



Einfluss einer Hochdruckbehandlung von Mehl-Wasser - Systemen auf rheologische Eigenschaften von Weizenteigen

Daten aus dem IGF-Vorhaben: Funktionalisierung von Getreidemahlprodukten aus Weizen durch Anwendung von Hochdruck (AiF 16007N II)

L. Ringer¹⁾, U. Bindrich²⁾ und K. Lösche¹⁾

1) ttz-Bremerhaven BILB/EIBT, Am Lunedeich 12, 27572 Bremerhaven, Germany; 2) Deutsches Institut für Lebensmitteltechnik e.V., Prof. - von-Klitzing-Str. 7, 49610 Quakenbrück, Germany

Inhalt:

1. Einleitung	2	
2. Material und Methoden	3	
2.1 Probenvorbereitung		3
2.2 Messmethoden		3
3. Ergebnisse und Diskussion	4	
4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	12	
5. Literatur	14	
6. Danksagung	15	



1. Einleitung

Die Verarbeitung von Getreidemahlerzeugnissen etwa zu finalen Ernährungsprodukten erfordert spezifisch techno-funktionelle Eigenschaften u.a. der Rohstoffe selbst. Die Wasserbinde-Fähigkeit der polymeren Inhaltsstoffe wie Stärke, Proteine u.a.m. stellen eine solche Eigenschaft dar, die u.a. durch die Struktur der Polymere vorgegeben und vielfältig beeinflussbar ist. Sie bestimmen so z.B. rheologische Eigenschaften eines Teiges, beeinflussen deren Gefrier-Tau-Stabilität oder charakterisieren endlich die Qualitätsmerkmale z.B. von Backwaren in toto.

Hohe hydrostatische Drücke bieten Chancen die Wasserbindung an die makromolekularen Bestandteile des Mehls zu erhöhen, was mit bisher durchgeführten bzw. bekannten stofflichen Einflussmöglichkeiten nicht erreicht werden kann.

Dieser Effekt beruht theoretisch auf **zusätzlichen** Bindungen zwischen den funktionellen Gruppen der Makromoleküle und dem Dipol des Wassers. Im Gegensatz dazu, führt der Einsatz von Quellmehl bzw. Quellstärke lediglich zu einer Verbesserung der Wasserimmobilisierung. Der Bindungszustand der Wassers bleibt hier unbeeinflusst. Die Anwendung hoher Drücke hat sowohl eine Veränderung der räumlichen Struktur der Makromoleküle als auch eine Modifizierung der Clusterstruktur des Wassers zur Folge.

Mit einer Erhöhung des Anteils an gebundenem Wasser sind auch sekundäre Effekte, wie die Verlängerung der Frischhaltung zu erwarten, da die Retrogradation des Amylopektins als wesentlicher Aspekt der alterungsbedingten Qualitätsverminderung von einem höheren Anteil amorpher (nicht kristalliner) Strukturen ausgeht.

Die Hochdruckbehandlung zur Verbesserung der Haltbarkeit von Lebensmitteln ist seit über einem Jahrhundert bekannt. Pionierarbeiten in diesem Bereich leisteten Bridgman und Hite [Bridgman 1914, Hite 1899]. Hochdruckbehandlung wird gern als eine „schonende Technik“ betrachtet, da pathogene Mikroorganismen und Enzyme inaktiviert werden, während Aromen und Vitamine unbeeinträchtigt bleiben [Heinz 2002, Stute 1996]. Daher und aufgrund der wachsenden Konsumentennachfrage nach ernährungsphysiologisch wertvollen und frischen Lebensmitteln verbreitet sich die Hochdruckbehandlung in der Lebensmittelindustrie zunehmend, so wurden im Jahr 2005 100.000 Tonnen Lebensmittel mit Hochdruck behandelt [Knorr 2006]. Neben den genannten Aspekten kann eine Hochdruckbehandlung die technofunktionellen Eigenschaften von Lebensmitteln nachhaltig verändern. Biopolymere wie Stärke und Proteine zeigen Veränderungen ihrer nativen Struktur bei hohem hydrostatischen Druck analog zu Veränderungen bei hohen Temperaturen [Stute 1996, Ezaki 1992]. Dabei werden im wesentlichen nichtkovalente Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, ionische und hydrophobe Wechselwirkungen bei technologisch angewandten Drücken beeinflusst. Daneben kann die Verminderung des Volumens durch hohen Druck chemische Reaktionen und Phasenübergänge entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier verursachen. Im Gegensatz zu der thermischen Denaturierung, bei der Wasser freigesetzt wird, werden bei einer druckinduzierten Entfaltung Wassermoleküle in das Innere der Proteine gedrängt. Somit ist verständlich, dass Temperatur und Druck entgegengesetzte Effekte auf die molekulare Struktur haben [Hummer 1998].

Durch hydrostatischen Hochdruck ist es möglich, die Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und Wasser zu beeinflussen. So kann der Anteil des gebundenen Wassers gesteigert werden, indem funktionelle Gruppen von Makromolekülen, die potentiell Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, den Wassermolekülen zugänglich gemacht werden. Möglichkeiten dafür sind bei Proteinen die Auffaltung bzw. Denaturierung, bei Stärke der Aufschluss durch Verkleisterung oder aber die gezielte Beeinflussung der Struktur des Wassers im Lebensmittel. Letztere basiert auf der Tatsache, dass flüssiges Wasser einen hoch strukturierten Körper darstellt (Belitz et al. 2004). Diese komplexen Gebilde der Wasserstruktur werden in der internationalen Literatur häufig als „Cluster“ bezeichnet (z.B. Ohno et al. 2005; Miyake & Aida 2003; Anick 2002; Keutsch & Saykally 2001; Schevkunov & Vegiri 2002; Atwood et al. 2001). Die Anordnung der Moleküle in den Clustern ist gegenwärtig noch nicht vollständig geklärt und Gegenstand intensiver Grundlagenforschung. Dafür werden Methoden angewendet wie Terahertz-Laser-VTR (Vibration-Rotation-Tunneling)-Spektroskopie, Elektrospray-Massenspektroskopie, Laser-Raman-Spektroskopie oder Spektroskopie im mittleren IR-Bereich (z.B. Keutsch & Saykally 2001; Hulthe et al. 1997; Develin et al. 2000; Starzak & Mathlouthi 2003; Teschke & de Souza 2005). Unstrittig ist wiederum, dass es zur Auflösung der Strukturen zusätzlicher Energie bedarf (Haberer 1965, Belitz et



al. 2004). Neben Mikrowellenstrahlung und Temperatur ist hydrostatischer Hochdruck hierfür ein geeignetes Verfahren. Die Wasserstoffbrücken zu den Nachbarn in der räumlichen Struktur der Wassercluster werden aufgelöst und durch die adiabatische Erwärmung während der Kompression vergrößert sich gleichzeitig die Beweglichkeit der Wassermoleküle, was die Wahrscheinlichkeit der Bindung an funktionelle Gruppen anwesender Makromoleküle erhöht.

Makromolekulare Hauptbestandteile des Weizens sind Stärke, Proteine und Pentosane, auf die sich das angelagerte Wasser wie folgt verteilt: Stärke (ca. 45%), Proteine (ca. 35%) und Pentosane (15-23%) [Ternes 1994]. Während des Backprozesses wird die Stärke teilweise verkleistert und nimmt Wasser auf, dabei geht der kristalline in einen teilweise amorphen Zustand über. Während der Lagerung von Gebäck erfolgt die Retrogradation der Stärke, d. h. die Rückbildung der kristallinen Struktur, wobei auch eine Modifizierung der Wasserbindungseigenschaften erfolgt. Dabei verfestigt sich die innere Struktur. Das Gebäck wird „altbacken“ und verliert seine Elastizität [Auerman 1977]. Grundsätzlich steigt mit zunehmender Alterung der Anteil des freien Wassers, wodurch sich die Verfestigung infolge Retrogradation und die Verfestigung infolge Austrocknung überlagern, was mit Qualitätsverlust verbunden ist. Damit wird der Zusammenhang zwischen Struktur der Stärke als Hauptbestandteil von Backwaren, der Wasserbindung und der Qualität der Backwaren deutlich.

2. Material und Methoden

2.1 Probenvorbereitung

Zur Herstellung hochdruckbehandelter Modellsysteme (HMS) jeweils 100 g Weizenmehl (Type 405 und 550) auf 0,01 g Genauigkeit verwiegen (Analysenwaage Acculab, Sartorius Group, Göttingen, Deutschland). Das Mischungsverhältnis von Mehl zu Wasser beträgt 1:3. Nach Vorlage von Wasser in das Mischgefäß einer handelsüblichen Küchenmaschine (Thermomix 21/2-1, Vorwerk, Wuppertal, Deutschland) Rohstoffe dosieren und homogenisieren (Mischzeit: 1 min, Drehzahl: 1000 min⁻¹).

Die so hergestellten Modellsysteme (MS) in Schlauchbeutel überführen, mithilfe einer Vakuumverpackungsmaschine (Henkovac 1500 H, Henkovac, ML 's-Hertogenbosch, Niederlande) luftdicht verschließen und hochdruckbehandeln (200 MPa, 40°C, Verfahren DIL-Quakenbrück).

Aus logistischen Gründen ist für Mehl-Wasser- Suspensionen eine minimale Lagerdauer von ca. 20 h unter Kühlbedingungen, ca. +4°C unumgänglich (vor den Untersuchungen).

Alternativ werden hochdruckbehandelte Mehl-Wasser-Suspensionen mittels Gefriertrocknung getrocknet. Dazu Mehl-Wasser-Suspensionen der Mehltypen 405 und 550 unter optimalen Bedingungen Hochdruck-behandeln (DIL), cryogen in Tropfen von 5 - 8 mm Durchmesser gefrieren und diese bis zur Massenkonstanz trocknen. Die Endfeuchte beträgt maximal 1,5 g/100g. Die getrocknete Substanz anschließend mechanisch zerkleinern und entsprechend untersuchen.

2.2 Messmethoden

Die Untersuchungen zur Stärkeverkleisterung werden nach ICC 126/1 durch einen Visco-Amylogramm durchgeführt. Die Aschebestimmung erfolgt analog zu ICC 110/1. Die Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit und der Kneteigenschaften erfolgt mittels Farinograph der Fa. Brabender nach ICC 115/1. Zur Bestimmung der Teigdehnungseigenschaften wird ein Extensograph der Fa. Brabender gemäß ICC 114/1 eingesetzt.



3. Ergebnisse und Diskussion

Um mithilfe einer Hochdruckbehandlung (HD-Behandlung) techno-funktionell modifizierte Eigenschaften von Weizenmahlzerzeugnissen zu generieren, ist Wasser als ein Druck-Übertragungsmedium erforderlich. In Vorversuchen des DIL (Quakenbrück) konnte gezeigt werden, dass nach entsprechenden Hochdruckbehandlungen von Weizenmehlen, aber auch von Weizenfraktionen (Stärke, Kleber) eine erhöhte und verstärkte Wasserbindung zu beobachten ist. Die Untersuchungen belegen außerdem, dass optimale Behandlungsbedingungen bei 200 MPa und +40°C vorliegen (Bindrich, U., 2010, Daten unveröffentlicht). Vor diesem Hintergrund wurden entsprechende Mehl-Wasser-Suspensionen als Modellsysteme hergestellt, einer analogen HD-Behandlung unterzogen und nachfolgend rheologisch untersucht und charakterisiert.

Zum Einsatz kommt Weizenmehle der Type 550 der Ernte 2010, deren chemisch-technische Charakteristika in Tabelle 1 aufgelistet ist. In allen Fällen werden Mehle eingesetzt, die frei von L-Ascorbinsäure sind, um entsprechende Reaktionen ausschließen zu können.

Tabelle 1: Charakteristik der eingesetzten Rohstoffe (Weizenmehle)

Getreidemahlprodukt	Lieferant	Zusammensetzung [g/100 g]				
		Trocken- substanz ¹	Protein ²	Fett ³	Stärke ⁴	Asche ⁵
Weizenmehl Type 405, ohne Ascorbinsäure ²	Bremer Rolandmühle Erling GmbH & Co. KG, Bremen, Deutschland	86,03	10,32	0,99	69,11	0,44

¹ ICC Nr. 110/1

² ICC Nr. 105/1

³ an Methode aus LFGB angelehnt

⁴ enzymatisch, r-biophar

⁵ ICC 110/1

Um die Verkleisterungseigenschaften entsprechend HD-behandelter Mehle zu prüfen und im Vergleich zu charakterisieren, werden mithilfe eines Amylo-Viscographen (Brabender) entsprechende Untersuchungen in einer Weise durchgeführt, dass jeweils eine gleichbleibende Trockensubstanz der Probensuspension eingehalten ist (angelehnt an ICC-Standard 169).

Die erhaltenen Messdaten sind in der Abb.1 zusammengefasst dargestellt.

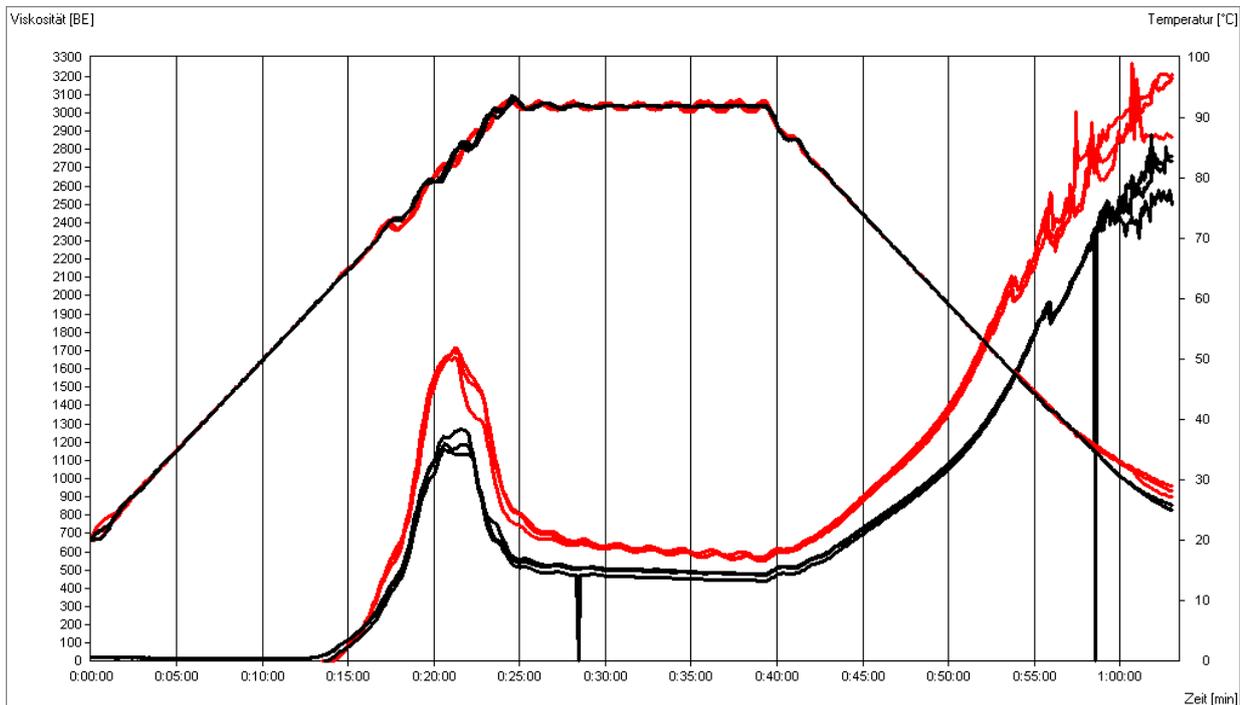


Abbildung 1: Einfluss einer Hochdruckbehandlung (WM Type 550) auf die Verkleisterungscharakteristik von Weizenmehl- Wasser-Suspensionen in Abhängigkeit von der Temperatur; mit (rot) und ohne (schwarz) hochdruckbehandeltem Weizenmehl; TS 15 g HD-behandeltes bzw. unbehandeltes Mehl (Type 550) in 115 g Gesamtmasse, $n=3$, Heizrate 3 K/min, hochdruckbehandelter (HD) Mehl-Wasser-Slurry ca. 20 h Lagerung bei +4°C

Die Verkleisterungscharakteristik der untersuchten Mahlprodukte (Abb. 1) zeigt signifikante Unterschiede sowohl bei der Heißviskosität (Verkleisterungsmaximum) als auch bei der Kaltviskosität. Die Viskosität der untersuchten Mehl-Wasser-Aufschlämungen in Abhängigkeit von der Temperatur belegt ähnliche Eigenschaften im Falle unbehandelter und HD-behandelter Mehle, jedoch generiert eine Suspension aus HD-behandeltem Mehl deutlich viskosere Kleister und stärkere Gele. Während die Heißkleisterviskosität (1. Maximum) bei HD-Mehlen vergleichsweise mit über 400 BE höher ausfällt (ca. 1700 BE), damit einen höheren Verkleisterungsgrad generiert (mehr Wasser wird offensichtlich gebunden), fällt andererseits der „break down“ vergleichsweise geringer aus (Minimum der Kurven bei ca. 700 BE), da eine höhere Viskosität nach und während einer thermischen Hydrolyse („break-down“) erfasst wird (Haltephase bei ca. +92 °C). Während der Abkühlung eines Mehl-Wasser-Kleisters erfassen wir weitere Spezifika, wobei HD-Mehle wiederholt eine im Vergleich erhöhte Kaltkleisterviskosität generieren (2. Maxima bei ca. 3200 BE ist vergleichsweise um ca. 600 BE viskosere). Diese Eigenschaften des sog. „set-back“ sind allgemein dadurch bekannt, dass sie eine höhere Gelstabilität und -Festigkeit ausdrücken und ggf. andererseits mit einer verstärkten Retrogradationsneigung bzw. mit einer festeren Wasserbindung in der Matrix einhergehen kann (Zhou et al., 1998).

Diese viskosimetrischen Untersuchungsdaten können zeigen, dass durch eine Hochdruckbehandlung von Mehl-Wasser-Aufschlämungen vor allem die Verkleisterungseigenschaften der Mehle und offenbar namentlich der Stärke bemerkenswert beeinflusst und reproduzierbar modifiziert werden können. Ähnliche Effekte sind u.a. im Zusammenhang des sog. „Annealing“ beschrieben worden (Smalligan et al., 1977), so dass die Frage aufgeworfen werden kann, inwieweit neben einer HD-Behandlung möglicherweise auch z.B. „Annealing“-Effekte bei den hier gemachten Beobachtungen relevant sind und als Folge der hier einzuhaltenden Probenvorbehandlung eintreten (Einfluss von Feuchte, Temperatur und Zeit auf Weizen-Mahlerzeugnisse)?

Auf die Beschaffenheit eines Teiges während der Teig- und Gebäckbereitung hat die Heiß- bzw. Kaltviskosität andererseits keinen direkt erwartbaren Einfluss, jedoch kann vermutet werden, dass durch die Generierung eines



„festeren Geles“ der Wasserverlust während des Backprozesses (Backverlust) oder der Lagerung reduziert oder verzögert werden kann, da ein Stärkegel aus HD-Mehlen den Messdaten zufolge höhere Anteile des vorhandenen Wassers binden kann („set back“).

Es liegt daher nahe zunächst teigrheologische Untersuchungen durchzuführen auch um die Frage zu beantworten, inwieweit eine HD –Behandlung von „Annealing“-Effekten etc. unterscheidbar ist und ggf. weitere Einflüsse ausüben kann.

Zur Beurteilung der Kneteigenschaften von Teigen werden Teige auf eine Konsistenz von 500 FE eingestellt (Farinograph, Fa. Brabender). Dies erfolgt durch eine definierte Wasserzugabe zu einem Mehl-Äquivalent von 300 g mit 14 % Feuchte. Die benötigte Wassermenge (Wasseraufnahmefähigkeit des Mehles) wird in „Mehlprozent“ angegeben und entspricht der sogenannten theoretischen Teigaussbeute.

In diesem Zusammenhang wird die Wasseraufnahmefähigkeit eines Teigsystems bei einer Substitution von Weizenmehl durch hochdruckbehandelte Weizenmehle in Form des Mehl-Wasser-Slurries untersucht (Messdaten:

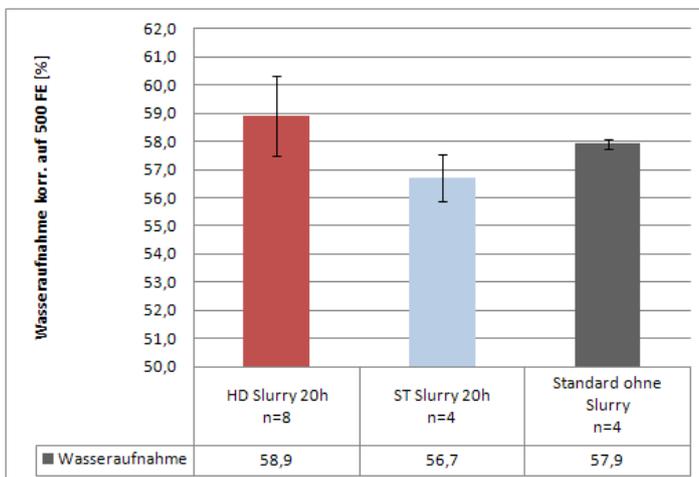


Abbildung 2). Hierzu werden 20% natives Weizen-Mehl durch HD-Mehl substituiert (Type 550). Wird ein mittlerer Wassergehalt im Mehl von \varnothing 14% herangezogen, so ergibt sich eine Substitution von 22,5 % trockenes Mehl durch trockenes hochdruckbehandeltes Mehl. Ebenfalls wird analog zur hochdruckbehandelten Mehl-Wasser-Suspension eine unbehandelte Mehl-Wasser-Suspension hergestellt, die ebenfalls bei 20 h bei +4°C gelagert wird.

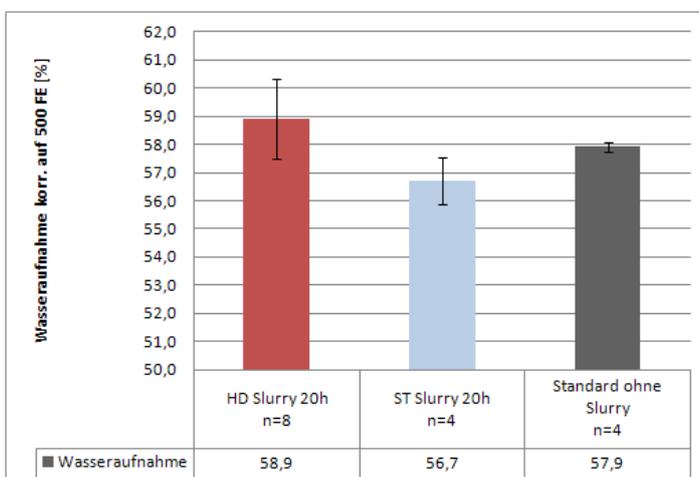




Abbildung 2: Einfluss von HD-Mehl auf die Wasseraufnahmefähigkeit von Weizenteigen (22,5 % Mehl-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils), hochdruckbehandelter (HD) Mehl-Wasser-Slurry ca. 20 h Lagerung bei +4°C

Entsprechend den Messdaten der

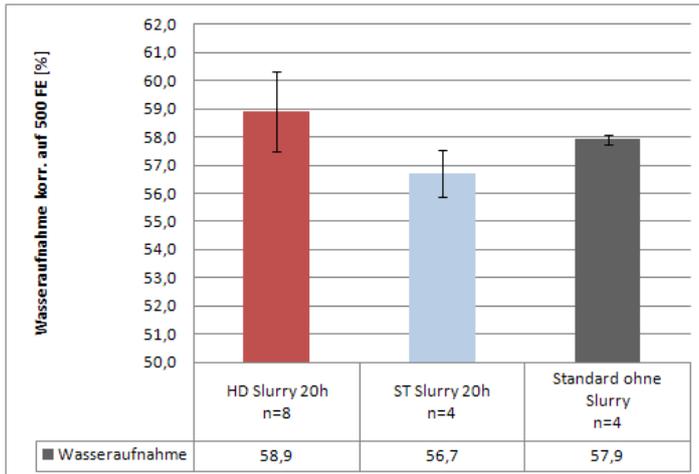


Abbildung 2 absorbieren Teige mit 22,5 %iger Weizenmehlsubstitution aus einer HD-Behandlung (

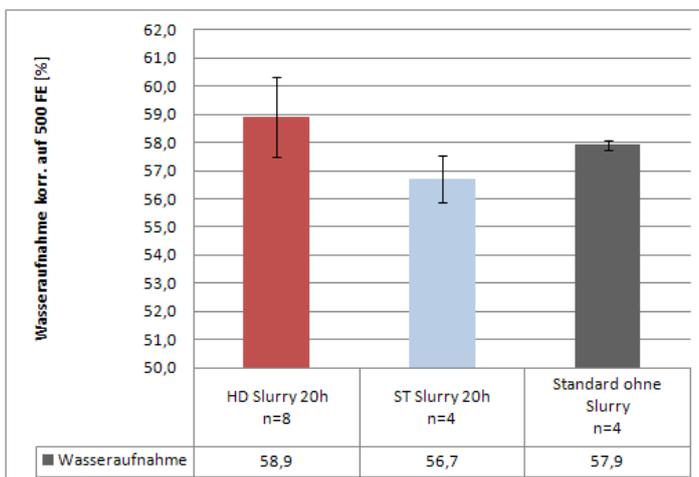


Abbildung 2, roter Balken) tendenziell ca. 1 % mehr Wasser, als Teige ohne Einsatz eines HD-behandelten Mehl-Wasser-Slurries (grauer Balken). Die Daten belegen ferner, dass HD-Mehle eine vergleichsweise erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit ausbilden, da diese Eigenschaften auch im Vergleich zu einfachen Quellsituationen (Normaldruck, etc.) deutlich günstiger bewertet werden können, da wir unter derartigen Quellbedingungen im Mittel nur eine Wasseraufnahme von etwa 56,8 % erfassen (hellblauer Balken), während eine HD-Behandlung 59% Wasseraufnahme im Mittel generieren kann. Die rel. hohe Standardabweichung der Probe „HD Slurry 20h“ weist andererseits auf eine eher inhomogene „Gleichgewichtslage“ innerhalb der Suspension und innerhalb unterschiedlichen Chargen hin (differente Reaktivität), so dass die Reproduzierbarkeit der Meß-Daten vor diesem Hintergrund kritisch zu gewichten ist.

Um den Einfluss HD-behandelter Mehle auf die Teigbildung und Teigstabilität zu erfassen, werden vergleichende Kraft-Weg-Kurven im Farinograph erstellt.



Die Abbildung 3 stellt daher vergleichend Farinogramme von Teigen gegenüber, die in Gegenwart und Abwesenheit einer Substitution von Mehl nach einer HD-Behandlung im Farinographen nach angepasster Wasseraufnahmefähigkeit vermessen werden (mit HD-Mehl = rot, ohne HD-Mehl = schwarz; für Probe HD-Mehl 58,9%, für Probe Standard 57,9%, Mehltyp 550).

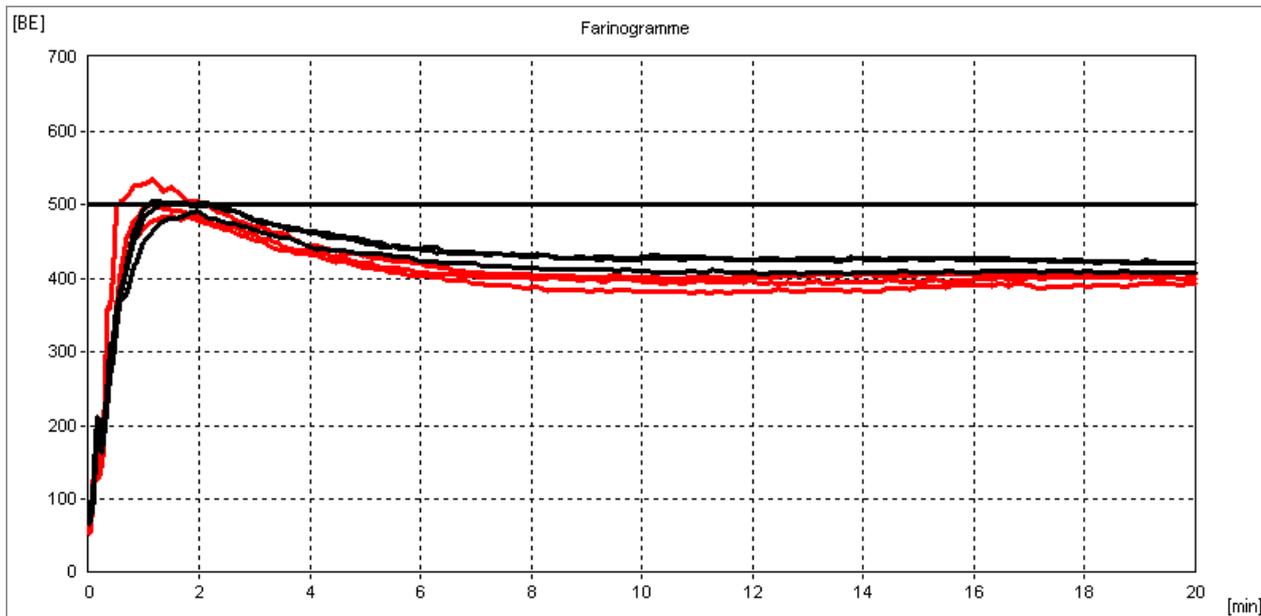


Abbildung 3: Einfluss von HD-Mehl (Type 550) auf den Verlauf eines Farinogrammes bei Weizenteigen (22,5 % Mehl-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils); mit HD = rot, ohne HD = schwarz, für Probe HD-Mehl 58,9%, für Probe Standard 57,9% Wasseraufnahme, hochdruckbehandelter (HD) Mehl-Wasser-Slurry ca. 20 h Lagerung bei +4°C

Entsprechend den erhaltenen Kraft-Zeit-Diagrammen der untersuchten Mehl-Proben (Abbildung 3) wird ersichtlich, dass die verschiedenen Teige ähnliche Knetkurven ausbilden. Auffällig ist es, dass HD-Mehle offenbar den Kleber etwas schwächen, da die Teigerweichung (Abfall der Kurven) geringfügig höher ausfällt als diese bei unbelassenen Mehlen zu beobachten ist. Da diese Unterschiede nicht sehr hoch sind, kann praktisch davon ausgegangen werden, dass durch einfaches Anpassen der Wassermenge im Teigsystem die Kneteigenschaften durch die Zugabe von hochdruckbehandelten Mehl-Wasser-Slurry kaum beeinflusst werden. Durch die Anpassung der Wassermenge im Teigsystem erhalten wir vergleichbare Werte für die Teigerweichung (

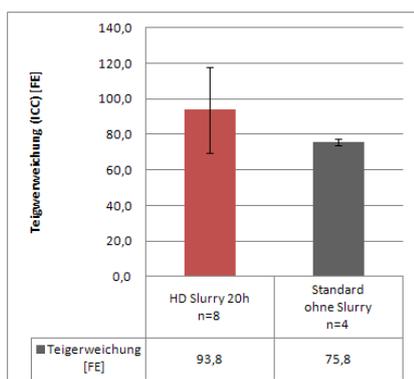


Abbildung 4) und die Teigerwicklung (Abbildung 5) im Farinographen.

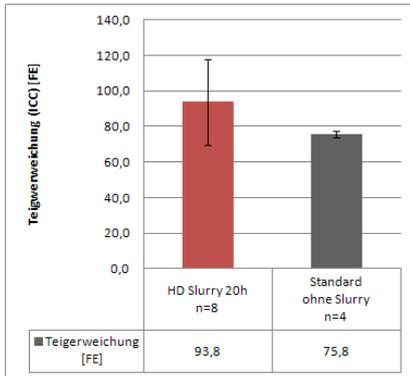


Abbildung 4: Einfluss von HD-Mehl (Type 550) auf die Teigerweichung von Weizenteigen bei 500 FE (22,5 % Mehl-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils), hochdruckbehandelter (HD) Mehl-Wasser-Slurry ca. 20 h Lagerung bei +4°C

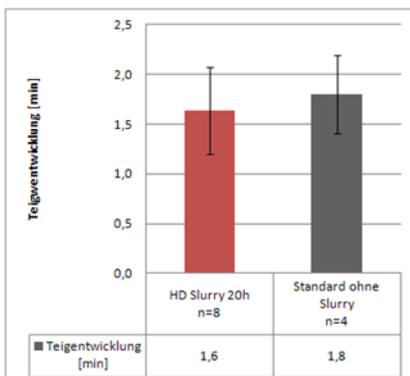


Abbildung 5: Einfluss von HD-Mehl (Type 550) auf die Teigentwicklung von Weizenteigen bei 500 FE (22,5 % Mehl-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils), hochdruckbehandelter (HD) Mehl-Wasser-Slurry ca. 20 h Lagerung bei +4°C

Teige mit einem HD-Mehl-Anteil von 22,5 % (bezogen auf Mehltrockenmasse) weisen im Mittel eine Teigerweichung von 92,3 FE auf, Teige ohne einen HD-Mehl-Zusatz generieren Teigerweichungen von durchschnittlich 75,8 FE (

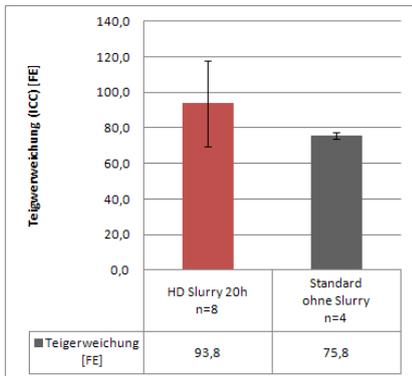


Abbildung 4). Wird die festzustellende und vergleichsweise hohe Standardabweichung der Versuchsreihe unter Verwendung von HD-Mehl-Anteilen berücksichtigt, können andererseits keine signifikanten Unterschiede detektiert werden, da die Reaktivität bzw. die „Gleichgewichtslage“ des Gesamt-Systems (Mess-Proben) offenbar instabil ist. In Bezug auf die Teigentwicklung können ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben ermittelt werden (Abbildung 5). Teige mit einem HD-Mehl-Anteil zeigen immer wieder und tendenziell eine geringfügig höheren Standardabweichung, vor allem in Bezug auf unterschiedliche Produktions-Chargen (n=8), so dass hier möglicherweise verfahrenstechnische Einflüsse ursächlich als relevant angenommen werden können.

Zur Beurteilung visko-elastischer Eigenschaften von entsprechend HD-behandelten Modelteigen werden Zugversuche mithilfe eines Extensographen durchgeführt. Die Teige werden auf 500 FE eingestellt (Farinograph) und für definierte Zeitintervalle bei +30°C gelagert (Teigruhe). Die Mehl-Substitution erfolgt analog der o.g. Versuchsreihe mithilfe des Farinographen. Über die so zugänglichen Kraft-Weg-Kurven des Extensogrammes können näherungsweise u.a. die elastischen und plastischen Anteile eines Teig-System erfasst und beschrieben

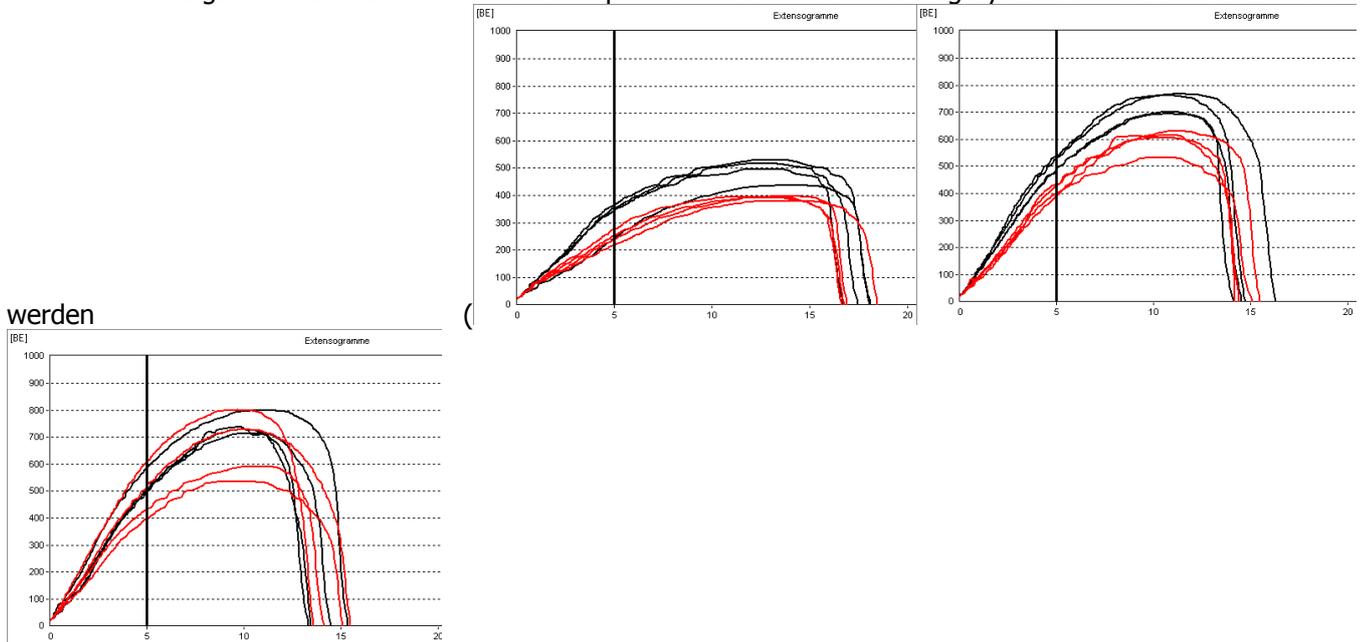


Abbildung 6).

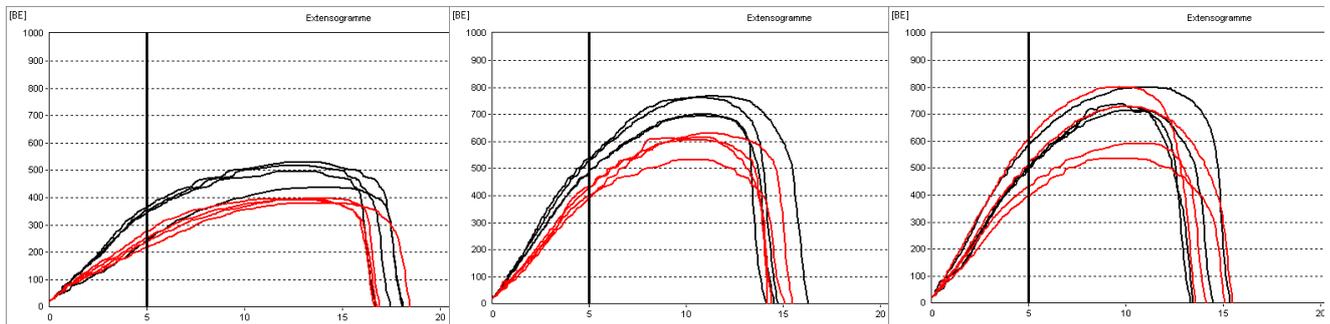
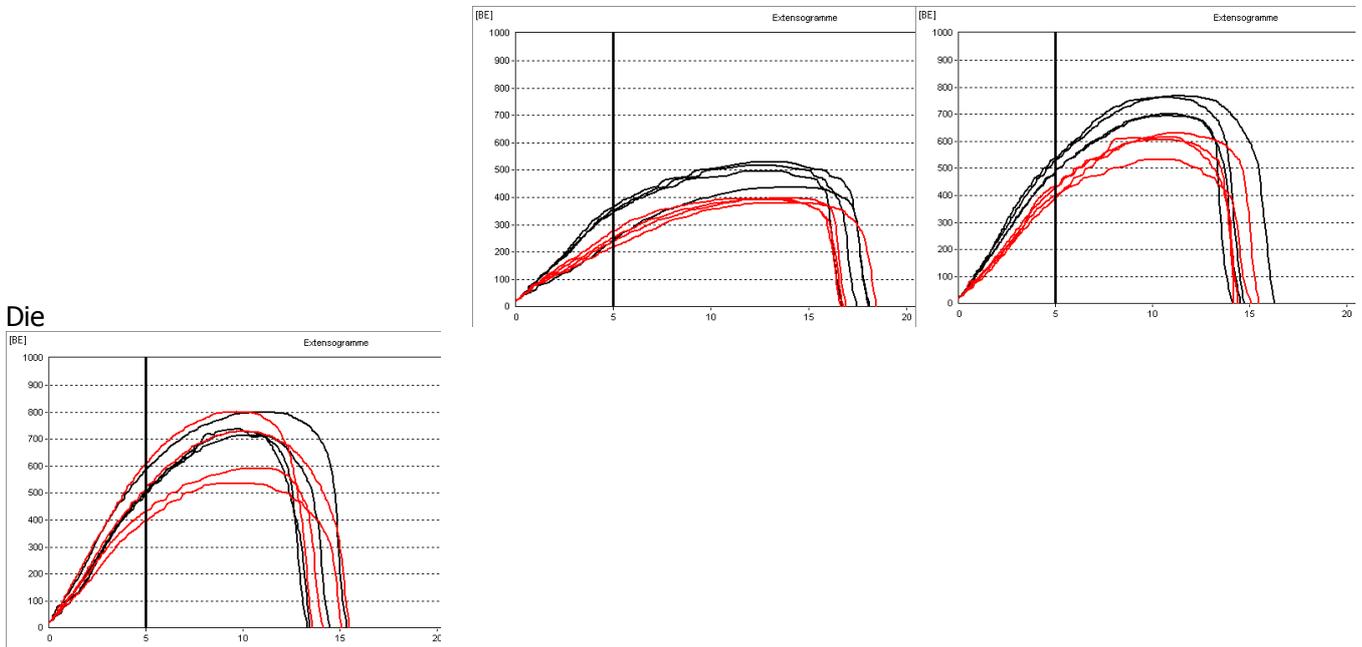


Abbildung 6: Einfluss von HD-Mehl auf die visko-elastischen Eigenschaften von Weizenteigen bei 500FE (22,5 % Mehl-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils); mit HD = rot, ohne HD = schwarz), hochdruckbehandelter (HD) Mehl-Wasser-Slurry ca. 20 h Lagerung bei 4°C, Type 550



Die

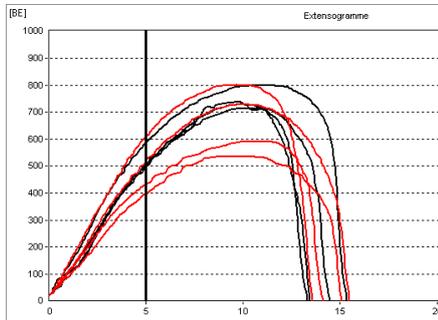


Abbildung 6 zeigt exemplarisch Dehnungseigenschaften von Teigen mit einer Mehlsubstitution von 22,5 % aus einer HD-Behandlung, bezogen auf die Trockenmasse des Weizenmehlanteils (zwei unterschiedliche Produktions-Chargen, jeweils Doppelbestimmung), im Vergleich zu Teigen ohne einen HD-Mehl-Anteil (zwei Teige, jeweils Doppelbestimmung).

Die Untersuchungsdaten belegen eher geringe teigrheologische Unterschiede zwischen HD-behandelten und unbehandelten Weizenmehlen (Type 550). Teige mit einem HD-Mehl-Anteil (rote Kurven) weisen im Vergleich zu Teigen ohne eine Mehlsubstitution (schwarze Kurven) einen etwas geringeren Dehnwiderstand (elastische Komponente) und eine etwas geringere Dehnbarkeit auf (plastische Komponente). Wird jedoch die Standardabweichung unterschiedlicher Produktions-Chargen der Mehl-Wasser-Slurries berücksichtigt (n=6), so können in Bezug auf den Dehnwiderstand keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden (Abbildung 7). Tendenziell können geringfügig verminderte Dehnbarkeiten ermittelt werden (

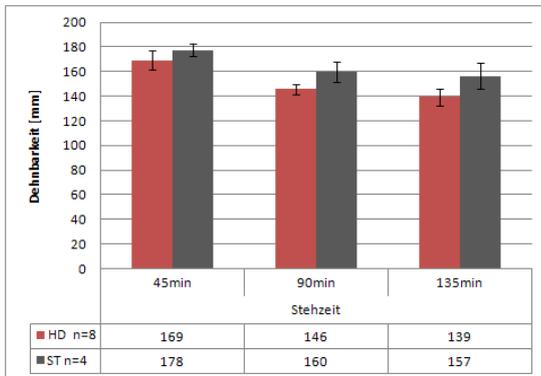


Abbildung 8), so dass lediglich im Ansatz ein Einfluss der hier durchgeführten Hochdruckbehandlung auf die Kleberstruktur des Mehles und speziell auf die plastische Komponente des Klebers erkennbar wird.

Auffällig ist es andererseits, dass eine HD-Behandlung Teigeigenschaften generiert, die nach 45 Teigruhezeit gegenüber Standardteigen minimal ihre elastischen Komponenten einbüßen, ohne ihre plastischen Eigenschaften zu verlieren. Im Verlauf der Teigruhephase (bis 135 Minuten) regeneriert sich offenbar der Kleber innerhalb gewisser Grenzen wieder, da die elastische Komponente dann im Wesentlichen wieder das Niveau der

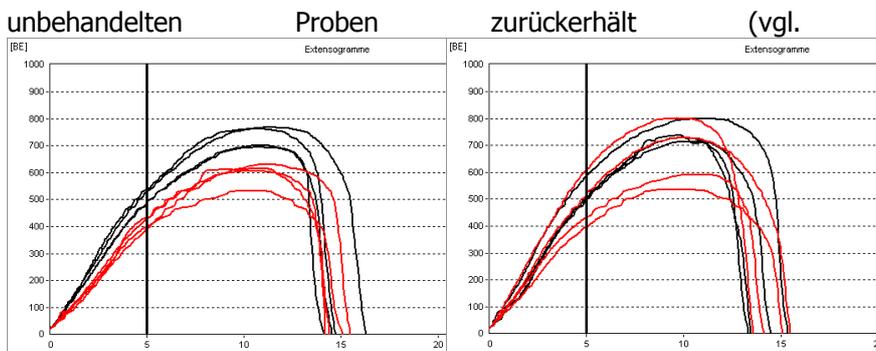
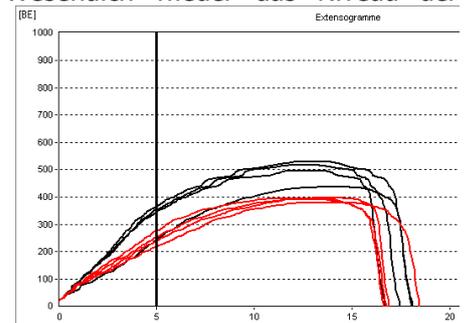


Abbildung 6).

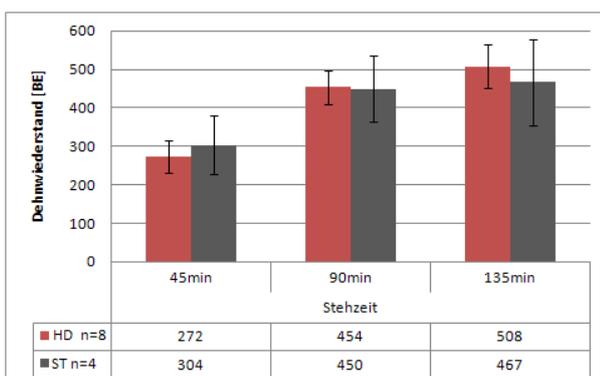


Abbildung 7: Einfluss von HD-Mehl auf den Dehnwiderstand von Weizenteigen bei 500 FE (22,5 %

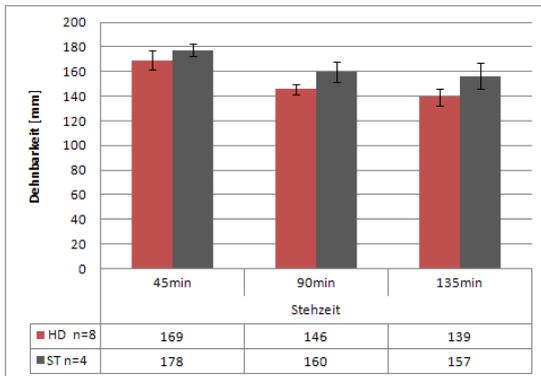


Abbildung 8: Einfluss von HD-Mehl auf die Dehnbarkeit von Weizenteigen bei 500 FE (22,5 % Mehl-Substitution berechnet auf Mehl-Substitution berechnet auf TS des Weizenmehlanteils), hochdruckbehandelter

Werden statt wässriger Aufschlämmungen von HD-behandelten Mehlen, nunmehr lyophilisierte HD-Mehle eingesetzt (Pulver), ermitteln wir deutlichere und differenzielle Unterschiede in der Funktionalität entsprechender Mahlerzeugnisse, insbesondere hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften (Abbildung 9 bis Abbildung 11).

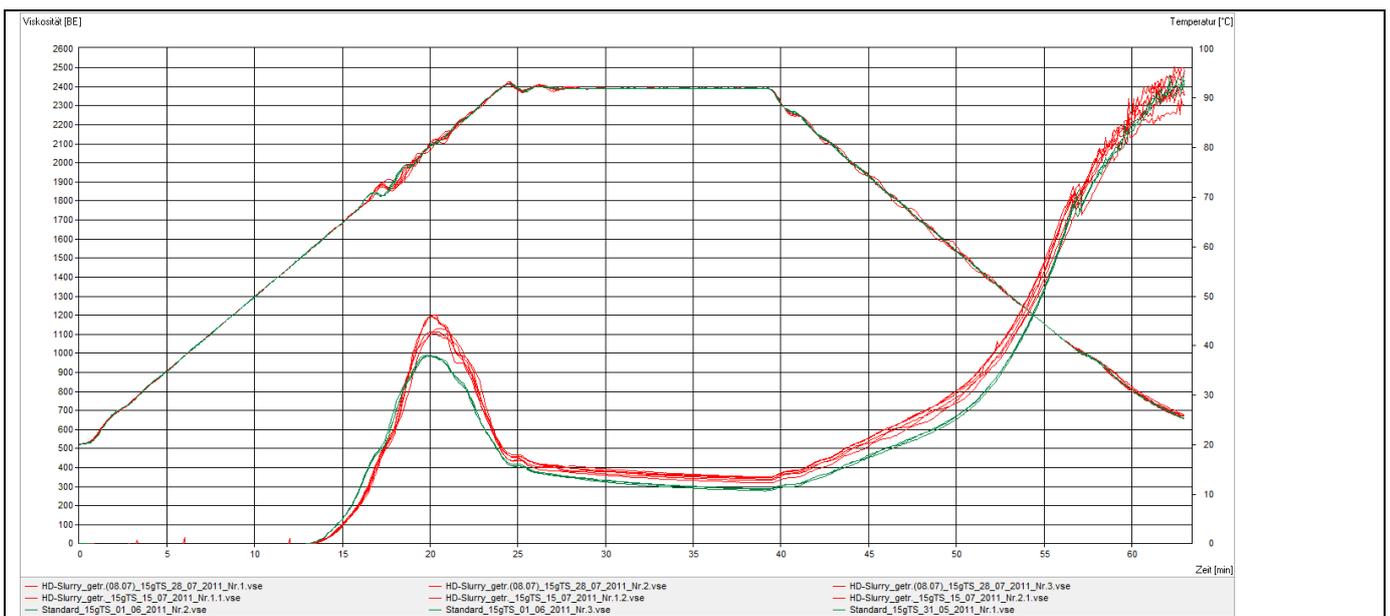


Abbildung 9: Einfluss von HD-Mehl auf die Viskosität von Weizenmehl-Wasser-Mischungen in Abhängigkeit der Temperatur (Type 550); mit (rot) und ohne (grün) hochdruckbehandeltem Weizenmehl; TS 15 g HD-behandeltes bzw. unbehandeltes Mehl in 115 g Gesamtmasse, n=3, Heizrate 3 K/min

Nunmehr wird deutlich, dass die Verkleisterungseigenschaften nach einer HD-Behandlung offenbar primär auf die Heißkleister-Viskosität Auswirkung hat, da die Verkleisterungstemperatur und die Viskosität im Verkleisterungsmaximum durch eine HD-Behandlung signifikant erhöht werden kann (Abbildung 9). Auch der sog. "break-down" wird beeinflusst und damit annehmbar die thermische Stabilität der Stärke; jedoch finden wir keine Bestätigung einer möglicherweise verstärkten Gelbildung bzw. einer verstärkten Retrogradation so behandelter Mehle, da die Kaltkleister analoge Eigenschaften aufweisen, wie es im Falle von Standardmehlen gemessen wird.

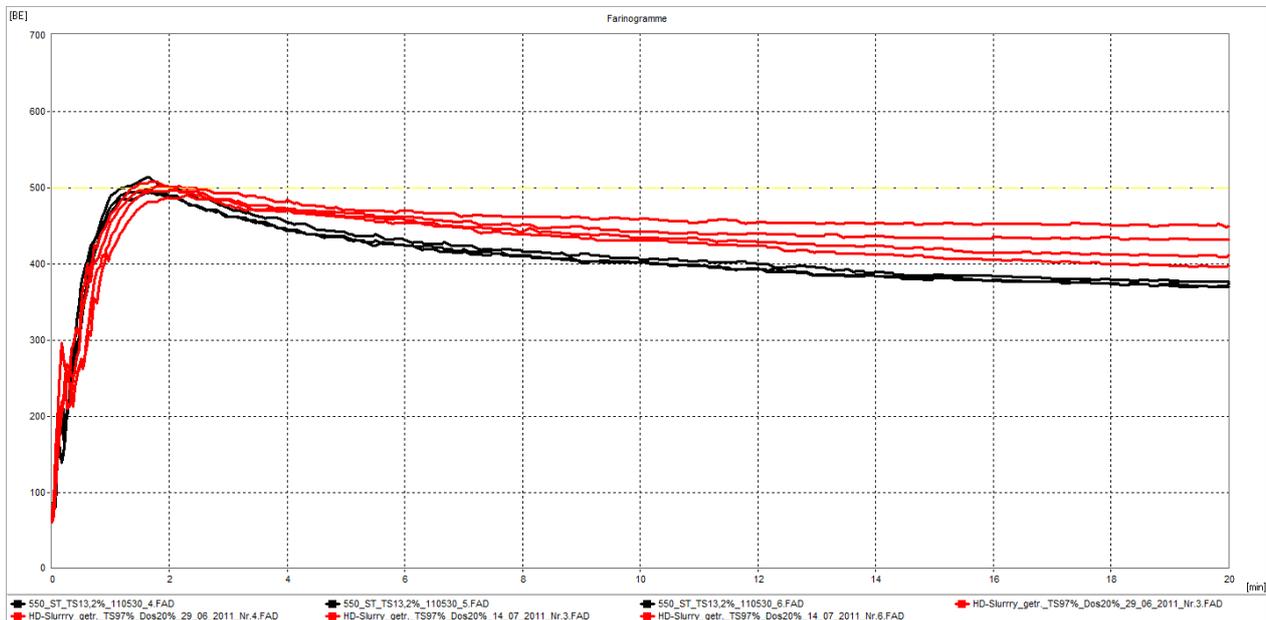


Abbildung 10: Einfluss von HD-Mehl auf die Kneteigenschaften von Weizenteigen der Type 550 (20 % Mehls-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils); mit HD = rot, ohne HD = schwarz, für Probe HD-Mehl 56,5%, für Probe Standard 56,2% Wasseraufnahme

Farinogramme mit lyophilisierten HD-Mehlen führen zu differenzierten Daten, als zuvor durch angetrocknete HD-Mehle erhalten. Es kann keine Änderung der Wasseraufnahmefähigkeit beim Einsatz von hochdruckbehandeltem Mehl detektiert werden. Die Wasseraufnahme bei Einsatz von 20% HD-Mehl beträgt 56,5 %, die Referenz ohne Substitution von Weizenmehl durch HD-Mehl 56,2% (Daten nicht graphisch dargestellt). Auffällig ist es, dass im Zeitraum von 20 Minuten (30°C) HD-Mehle im Vergleich zu unbehandelten Referenzen höhere Konsistenzen aufweisen (bei jeweils identische Wasseraufnahmen der Mehle), da Teigstabilität höher ausfällt und die Teigerweichung geringer ermittelt wird. Möglicherweise wird unter diesen Bedingungen Wasser im System Teig fester oder anders gebunden, als wir es unter o.g. Bedingungen (Slurry) feststellen. Möglicherweise liegt auch eine Kleberstabilisierung als Folge der Vorbehandlung vor, da der Konsistenzabfall i.d.R. auch Hinweise auf die Kleberqualität zulässt. Auffällig ist es, dass die Wasseraufnahme auch der HD-Mehle nicht vor derjenigen unbehaltener Mehler unterschieden werden kann (Daten nicht gezeigt).

Deutlich wird andererseits und nunmehr der spezifische Einfluss einer HD-Behandlung vor allem auf Kleberproteine, da unter diesen Bedingungen eine signifikante Schwächung des Teiges im Extensogramm erfasst wird (vgl. Abbildung 11).

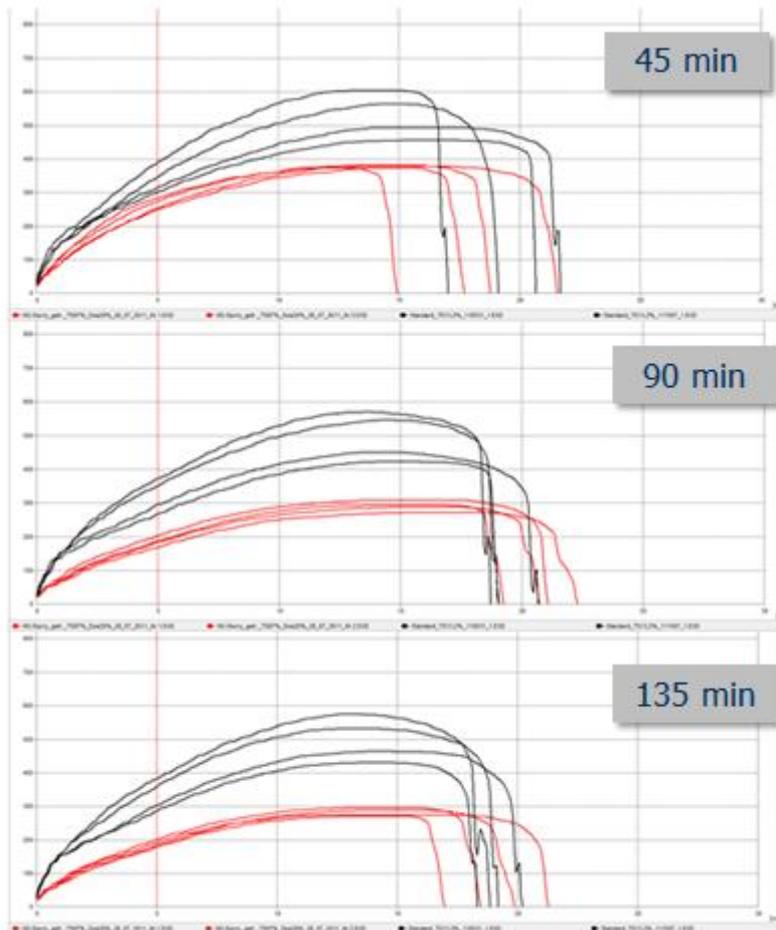


Abbildung 11: Einfluss von HD-Mehl auf die visko-elastischen Eigenschaften von Weizenteigen bei 500FE (20 % Mehl-Substitution berechnet auf Trockenmasse des Weizenmehlanteils); mit HD = rot, ohne HD = schwarz)

Entsprechend behandelte Teige büßen deutlich ihre elastische Komponenten bereits nach 45 Minuten Teigruhe ein, regenerieren diese während der Beobachtungszeit von 135 Minuten nicht und behalten primär ihre plastisch-viskosen Eigenschaften (Dehnbarkeit) bei (135 Min.), die mit dem Anfangsniveau vergleichbar ist (45 Minuten).

Damit wird deutlicher, dass der o.g. und vermindert eintretende Konsistenzabfall der Teige nach HD-Behandlung (Farinogramm, Abbildung 10) möglicherweise weniger auf Klebereinflüsse zurückgeführt werden kann.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die hier angewendete Hochdruckbehandlung bei ca. 200 MPa von Weizenmehl-Wasser-Suspensionen führt zu veränderten funktionellen, speziell rheologischen Eigenschaften. Da im Viskogramm erhöhte Viskositäten nachgewiesen werden, kann ein entsprechender Einfluss primär bei Stärke als wesentlich verkleisternde Komponente angenommen werden. Offenbar wird durch Hochdruck in der Tat die Struktur der Stärkopolymeren in einer Weise beeinflusst, dass mehr Wasser gebunden wird, so dass die erhöhte Viskosität erklärbar wird. Diese Modifikation unterscheidet sich prinzipiell von einem sog. „Annealing“-Effekt bei Stärken, der sich vor allem in einem Verlust des max. Viskosität äußert (1.Max.) und einer Verstärkung der thermischen Resistenz bzw. einem verminderten „break-down“ (Smalligan et al., 1977). Unter den hier gewählten Bedingungen beobachten wir eine erhöhte Viskosität (1.Max.) und eine erhöhte thermische Resistenz (verminderter break-down), so dass eine Hochdruckbehandlung offenbar klar von Temperatur-Feuchte-Einflüssen (Annealing) unterscheidbar ist. Allerdings



finden wir keine Hinweise auf eine verstärkte Wasserbindung, da die Kaltkleister sich unwesentlich von Standardmehlen unterscheiden und das sog. „set-back“ keine erkennbaren Unterschiede liefert. Die festgestellten, hohen Kaltkleistereigenschaften im 2. Maximum scheinen nur dann einzutreten, wenn möglicherweise partiell „Annealing“-Effekte vorliegen (Einfluss auf Polymere ausgelöst durch Feuchte, Zeit, Temperatur), wie diese von verschiedenen Autoren beschrieben worden sind (u.a. Stute, 1992). Werden lyophilisierte HD-Proben verwendet, können im Viskogramm keine erhöhten Gelfestigkeiten (Kaltkleister) festgestellt werden. Offenbar spielt demnach die Art der gewählten Probenbehandlung eine kritische Rolle, da eine HD-Behandlung mit anschließender Lagerung flüssiger (wässriger) Proben andere Effekte verursacht, als eine HD-Behandlung mit unmittelbar nachfolgender Lyophilisation.

Auffällig ist vor allem auch, dass lyophilisierte und HD-behandelte Mehle die Klebereigenschaften sehr deutlich modifizieren, so dass ein erheblicher Verlust der elastischen Eigenschaften eintritt. Auch wird erkennbar, dass der Kleber so behandelter Mehle nicht regenerationsfähig ist (Irreversibilität), während wir bei HD-Mehlen, die flüssig zum Einsatz kommen (und nicht lyophilisiert sind) Regenerationsfähigkeit feststellen können, da wir eine Reversibilität der elastischen Komponenten im Verlauf der Teigruhe von 135 Minuten beobachten können.

So belegt die Analyse der Kneteigenschaften weiterhin, dass deutliche Unterschiede zwischen einer feucht gelagerten und einer gefriergetrockneten, hochdruckbehandelten Mehl-Wasser-Suspension vorliegen. Führt der Einsatz von 22,5% (bezogen auf Trockenmasse) feuchten HD-Mehles zu einer Reduzierung der Wasseraufnahme um 1%, so zeigt eine gefriergetrocknete Variante keinen Einfluss auf die Wasseraufnahmefähigkeit des Teiges. Hingegen werden bei gefriergetrockneten Varianten deutlich Änderungen der Knettoleranzen festgestellt.

Die durchgeführten rheologischen Untersuchungen belegen summarisch, dass rheologische Effekte durch HD-Behandlungen eintreten, die es jedoch nicht erlauben, die tatsächlich wirkenden Einflussgrößen (Variablen) eindeutig zu identifizieren. Eine Variablentrennung ist daher schwer möglich. Wenn einerseits markante Unterschiede bei wässrigen HD-behandelten Mehlen gemessen werden und bei entsprechend lyophilisierten Mehlen andererseits ebenfalls, aber doch anders eintreten, so werden Fragen nach den spezifischen Einflüssen dieser unterschiedlichen Probenvorbehandlung aufgeworfen, die allein mit den hier durchgeführten Untersuchungen nicht vollständig beantwortet werden können. Auffällig sind namentlich die indifferenten rheologischen Reaktivitäten der Slurries (instabile Gleichgewichtslage), die die o.g. Vermutungen bestärken können. Die wenig schwankenden Reaktivitäten bzw. Messwerte bei lyophilisierten Proben erfassen ggf. deutlicher die realen Verhältnisse (Einflüsse), da andererseits die hohen Abweichungen bei Slurries kaum exakte Messungen und Schlussfolgerungen zulassen.

Von Interesse ist der Umstand, dass die hier dargelegten rheologischen Untersuchungen, Effekte durch HD-Behandlungen messtechnisch erfassen können, die wir andererseits mit anderen Meßverfahren wie etwa die der DSC (Kalorimetrie) und des Oszillationstestes bisher keine messbaren Einflüsse erfassen können (Daten nicht aufgeführt, DIL Quakenbrück).

Die ermittelten differenziellen funktionellen Modifikationen, die durch eine HD-Behandlung eintreten, können für bestimmte praktische Anwendungsfelder von Interesse sein. So wird eine erhöhte Viskosität ggf. auch Frischhalteeffekte z.B. bei Backwaren verursachen können. Minimierte Backverluste lassen sich anhand der vorliegenden Daten vermutlich bei Einsatz von HD-Mehle nicht erzielen, da eine verstärkte Wasserbindungskräfte mithilfe der hier eingesetzten Behandlungsverfahren und /oder Messverfahren offenbar nicht vorliegen.

Neben Einflüssen auf die Stärkestruktur (Viskosität etc.) werden durch eine HD-Behandlung offenbar auch die Teig- bzw. die Klebereigenschaften modifiziert. Die festgestellte Irreversibilität der teigrheologischen Eigenschaften (Extensogramm), die dann eintritt, wenn HD-Behandlung und Lyophilisation vorliegt, gibt möglicherweise aber auch Hinweise darauf, dass enzymatische Mehl-Aktivitäten durch die vorgenommene Behandlung unterdrückt worden sind.

Endlich werden so Teigeigenschaften zugänglich, die praktisch für den Einsatz in Feinen Backwaren wie bestimmte Massen (z.B. Waffeln, Nasspanaden) und analogen Anwendungsfelder von Interesse sein können, da die elastischen Kleberkomponenten durch eine HD-Behandlung verringert werden, die plastischen und viskosen Eigenschaften andererseits in den Vordergrund rücken.



5. Literatur

- Anick, D.J. (2002) Polyhedral water clusters, I: Formal consequences of the ice rules, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 587, 87-96.
- Atwood, J.L., Barbour, L.J., Ness, T.J., Raston, C.L., Raston, P.L. (2001) A well-resolved ice-like (H₂O)₈ cluster in an organic supramolecular complex, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 7192-7193.
- Auerman, L.J. (1977) *Technologie der Brotherstellung* VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1. Auflage.
- Bindrich, U., 2010/11. Unveröffentlicht
- Bridgman, P.W. (1914) The coagulation of albumen by pressure, *J. Biol. Chem.* 19, 511-512.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2004) *Food Chemistry*, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- Devlin, J.P., Joyce, C., Buch, V. (2000) Infrared spectra and structures of large water clusters, *J. Phys. Chem. A*, 104, 1974-1977.
- Ezaki, S., Hayashi, R. (1992) High pressure effects on starch: structural change and retrogradation. In: C. Balny, R. Hayashi, K. Heremans, P. Masson. *High pressure and biotechnology* (pp.163-165). Colloque INSERM/ John Libbey Eurotext, Montrouge, France.
- Haberer, K. (1965) Wasser; In: Schormüller, J. (Hrsg.) *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Band VIII/1, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag.
- Hite, B.H. (1899). The effect of pressure in the preservation of milk. *Agricultural Experiment Station Bulletin*, 58, 15-35.
- Heinz, V., Knorr, D. (2002) Effects of high pressure on spores. In: M.E.G. Hendrickx, D. Knorr. *Ultra high pressure treatments of foods* (pp. 77-113). Kluwer Academic/ Plenum Publishers, N.Y., Boston, Dordrecht, London, Moscow.
- Hulthe, G. Stenhagen, G., Wennerström, O., Ottosson, C.-H. (1997) Water clusters studied by electrospray mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 777, 155-165.
- Keutsch, F.N, Saykally, R.J. (2001) Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 98 10533-10540.
- Knorr, D., Heinz, V., Buckow, R. (2006) High pressure application for food biopolymers, *Biochim. Biophys. Acta* 1764 (3) 619-631.
- Miyake, T., Aida, M. (2003) Hydrogen bonding patterns in water clusters: trimer, tetramer and pentamer, *Internet Electron. J. Mol. Design* 2, 24-32.
- Schevkunov, S.V., Vegiri, A. (2002) Electric field induced transitions in water clusters, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 593 19-32.
- Smalligan, W.J., Kelly, V.J., and Enad, E.G. 1977 : Preparation of a stabilized precooked baby food formulation thickened with modified tapioca starch. U.S. patent 4,013,799



Starzak, M., Mathlouthi, M. (2003) Cluster composition of liquid water derived from laser-Raman spectra and molecular simulation data, *Food Chem.* 82, 3-22.

Stute, R. 1992 . Hydrothermal modification of starches :The difference between annealing and heat /moisture treatment. *Starch /Stärke* 44: 205-214

Stute, R.; Klingler, R. W.; Boguslawski, S.; Eshtiaghi, M. N.; Knorr, D. (1996) Effects of high pressures treatment on starches; *Starch/ Stärke*; 48 (11/12) 399-408.

Teschke, O., de Souza, E.F. (2005) Water molecule clusters measured at water/air interfaces using atomic force microscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3856-3865.

Hummer, G., Garde, S., García, A.E., Paulaitis, M.E., Pratt, L.R. (1998) The pressure dependence of hydrophobic interactions is consistent with the observed pressure denaturation of proteins. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 95, 1552-1555.

Ohno, K., Okimura, M., Akai, N., Katsumoto, Y. (2005) The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3005-3014.

Zhou, M., Robards, K., Glennie-Holmes, M. and Helliwell, S. 1998: Structure and pasting properties of oat starch, *Cereal Chem.* 75:273-281

6. Danksagung

„Das Forschungsvorhaben (AiF 16007 N) wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (via AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) gefördert.