** CVUA-RRW Beratung Analytik Beurteilung. *Themen » Untersuchungen » Mikroskopie / Histologie*. [Online] 2011-2016. [Zitat vom: 01. 09 2016.] <http://www.cvua-rrw.de/themen/untersuchungen/mikroskopie-histologie.html>.
- Day, L., et al. 2006.** Wheat-gluten uses and industry needs. *Trends in food science & technology*. 2006, Bd. 17, 2, S. 82-90.
- Dekkers, Birgit L., Constantinos V., Nikiforidis und van der Goot, Atze Jan. 2016.** Shear-induced fibrous structure formation from a pectin/SPI blend. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2016, Bd. 36, S. 193-200.
- DeMan, John M. 1976.** *Rheology and texture in food quality*. Westport Conn. : AVI Publ. Co., 1976.
- DIN EN ISO 5492/A1. 2009.** Sensorische Analyse - Vokabular. Berlin : Beuth, 2009.
- Ebermann, Robert und Elmadfa, Ibrahim. 2011.** *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung*. Wien New York : Springer, 2011.
- Emin, Azad. 2013.** *Dispersive mixing of oil in plasticized starch by extrusion processing to design functional foods*. Karlsruhe : Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
- Eyerund, Theresa. 2015.** *Fleischkonsum in Deutschland und Europa Ausgewählte Zahlen und Fakten*. Köln : Institut der deutschen Wirtschaft Köln, 2015.
- Fang, Yanqiang, Zhang, Bo und Wei, Yimin. 2014.** Effects of the specific mechanical energy on the physicochemical properties of texturized soy protein during high-moisture extrusion cooking. *Journal of Food Engineering*. 2014, 121, S. 32-38.
- Fischer, T. 2004.** Effect of extrusion cooking on protein modification in wheat flour. *Eur Food Res Technol*. 2004, 218, S. 128-132.
- Guy, Robin. 2001.** *Extrusion cooking : technologies and applications*. Cambridge, Woodhead, Boca Raton : CRC Press, 2001.
- Gwiazda, S., Noguchi, A. und Saio, K. 1987.** Microstructural Studies of Texturized Vegetable Protein Products: Effects of Oil Addition and Transformation of Raw Materials in Various Sections of a Twin Screw Extruder. *Food Structure*. 1987, Bd. 6, 1, S. 57-61.
- Harper, J.M. 1981.** *Extrusion of Foods*. Boca Raton : CRC Press, Inc., 1981. S. 21-45. Bd. 1.
-

Hayta, Mehmet und Schofield, J. David. 2004. Heat and additive induced biochemical transitions in gluten from good and poor breadmaking quality wheats. *Journal of Cereal Science*. 2004, Bd. 40, 3, S. 245-256.

Horlemann, Gisela und Bayern, VerbraucherService. 2015. Lebensmittel aus ungewöhnlichen Zutaten - Imitate oder eine willkommene Alternative. *Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz*. [Online] 21. 02 2015. [Zitat vom: 15. 09 2016.] <http://www.vis.bayern.de/ernaehrung/lebensmittelsicherheit/kennzeichnung/imitate.htm#alternativen>.

Karl Roth GmbH. 2016. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), geändert mit 2015/830/EU. *L-Cystein* $\geq 99\%$, *CELLPURE® Artikelnummer: 1693*. Karlsruhe : Eigenverlag, 2016. Version: 1.0 de.

Kazemzadeh, M., et al. 1986. Mechanical and Structural Evaluation of Texturized Soy Proteins of Varying Protein Content. *Cereal Chemistry*. 1986, Bd. 63, 4, S. 304-310.

Kelly, Leo Saffron und Frazier, Peter. 2002. *Texturierte Proteinfasermatrix mit eingebetteten festen, flüssigen oder gasförmigen Partikeln*. DE 696 14 521 T2 Bundesrepublik Deutschland, 08. 05 2002. Lebensmittel.

Klingler, Rudolf W. 2010. *Grundlagen der Getreidetechnologie*. Hamburg : Behrs, 2010.

KraussMaffei Berstorff. 2016. KraussMaffei Berstorff. <http://www.kraussmaffeiberstorff.com/de/schneckenelemente-4.html>. [Online] 2016. [Zitat vom: 29. 08 2016.] http://www.kraussmaffeiberstorff.com/media/files/blockcontent/de/Grafik_Seite09.jpg.

Krintiras, Georgios A., et al. 2014. On characterization of anisotropic plant protein structures. *Food Function*. 2014, Bd. 5, 12, S. 3233-3240.

Lagrain, B., et al. 2005. The impact of heating and cooling on the physico-chemical properties of wheat gluten–water suspensions. *Journal of Cereal Science*. 2005, Bd. 42, 3, S. 327-333.

Lagrain, Bert, et al. 2008. Mechanism of gliadin–glutenin cross-linking during hydrothermal treatment. *Food Chemistry*. 2008, Bd. 107, 2, S. 753–760.

Lang, Gudrun. 2013. *Histotechnik Praxislehrbuch für die Biomedizinische Analytik*. 2. Auflage. Wien : Springer, 2013.

-
- Lemitec. 2007.** Staatliche Fachschule für Lebensmitteltechnik Kulmbach. *Know-How: Mikrobiologie: Mikroskopische Untersuchung von Stärke*. [Online] 24. 05 2007. [Zitat vom: 01. 09 2016.] <http://www.lemitec.de/load.php?name=News&file=article&sid=13>.
- Li, Mei und Lee, Tung-Ching. 1997.** Relationship of the Extrusion Temperature and the Solubility and Disulfide Bond Distribution of Wheat Proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1997, Bd. 45, 7, S. 2711-2717.
- Lin, S., Huff, H.E. und Hsieh, F. 2002.** Extrusion Process Parameters, Sensory Characteristics, and Structural Properties of a High Moisture Soy Protein Meat Analog. *Journal of Food Science*. 2002, Bd. 67, 3, S. 1066-1072.
- Liu, Ke Shun und Hsieh, Fu-Hung. 2007.** Protein-protein interactions in high moisture-extruded meat analogs and heat-induced soy protein gels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007, Bd. 84, 8, S. 741-748.
- . **2008.** Protein-protein interactions during high-moisture extrusion for fibrous meat analogues and comparison of protein solubility methods using different solvent systems. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2008, Bd. 56, 8, S. 2681-2687.
- Madeka, H. und Kokini, J. L. 1994.** Changes in rheological properties of gliadin as a function of temperature and moisture: development of a state diagram. *Journal of food engineering*. 1994, Bd. 22, 1, S. 241-252.
- Manski, Julita M., Goot, Atze J. van der und Boom, Remko M. 2007.** Advances in structure formation of anisotropic proteinrich foods through novel processing concepts. *Trends in Food Science & Technology*. 2007, Bd. 18, 11, S. 546-557.
- Mori, Sadao und Barth, Howard G. 1999.** *Size Exclusion Chromatography*. Berlin; Heidelberg : Springer, 1999.
- Moscicki, Leszek. 2011.** *Extrusion-cooking techniques : applications, theory and sustainability*. Weinheim : WILEY-VCH, 2011.
- Noguchi, A. 1989a.** High moisture protein foods. [Buchverf.] P. Linko, J.M. Harper C. Mercier. *Extrusion Cooking*. St. Paul : American Association of Cereal Chemists, 1989a, S. 343-370.
- Noguchi, Akinori und Isobe, Seiichiro. 1989.** New Food Proteins, Extrusion Processes and Products in Japan. [Buchverf.] T. H. Applewhite. *Vegetable Protein Utilisation in Human Foods and Animal Feedstuffs*. Illinois : American Oil Chemists Society, 1989.
-

- Osen, Raffael, et al. 2014.** High moisture extrusion cooking of pea protein isolates: Raw material characteristics, extruder responses, and texture properties. *Journal of Food Engineering*. 2014, 127, S. 67-74.
- Ph. Eur. 8. 2014.** Europäische Arzneibuch 8. . *Ausgabe Grundwerk Band 1 Allgemeiner Teil Monographiegruppen*. Stuttgart Eschborn : Deutscher Apotheker-Verl. u. Govi-Verl., 2014.
- Pietsch, V.L., Emin, M.A. und Schuchmann, H.P. 2015.** Investigation of the structuring mechanisms of vital wheat gluten and their relation to process parameters during high moisture extrusion processing,. *6th International Symposium on Delivery of Functionality in Complex Food Systems*. Paris, Frankreich : Mündliche Präsentation, 2015.
- Pommet, Marion, et al. 2004.** Aggregation and degradation of plasticized wheat gluten during thermo-mechanical treatments, as monitored by rheological and biochemical changes. *Polymer*. 2004, Bd. 45, 20.
- Purwanti, Nanik, et al. 2010.** New directions towards structure formation and stability of proteinrich foods from globular proteins. *Trends in Food Science & Technology*. 2010, Bd. 21, 2, S. 85–94.
- Ranasinghesagara, J., et al. 2009.** Laser Scanning System for Real-Time Mapping of Fiber Formations in Meat Analogues. *Journal of food science*. 2009, Bd. 74, 2, S. E39-E45.
- Ranasinghesagara, J., Hsieh, F. und Yao, G. 2005.** Quantifying fiber formation in meat analogs under high moisture extrusion using image processing. *Optics East*. 2005, Bd. 5996, S. 59960G-59960G-8.
- Redl, A., et al. 1999.** Rheological properties of gluten plasticized with glycerol: dependence on temperature, glycerol content and mixing conditions. *Rheologica acta*. 1999, Bd. 38, 4, S. 311-320.
- Redl, A., Guilbert, S. und Morel, M-H. 2003.** Heat and shear mediated polymerisation of plasticized wheat gluten protein upon mixing. *Journal of cereal Science*. 2003, Bd. 38, 1, S. 105-114.
- Riaz, Mian N. 2000.** *Extruders in Food Applications*. Lancaster, Pa. ; Basel : Technomic Publ., 2000.
- Richter, S. 2016.** *Einfluss der Prozessbedingungen während der High Moisture Extrusion auf Polymerisation und Degradation von Weizenproteinen*. Karlsruhe : Diplomarbeit, 2016.
- Ridler, TW und Calvard, S. 1978.** Picture thresholding using an iterative selection method. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*. 1978, Bd. 8, 8, S. 630-632.
-

- Russ, John C. 1999.** *The image processing handbook*. Boca Raton : CRC press, 1999.
- Schimpek, Felix. 2016.** *Einfluss von Extrusionsparametern auf die Textur fleischanaloger Produkte auf Basis von Sojaproteinkonzentrat*. Karlsruhe : Bachelorarbeit, 2016.
- Schindelin, Johannes, et al. 2012.** Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*. 2012, Bd. 9, 7, S. 676-682.
- Schofield, J. D., et al. 1983.** The Effect of Heat on Wheat Gluten and the Involvement of Sulphydryl-Disulphide Interchange Reactions. *Journal of Cereal Science*. 1983, Bd. 1, 4, S. 241-253.
- Schuchmann, Heike P. und Schuchmann, Harald. 2005.** *Lebensmittelverfahrenstechnik : Rohstoffe, Prozesse, Produkte*. Weinheim : WILEY-VCH, 2005.
- Schurer, F., et al. 2007.** Effect of hydrostatic pressure and temperature on the chemical and functional properties of wheat gluten II. Studies on the influence of additives. *Journal of Cereal Science*. 2007, Bd. 46, 1, S. 39–48.
- Singh, Narpinder und Smith, Andrew C. 1997.** A Comparison of Wheat Starch, Whole Wheat Meal and Oat Flour in the Extrusion Cooking Process. *Journal of Food Engineering*. 1997, 34, S. 15-32.
- Strecker, T. D., et al. 1995.** Polymerization and Mechanical Degradation Kinetics of Gluten and Glutenin at Extruder Melt-Section Temperatures and Shear Rates. *Journal of Food Science*. 1995, Bd. 60, 3, S. 532-537.
- Thiebaud M., Dumay E., Cheftel J. C. 1996.** Influence of process variables on the characteristics of a high moisture fish soy protein mix textured by extrusion cooking. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*. 1996, Bd. 29, S. 526-535.
- van Lengerich, B. 1984.** *Dissertation*. TU Berlin : s.n., 1984.
- Weegels, P.L., de Groot, A.M.G.: Verhoek, J.A und Hamer, R.J. 1994.** Effects on Gluten of Heating at Different Moisture Contents. II. Changes in Physico-Chemical Properties and Secondary Structure. *Journal of Cereal Science*. 1994, Bd. 19, 1, S. 39-47.
- White, James L. und Kim, Eung K. 2010.** *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles*. München : Carl Hanser Verlag, 2010.
- Wiesner, Herbert. 2007.** Chemistry of gluten proteins. *Food Microbiology*. 2007, Bd. 24, 2, S. 115–119.
-

Winopal, Ralf-André, Drobny, Lisa und Schneider-Häder, Bianca. 2015. Instrumentelle Sensorik in der Ernährungswirtschaft Teil 2: Mechanische Texturanalyse bei Lebensmitteln. *DLG-Expertenwissen 3/2015*. 2015.

Yao, G., Liu, K.S. und Hsieh, F. 2004. A New Method for Characterizing Fiber Formation in Meat Analogs during High-moisture Extrusion. *Journal of Food Science*. 2004, Bd. 69, 7, S. E303-E307.

Zusatzstoff- Zulassungsverordnung - ZZuV Anlage 4 zu § 5 Abs. 1 und § 7. 1998. 1998.

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Aufbau eines Extruders, nach (Emin, 2013).	4
Abb. 2: Auswahl einiger in Extrudern häufig verwendeter Schneckenlemente unterschiedlicher Funktion (KraussMaffei Berstorff, 2016).	4
Abb. 3: Wechselwirkungen zwischen Prozessparametern, Systemparametern und Qualitätsattributen des Produktes nach (Emin, 2013).	6
Abb. 4: Die Glutenbestandteile Glutenin und Gliadin und deren intramolekulare- (gelb) intermolekulare- (rot) Disulfidbrücken nach (Lagrain, et al., 2008).	10
Abb. 5: Die Aminosäure Cystein und die dimerisierung zu Cystin (Baltes, et al., 2011).	13
Abb. 6: Durch Cystein induzierte Reaktionen bei Glutenin und Gliadin (Schurer, et al., 2007).	13
Abb. 7: Chromatogramme des nicht-reduzierenden Puffers (rot), Rohstoffs (schwarz), einer Probe mit hoher (blau) und niedriger (grün) Löslichkeit in nicht reduzierendem Puffer.	16
Abb. 8: Chromatogramm des Rohstoffs mit Peakfläche A_0	16
Abb. 9: Chromatogramm einer Probe mit Peakfläche A_i	16
Abb. 10: Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit Hookescher Gerade (Agerer, 2009).	21
Abb. 11: Aufbau der verwendeten Schnecken. Bestehend aus Förderelementen, Knetelementen und Rückförderelementen.	24
Abb. 12: Aufbau des Doppelschneckenextruders mit gekennzeichneten Stellgrößen (grün), Messstellen (blau) und Kühldüse mit Messfühlern (gelb) nach (Emin, 2013).	24
Abb. 13: Ablauf der Schritte zur Extraktion der Proben in Pufferlösung (Pietsch, et al., 2015).	27
Abb. 14: Bezeichnung der Schnittrichtungen der Schnitte durch das Extrudat.	30
Abb. 15: Schritte der Bildanalyse zur Ermittlung des Formfaktors.	31
Abb. 16: Technische Zeichnung mit Maßen des Ausstechers nach (Chen, et al., 2010).	32
Abb. 17: Ausgestanzter Zugprüfling zur Verwendung im Zugversuch.	33
Abb. 18: Probe am Ende des Zugversuchs.	34
Abb. 19: Vom Messkopf gemessene Kurven zweier Versuchseinstellungen (schwarz, grün) im Kraft-Weg Diagramm mit Ausgleichsgerade (rot).	34
Abb. 20: Gemessene Materialtemperatur T_M in Abhängigkeit der definierten Gehäusetemperatur T_7 bei $N= 180 \text{ U/min}$ bis 800 U/min und $\dot{m}= 10 \text{ kg/h}$ bis 20 kg/h	36

Abb. 21: Gemessener Materialdruck p in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h.....	37
Abb. 22: Berechneter SME in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h.	38
Abb. 23: Gemessene Temperatur T_{D8} am Ende der Düse bei Pos. 8, in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h.....	40
Abb. 24: Mittelwerte der Verweilzeit in Abhängigkeit der gemessenen Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.	41
Abb. 25: Extrudate geordnet nach ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C, 120 °C und 140 °C Extrudiert bei $\dot{m}= 20$ kg/h und $N= 400$ U/min.....	42
Abb. 26: Extrudate geordnet nach ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C, 120 °C und 140 °C Extrudiert bei $\dot{m}= 10$ kg/h und $N= 400$ U/min.....	43
Abb. 27: Extrudate geordnet nach ansteigender Schneckendrehzahl N von 180 U/min, 400 U/min und 800 U/min. Extrudiert bei $\dot{m}= 20$ kg/h und $T_M = 140$ °C.....	43
Abb. 28: Schnitt von unextrudiertem Proteinteig mit 60 % Wassergehalt. Helles Gluten mit darin eingebetteten schwarzen Stärkekörnern.....	44
Abb. 29: Mikroskopische Aufnahmen der x-Richtung Geordnet nach ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C, 120 °C und 140 °C Extrudiert bei $\dot{m}= 10$ kg/h (oben), $\dot{m}= 20$ kg/h (unten) und $N= 400$ U/min.....	45
Abb. 30: Mikroskopische Aufnahmen in X-Richtung. Geordnet nach ansteigender Schneckendrehzahl N von 180 U/min, 400 U/min und 800 U/min. Extrudiert bei $\dot{m}= 20$ kg/h und $T_M = 140$ °C.	46
Abb. 31: Berechneter Formfaktor F in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.	47
Abb. 32: Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.....	49
Abb. 33: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.....	51

Abb. 34: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,48\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.	53
Abb. 35: Gemessener Materialdruck p_M in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h..	54
Abb. 36: Fotografische Aufnahmen der Extrudate geordnet nach ansteigender L-Cysteinkonzentration von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg (v. l. n. r.) und ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C bis 140 °C (untereinander) Extrudiert bei $\dot{m}=10$ kg/h, $N=180$ U/min.	56
Abb. 37: Mikroskopische Aufnahmen der x-Richtung der Extrudate geordnet nach ansteigender L-Cystein-konzentration von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg (v. l. n. r.) und ansteigender Materialtemperatur T_M von 100 °C bis 140 °C (untereinander) Extrudiert bei $\dot{m}=10$ kg/h, $N=180$ U/min.....	58
Abb. 38: Berechneter Löslichkeitsindex L_i des nicht reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.	59
Abb. 39: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,98\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.	61
Abb. 40: Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.....	63
Abb. 41: Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers der Versuche ohne L-Cystein (schwarz) bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h und der Versuche mit L-Cystein (blau) von $0,0$ g/kg bis $2,0$ g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h.	63
Abb. 42: Chromatogramme des Wederholungsversuches reduzierenden Puffers, unter Verwendung des Acetonitrils „ROTISOLV®-HPLC Gradient“.	L
Abb. 43: Gemessener Materialdruck p in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h	L

Abb. 44: Gemessener Materialdruck p_M in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h	M
Abb. 45: Spezifischer mechanischen Energieeintrag SME in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h	M
Abb. 46: Mittelwerte der Verweilzeit in Abhängigkeit des Materialdrucks p_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.	N
Abb. 47: Mittelwerte der Verweilzeit in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.	N
Abb. 48: Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialdrucks p_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.	O
Abb. 49: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.	O
Abb. 50: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialdrucks p_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.	P
Abb. 51: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.	P
Abb. 52: Berechneter Löslichkeitsindex L_i des nicht reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Materialdrucks p_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung. ...	Q
Abb. 53: Berechneter Löslichkeitsindex L_i des nicht reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.	Q

-
- Abb. 54: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Materialdrucks p_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,48\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung..... R
- Abb. 55: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,48\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung R
- Abb. 56: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Materialdrucks p_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,98\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung. S
- Abb. 57: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis $2,0$ g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,98\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung..... S
-

9 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Einstellparameter des Extruders	25
Tab. 2: Temperaturprofil der beheizbaren Gehäuseteile	25
Tab. 3: Zusammensetzung der nicht- reduzierenden und reduzierenden Extraktionspufferlösungen.	28

Anhang

1. Produktspezifikation des Weizenglutens.....	B
2. Analysenzertifikat des L-Cysteins.....	D
3. Versuchsprotokolle.....	E
4. Macro zur Bildanalyse in Image J.....	F
5. Makroskopische und Mikroskopische Aufnahmen.....	G
6. Chromatogramme des reduzierenden Puffers	L
7. Messungen zu Prozessbedingungen im Schneckenbereich.....	L
8. Messungen zu Prozessbedingungen im Düsenbereich.....	N
9. Proteinchemische Messungen	N
10. Texturmessungen.....	R

1. Produktspezifikation des Weizenglutens



Produktinformation

Seite 1

Weizengluten vital

Zolltarifnummer: 11090000

Code: 01200-L

Beschreibung

Weizengluten vital ist ein Eiweiß, das unter Zugabe von Wasser sehr gute viskoelastische Eigenschaften bildet. Grundlage für die Herstellung sind ausgesuchte Weizenmehlqualitäten und unbehandeltes Quellwasser.

Chemische und physikalische Richtwerte

Konsistenz:	Pulver
Geruch:	arteigen
Geschmack:	arteigen
Farbe:	gelblich-bräunlich
Feuchtigkeit:	max. 8,0 %
Trockensubstanz:	min. 92,0 %
pH – Wert:	ca. 5,7
Protein in Substanz (N*6,25):	min. 78,0 %
Protein in Trockensubstanz (N*6,25):	min. 83,0 %
Mineralstoffe:	max. 0,9 %
Schüttgewicht:	ca. 580 g/l

Nährwerte (unterliegen natürlichen Schwankungen)

Energiegehalt:	1694 (kJ/100 g) 401 (Kcal/100 g)
Protein:	80,0 g/100g
Fett (mit Aufschluss):	6,0 g/100g
Gesättigte Fettsäuren:	1,1 g/100g
Kohlenhydrate:	4,8 g/100g
Ballaststoffe:	3,8 g/100g
Zucker:	4,8 g/100g
Natrium:	0,032 g/100g

Mikrobiologie

Gesamtkeimzahl / g:	max. 5.000
Hefen / g:	max. 500
Schimmel / g:	max. 500
Salmonellen:	neg. in 25 g

Einsatzbereiche

- Feine Backwaren
- Brot und Kleingebäck
- Tiefkühlbackwaren
- Frühstückscerealien
- Vegetarischer Fleischersatz
- Backmischungen
- Nudeln
- Fleischprodukte

KRÖNER STÄRKE

Produktinformation

Seite 2

Funktionalität

- Elastische Struktur
- Stabilisierung von Teigen und Massen
- Faserige, fleischähnliche Textur
- Gute Wasseraufnahme
- Volumensteigerung in Backwaren
- Verlängerung der Haltbarkeit in Backwaren
- Einstellen des Proteingehaltes
- KonsistenzEinstellung

Dosierung

Weizengluten vital reguliert die Feuchtigkeit und bindet größere Mengen an Flüssigkeit. Allgemein gilt, dass **Weizengluten vital** entsprechend der gewünschten Textur des verzehrfertigen Produktes dosiert wird. Bei konkreten Fragen zu Anwendungen wenden Sie sich bitte an uns.

Deklaration

Weizengluten vital wird als *Weizengluten* deklariert. Bitte beachten Sie insbesondere die einschlägigen rechtlichen Vorschriften Ihres Marktes.

GMO

Weizengluten vital ist gemäß Verordnung (EG) 1829/2003 und Verordnung (EG) 1830/2003 frei von gentechnischer Modifikation und gentechnisch modifizierten Zutaten.

Allergene (gemäß Anhang 2 der Verordnung (EU) 1169/2011)

Weizengluten vital enthält Weizen.

Verpackung

Papiersäcke mit 25 kg Nettogewicht und 750 kg pro Palette
Big Bags
Lose im Silozug

Lagerung & Haltbarkeit

Weizengluten vital sollte kühl und trocken gelagert werden. Im ungeöffneten Originalgebinde und bei Beachtung der Lagervorschriften 24 Monate haltbar.

Das Produkt entspricht der Verordnung (EG) 178/ 2002 sowie allen weiteren geltenden lebensmittelrechtlichen Verordnungen der EG.

2. Analysenzertifikat des L-Cysteins



Analysenzertifikat

Artikelnummer:	1693		
L-Cystein			
≥99 %, CELLPURE®			
Charge:	076226842	Druckdatum:	19.02.2016
CAS-Nummer:	52-90-4	Empfohlenes Retest Datum:	18.03.2019
Formel:	C ₃ H ₇ NO ₂ S	Freigabedatum:	18.03.2015
Dichte:			
Molekulargewicht:	121,16 g/mol		
		Chargenwerte	
Endotoxine	<24 E.U./g		
Gehalt	100,0 %		
Trocknungsverlust	0,0 %		
Spez. Drehung [α] _D	+9,0°		
Fremdaminosäuren	entspricht		
Ammonium (NH ₄)	≤0,02 %		
Chlorid (Cl)	≤0,04 %		
Sulfat (SO ₄)	≤0,028 %		
Schwermetalle (als Pb)	≤0,001 %		
Arsen (As ₂ O ₃)	≤0,0001 %		
Eisen (Fe)	≤0,001 %		

Unsere Produkte sind für Laborzwecke geprüft.
Die Angaben beziehen sich auf den aktuellen Stand der Produktqualität.
Wir behalten uns vor, notwendige Änderungen durchzuführen.

F. Peresch
Quality Control

S. Ackermann
Quality Assurance

Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.

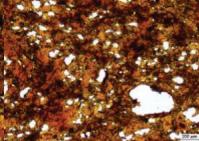
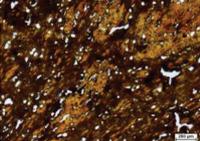
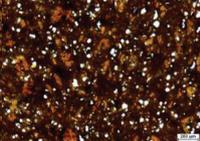
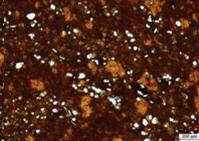
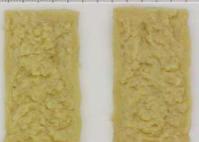
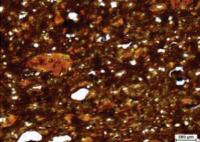
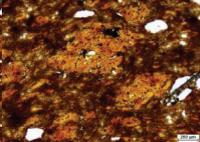
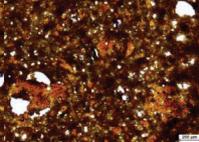
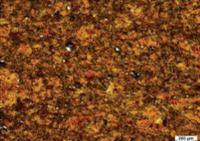
Carl Roth GmbH + Co. KG
Schoemperlenstraße 3-5
76185 Karlsruhe

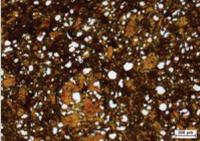
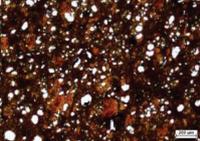
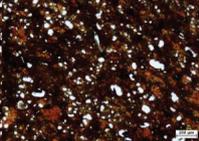
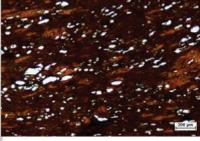
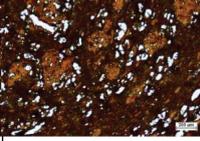
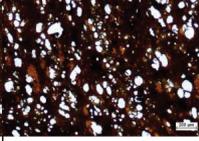
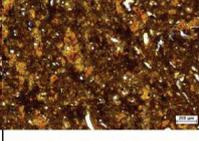
Telefon 0721/5606-0
Telefax 0721/5606-149
E-Mail: info@carlroth.de

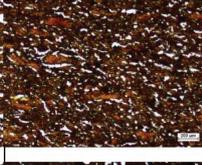
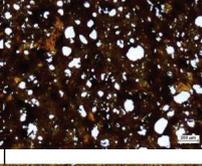
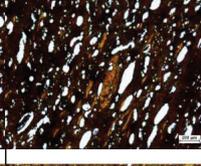
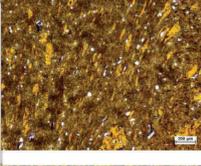
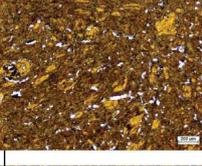
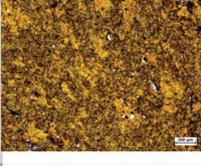
Die Firma ist eine Kommanditgesellschaft mit Sitz in Karlsruhe, Reg. Gericht Mannheim HRA 100055. Persönlich haftende Gesellschafterin ist die Firma Roth Chemie GmbH mit Sitz in Karlsruhe, Reg. Gericht Mannheim HRB 100428. Vorsitzender des Aufsichtsrats: Eberhard Gaul
Geschäftsführer: Dr. Alfred Wagner und Lothar Haidmann

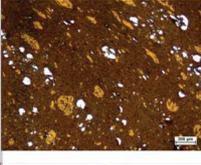
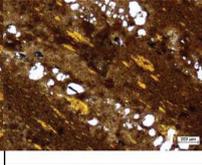
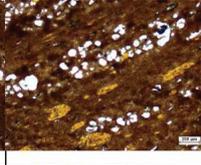
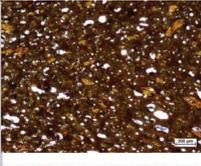
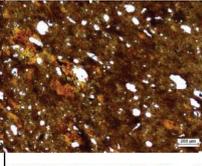
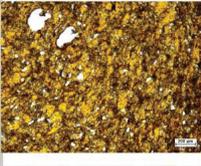
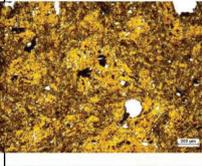
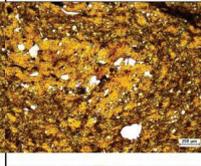
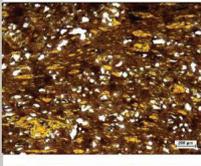
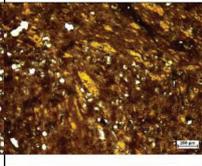
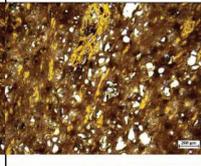


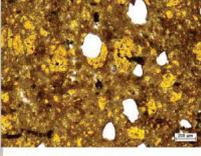
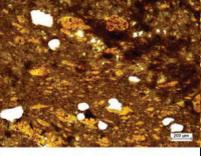
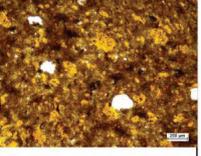
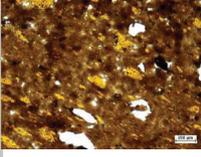
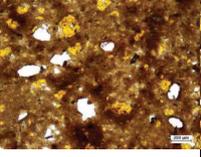
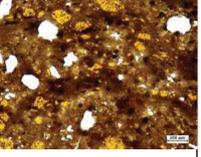
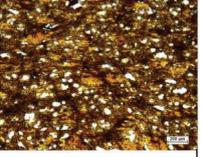
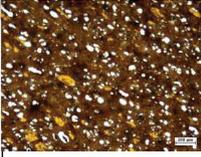
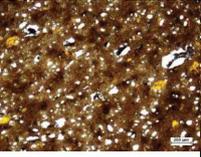
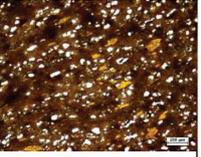
5. Makroskopische und Mikroskopische Aufnahmen

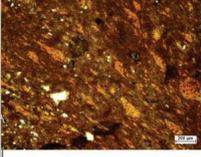
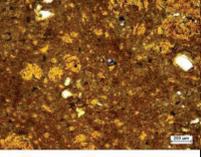
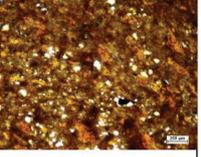
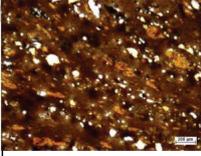
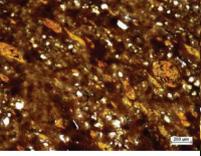
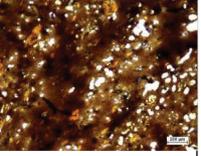
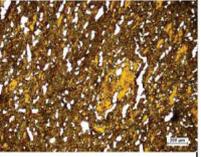
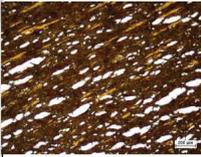
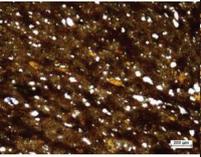
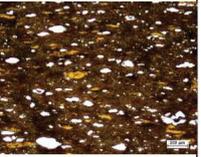
Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz kg/h	Drehzahl rpm	TM °C	Visuell makroskopisch		Mikroskop		
							X-Richtung	Y-Richtung	Z-Richtung
1	160406	9	179	97					
2	160406	9	400	101					
3	160406	18	400	95					
4	160406	19	180	93					

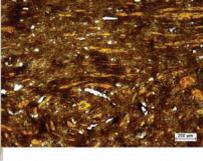
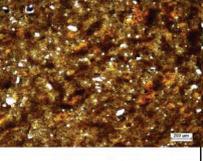
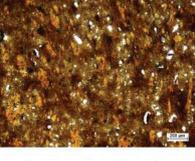
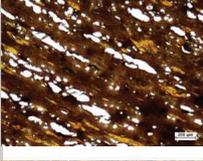
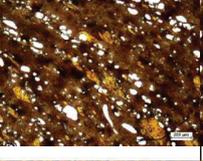
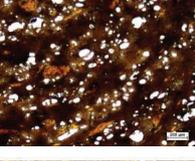
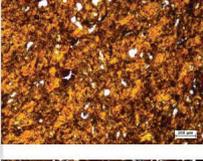
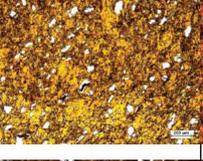
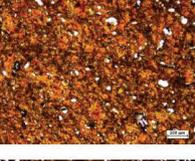
Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz kg/h	Drehzahl U/min	TM °C	Visuell makroskopisch		Mikroskop		
							X-Richtung	Y-Richtung	Z-Richtung
5	160406	9	180	115					
6	160406	9	400	118					
7	160406	18	400	111					
8	160406	18	180	109					

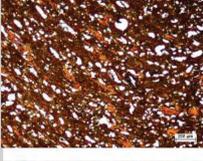
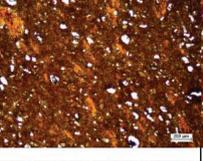
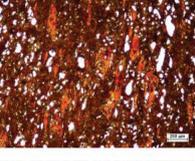
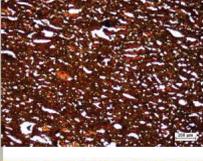
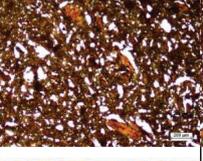
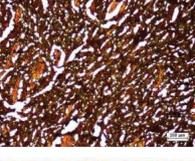
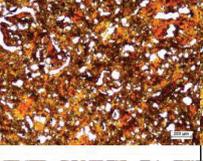
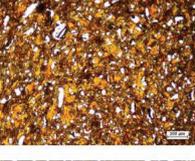
Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						X-Richtung	Y-Richtung	Z-Richtung
	-	kg/h	U/min	°C	makroskopisch			
9	160406	9	180	137				
10	160406	9	400	140				
11	160406	19	400	130				
12	160406	18	179	128				

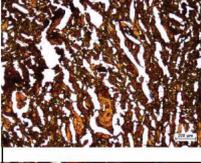
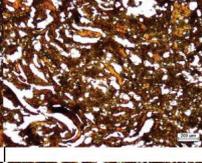
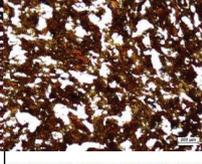
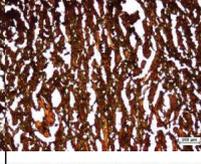
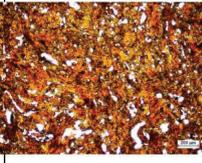
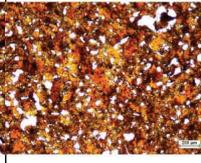
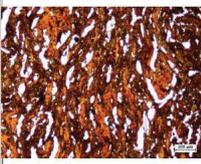
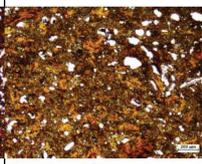
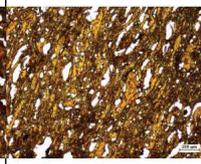
Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						X-Richtung	Y-Richtung	Z-Richtung
	-	kg/h	U/min	°C	makroskopisch			
13	160406	19	800	132				
14	160406	14	400	135				
1	160525	9	180	97				
2	160525	9	400	100				

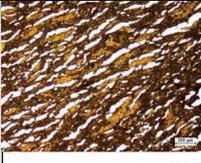
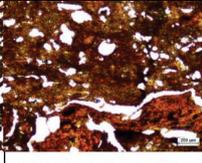
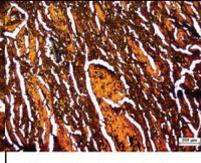
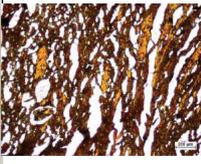
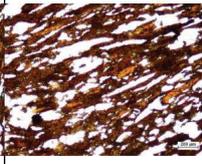
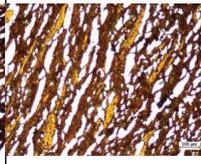
Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						makroskopisch	X-Richtung	Y-Richtung
3	160525	19 kg/h	400 U/min	95 °C				
4	160525	18 kg/h	800 U/min	99 °C				
5	160525	9 kg/h	180 U/min	116 °C				
6	160525	9 kg/h	400 U/min	119 °C				

Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						makroskopisch	X-Richtung	Y-Richtung
7	160525	19 kg/h	400 U/min	111 °C				
8	160525	19 kg/h	800 U/min	114 °C				
9	160525	9 kg/h	179 U/min	137 °C				
10	160525	9 kg/h	400 U/min	139 °C				

Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						makroskopisch	X-Richtung	Y-Richtung
	-	kg/h	U/min	°C				
11	160525	19	400	130				
12	160525	19	800	132				
1a	160627	9	180	97				
1	160627	9	180	98				

Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						makroskopisch	X-Richtung	Y-Richtung
	-	kg/h	U/min	°C				
2	160627	9	180	98				
3	160627	9	179	99				
4a	160627	9	180	116				
4	160627	9	180	118				

Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						X-Richtung	Y-Richtung	Z-Richtung
	–	kg/h	U/min	°C	makroskopisch			
5	160627	9	180	118				
6	160627	9	180	117				
7a	160627	9	180	134				
7	160627	9	180	140				

Vers. Nr.	Datum Extrusion	Durchsatz	Drehzahl	TM	Visuell	Mikroskop		
						X-Richtung	Y-Richtung	Z-Richtung
	–	kg/h	U/min	°C	makroskopisch			
8	160627	9	180	141				
9	160627	9	180	143				

6. Chromatogramme des reduzierenden Puffers

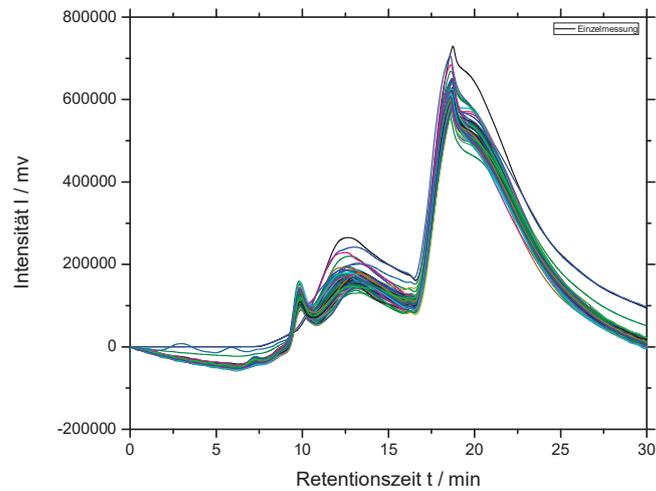


Abb. 42: Chromatogramme des Wiederholungsversuches reduzierenden Puffers, unter Verwendung des Acetonitrils „ROTISOLV®-HPLC Gradient“.

7. Messungen zu Prozessbedingungen im Schneckenbereich

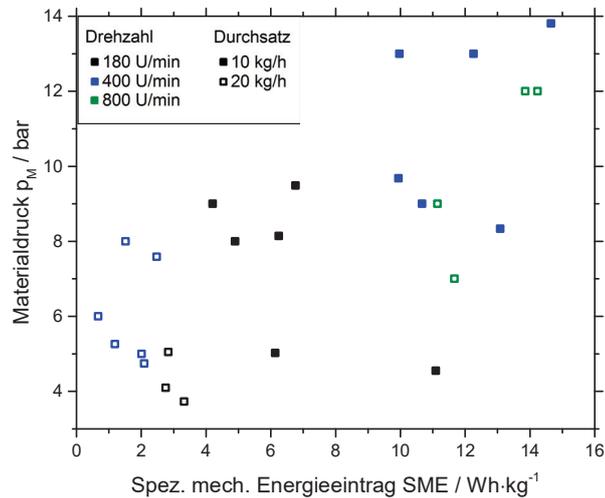


Abb. 43: Gemessener Materialdruck p in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N=180 \text{ U/min}$ bis 800 U/min und $\dot{m}=10 \text{ kg/h}$ bis 20 kg/h

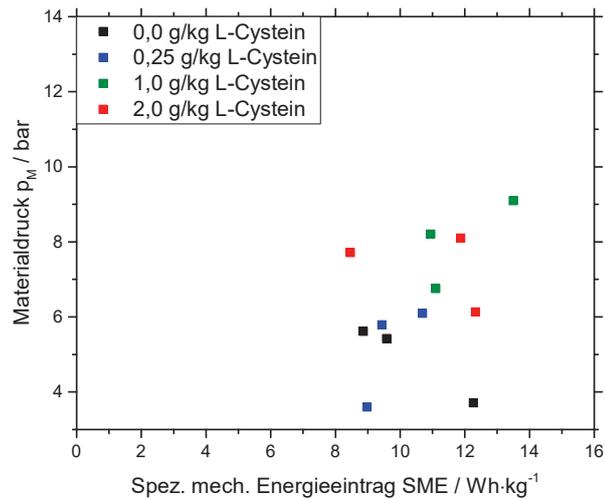


Abb. 44: Gemessener Materialdruck p_M in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h

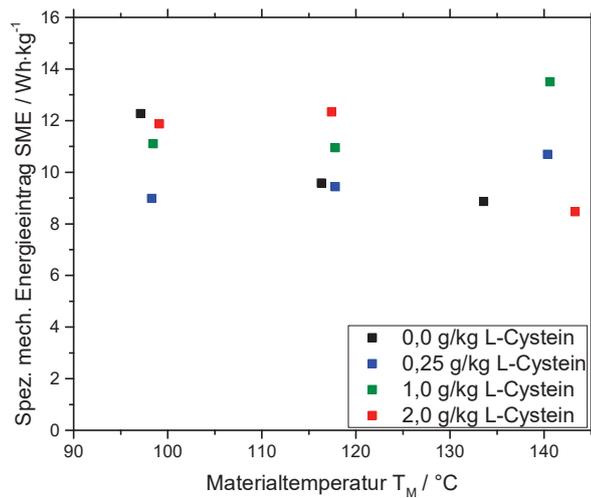


Abb. 45: Spezifischer mechanischer Energieeintrag SME in Abhängigkeit der Materialtemperatur T_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h

8. Messungen zu Prozessbedingungen im Düsenbereich

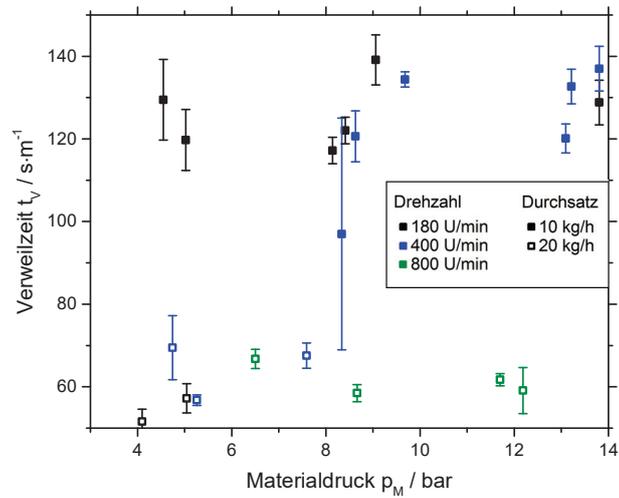


Abb. 46: Mittelwerte der Verweilzeit in Abhängigkeit des Materialdrucks p_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.

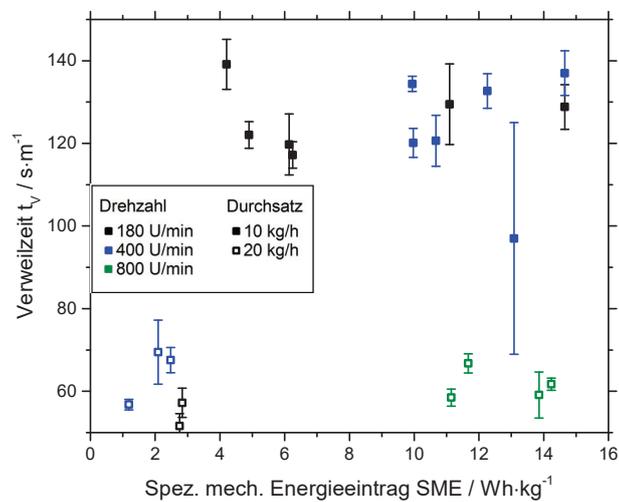


Abb. 47: Mittelwerte der Verweilzeit in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=3$ Messungen pro Versuchseinstellung.

9. Proteinchemische Messungen

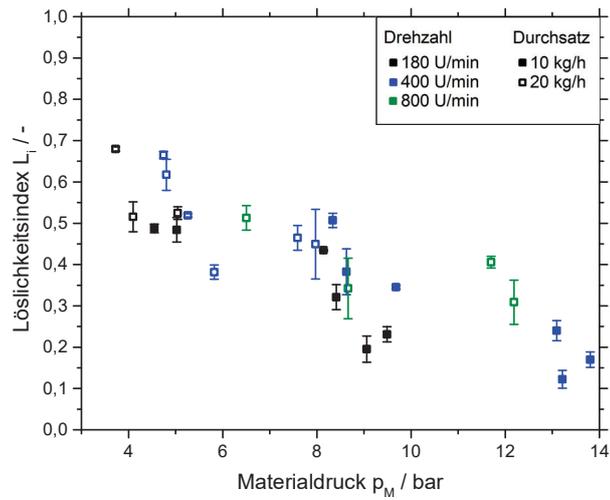


Abb. 48: Löslichkeitsindex L_i des nicht-reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialdrucks p_M bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h bis 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

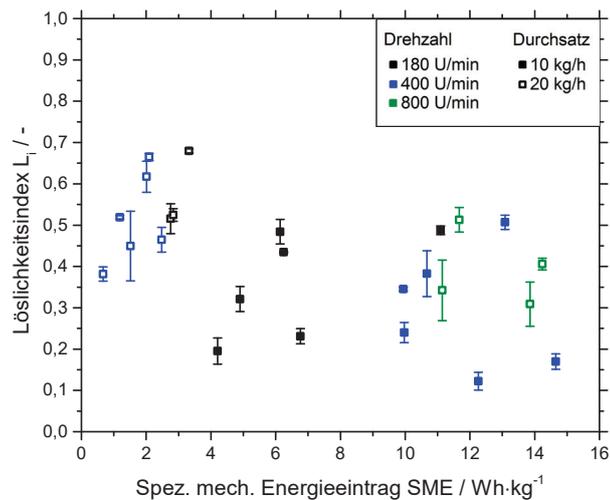


Abb. 49: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N=180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}=10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

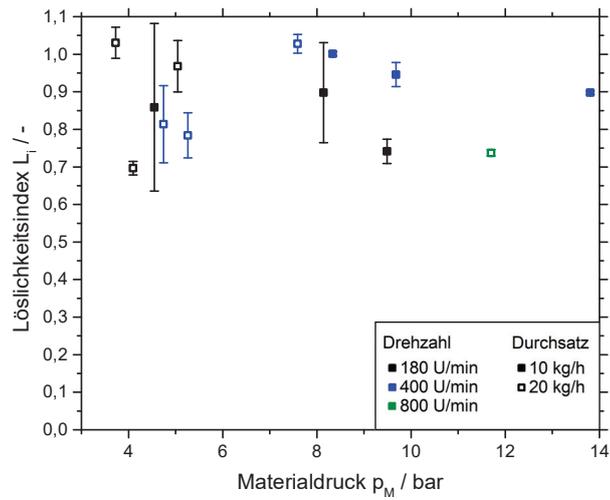


Abb. 50: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit der Materialdrucks p_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

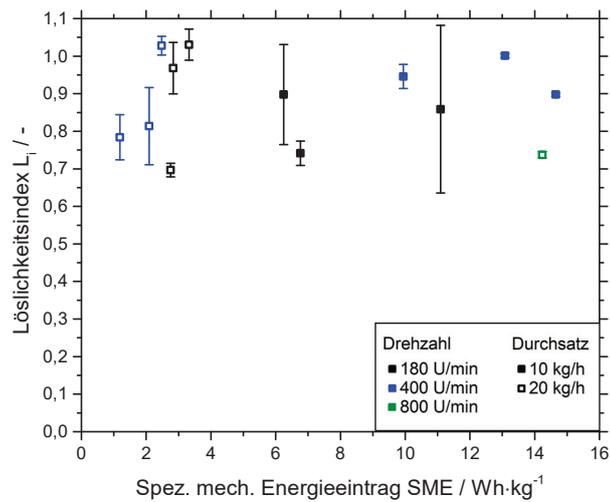


Abb. 51: Löslichkeitsindex L_i des reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

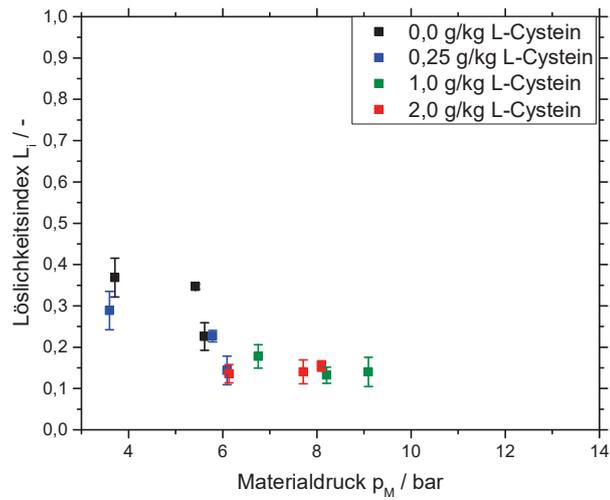


Abb. 52: Berechneter Löslichkeitsindex L_i des nicht reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Materialdrucks p_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

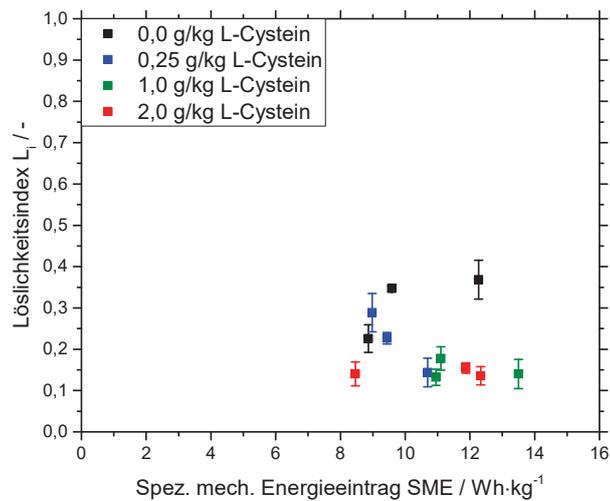


Abb. 53: Berechneter Löslichkeitsindex L_i des nicht reduzierenden Puffers in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h Standardabweichung aus $n=4$ Messungen pro Versuchseinstellung.

10. Texturmessungen

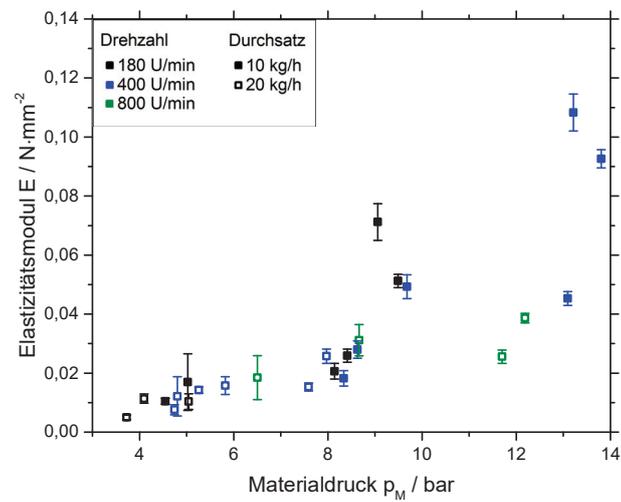


Abb. 54: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Materialdrucks p_M bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,48\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.

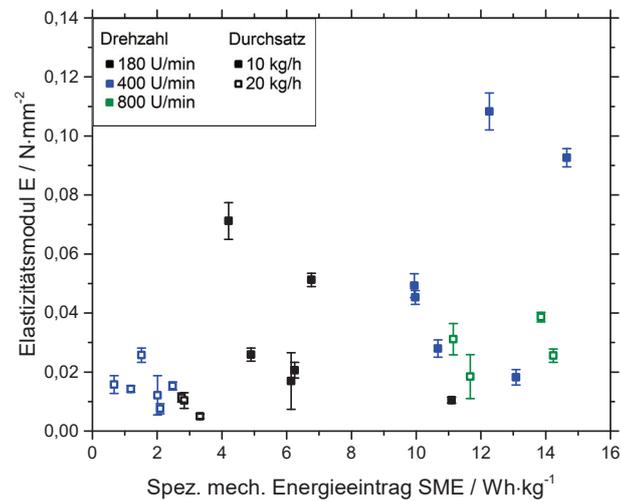


Abb. 55: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME bei $N= 180$ U/min bis 800 U/min und $\dot{m}= 10$ kg/h und 20 kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,48\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung

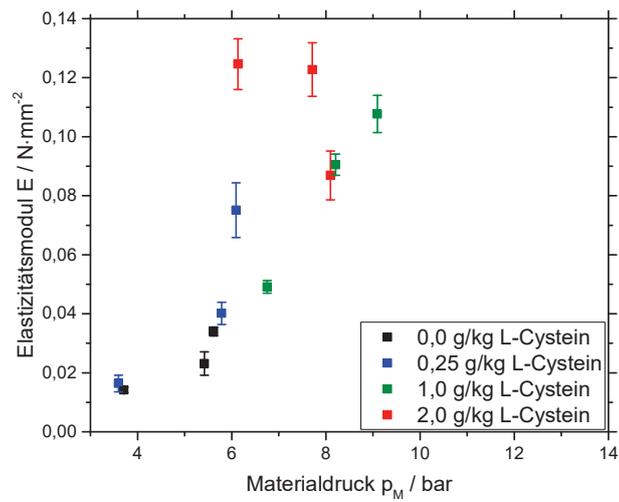


Abb. 56: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Materialdrucks p_M mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,98\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.

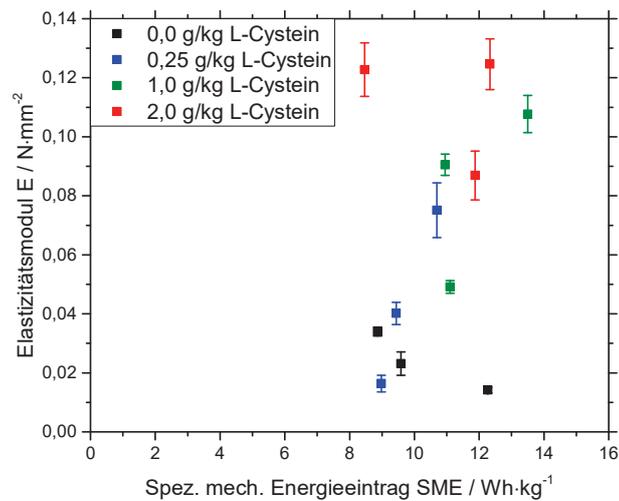


Abb. 57: Berechnetes Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit des Spezifischen mechanischen Energieeintrags SME mit ansteigenden L-Cysteingehalten von 0 g/kg bis 2,0 g/kg bei $N=180$ U/min und $\dot{m}=10$ kg/h. Bei einem Wassergehalt von $54\% \pm 0,98\%$. Standardabweichung aus $n=5$ Messungen pro Versuchseinstellung.