



(10) **DE 10 2016 115 911 B4** 2020.07.16

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2016 115 911.5**
(22) Anmeldetag: **26.08.2016**
(43) Offenlegungstag: **01.03.2018**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.07.2020**

(51) Int Cl.: **C09B 61/00 (2006.01)**
C12N 9/02 (2006.01)
A23K 10/37 (2016.01)
A23J 1/14 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
GEA Mechanical Equipment GmbH, 59302 Oelde, DE

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Loesenbeck, Specht, Dantz, 33602 Bielefeld, DE

(72) Erfinder:
Hruschka, Steffen, Dr.-Ing., 59302 Oelde, DE;
Boszulak, Wladislawa, Dipl.-Ing., 59302 Oelde, DE;
Martel, Daniel Michael, 74211 Leingarten, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

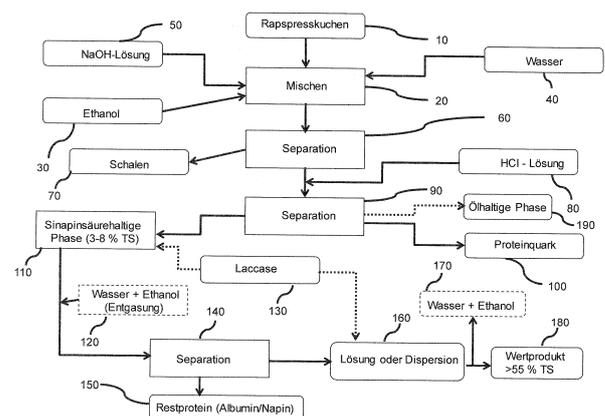
| | | |
|----|------------------|----|
| DE | 101 32 529 | A1 |
| DE | 696 05 042 | T2 |
| DE | 697 09 672 | T2 |
| US | 2002 / 0 007 524 | A1 |
| US | 2015 / 0 299 612 | A1 |
| WO | 98/ 03 535 | A1 |

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Gewinnung eines Wertprodukts und Wertprodukt**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Gewinnung eines Wertproduktes aus einem nativen Stoffgemenge, mit folgenden Schritten:

- Schritt A: Bereitstellen des nativen Stoffgemenges aus Saaten von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae), mit einem Anteil von harten, zerbrechbaren Schalen oder in geschälter Form, insbesondere von Rapssaaten als Stoffgemenge aus den vollständigen Saaten oder aus bereits (teil-) entölten Saaten, insbesondere als Presskuchen, der bei einem Abpressen von Öl insbesondere mit einer Presse als Rückstand der Ölgewinnung verbleibt;
- Schritt B: sofern das Stoffgemenge aus Schritt A noch nicht zerkleinert ist: Zerkleinern des Stoffgemenges
- Schritt C: Dispergieren und/oder Mischen (20) des zerkleinerten Stoffgemenges aus Schritt A) oder B) mit Wasser (40), wobei das Wasser (40) und das zerkleinerte Stoffgemenge gerührt werden, so dass sich ein fließfähiger Brei bzw. eine Dispersion ergibt;
- Schritt D: Einstellen des pH-Wertes des Breis aus Schritt C) in einen alkalischen Bereich $\text{pH} > 9, 5$;
- Schritt E: Zugabe eines wasserlöslichen organischen Lösemittels, vorzugsweise von Ethanol (30) zu dem Brei aus Schritt D) im Anschluss an das Einstellen des pH-Wertes des Breis im Schritt D);
- Schritt F: Abtrennen einer Feststoffphase (60), welche den überwiegenden Anteil der ggf. noch vorhandenen Schalen (70) aufweist;

- Schritt G: Verschieben des pH-Wertes des Feststoffphase befreiten Breis aus Schritt F) in den pH-Bereich von $\text{pH} = 4,5$ bis $\text{pH} = 7,2$; und
- Schritt H: Trennen ...



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wertprodukt mit intensiver Rotfärbung und ein Verfahren zur Gewinnung eines Wertprodukts insbesondere einer rot gefärbten Phase, aus einem nativen Stoffgemenge.

[0002] Es ist bekannt, aus Saaten mit harten, zerbrechbaren Schalen, insbesondere aus Rapsfrüchten, eine Proteinphase als Wertstoffphase zu gewinnen.

[0003] Beim gängigen Ansatz zur Proteinkonzentratherstellung erfolgt eine Waschung der Schrote (stark entölt), wobei die löslichen Extraktionsstoffe abgereichert werden. Die Wertigkeit der entölte Zwischenprodukte hängt stark von der Konzentration an Begleitstoffen ab, wie Fasern, Zucker und sekundäre Pflanzenstoffe (Menner, M. u.a. „Fraktionierung pflanzlicher Rohstoffe zur simultanen Erzeugung von Lebensmitteln, technischen Rohstoffen und Energieträgern“, Chemie Ingenieur Technik, Band 81, Ausgabe 11, Seiten 1743 - 1756, November 2009). Zu diesen Begleitstoffen zählen auch Polyphenole wie Sinapin. Die Polyphenolsäure „Sinapinsäure“ kommt vor allem in Rapssamen vor (dort liegt der Sinapingehalt bei ca. 640 mg / 100 g Raps). Um Begleitstoffe wie Sinapin abzutrennen, werden große Verdünnungen gewählt, auch Proteine denaturiert (Temperatur, Alkohol), Zellulose wird enzymatisch abgebaut zu kurzkettigen Kohlenhydraten; diese Methoden werden gewählt, um die Stoffen besser extrahieren zu können.

[0004] Aus der WO 2015/ 181 203 A1 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Sinapinsäure und/oder einem Salz der Sinapinsäure aus einem nativen Stoffgemenge bekannt.

[0005] Vor diesem Hintergrund ist es die Aufgabe der Erfindung, ein intensiv-rot gefärbtes Wertprodukt zu gewinnen und die Gewinnung von Wertprodukten aus dem nativen Stoffgemenge weiter zu optimieren, wobei es insbesondere möglich sein soll, auf relativ einfache Weise eine intensiv rot gefärbte Wertstoffphase aus dem nativen Stoffgemenge zu gewinnen.

[0006] Die Erfindung löst diese Aufgabe durch das Bereitstellen eines Wertproduktes mit den Merkmalen des Anspruchs 21 und durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

[0007] Ein erfindungsgemäßes Wertprodukt ist hergestellt nach einem nachfolgend erläuterten erfindungsgemäßen Verfahren und umfasst ein Reaktionsprodukt, welches gebildet wird bei der Zugabe von Laccase zu einer sinapinsäurehaltigen wässrigen und/oder alkoholischen Phase. Diese alkoholische oder wässrige Phase ist erfindungsgemäß hergestellt aus Pflanzen und/oder Pflanzenteilen, vorzugsweise aus Saaten und/oder Früchten von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae), insbesondere von Rapsfrüchten oder Camelina. Die Bildung des Reaktionsproduktes erfolgt unter Anwesenheit von Sauerstoff.

[0008] Als „sinapinsäurehaltig“ werden in Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Sinapinsäurederivate verstanden, so z.B. Sinapinsäureester.

[0009] Die Dimerisierung von Sinapinsäure mit Laccase in Anwesenheit von Sauerstoff unter Bildung eines roten Farbstoffes ist an sich bekannt. Es hat sich allerdings überraschend gezeigt, dass die Rotfärbung, bei der Verwendung einer sinapinsäurehaltigen Phase, welche aus Pflanze oder Pflanzenteilen gewonnen wurde, die Färbung des Laccase-Sinapinsäure-Reaktionsproduktes deutlich intensiver ist. Dies kann ggf. auf die Anwesenheit weiterer Reaktionspartner in der alkoholisch-wässrigen Phase zurückzuführen sein, welche bei der Reaktion der beiden reinen bzw. isolierten Reaktionspartner nicht vorhanden sind.

[0010] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0011] Das Reaktionsprodukt kann vorteilhaft in einer wässrigen und/oder alkoholischen Lösung und/oder Dispersion vorliegen. Die Lösung und/oder Dispersion ist in diesem Fall das Wertprodukt.

[0012] Das Wertprodukt einen Trockensubstanzgehalt von mehr als 55 % aufweisen. Ein derart erhöhter Trockensubstanzgehalt erhöht die Stabilität der Lösung, so dass sich das Reaktionsprodukt langsamer oder gar nicht zersetzt.

[0013] Als wässrige Lösung wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ein Gemisch aus Wasser und einem organischen wasserlöslichen Lösungsmittel verstanden. Dieses organische wasserlösliche Lösungsmittel kann ein Alkohol, insbesondere ein Alkohol mit drei oder weniger Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt Ethanol, sein.

[0014] Eine alkoholische Lösung besteht demgegenüber ausschließlich aus Alkohol, insbesondere aus einem Alkohol mit drei oder weniger Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt aus Ethanol.

[0015] Die sinapinsäurehaltige wäßrige und/oder alkoholische Phase als Ausgangsstoff ist vorteilhaft aus kalt-gepressten Saaten und/oder Früchten hergestellt.

[0016] Der pH-Wert der wäßrigen und/oder alkoholischen Phase beträgt vorzugsweise pH=7 oder weniger.

[0017] Die wäßrige und/oder alkoholische Phase weist vorteilhaft einen Trockensubstanzgehalt vor der Zugabe von Laccase von weniger als 3%, vorzugsweise weniger als 1% auf.

[0018] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Gewinnung einer Wertstoffphase, insbesondere eines erfindungsgemäßen Wertproduktes aus einem nativen Stoffgemenge, umfasst die folgenden Schritte:

- Schritt A: Bereitstellen des nativen Stoffgemenges aus Saaten von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae), mit einem Anteil von harten, zerbrechbaren Schalen oder in geschälter Form, insbesondere von Rapssaaten als Stoffgemenge aus den vollständigen Saaten oder aus bereits (teil-) entölten Saaten, insbesondere als Presskuchen, der bei einem Abpressen von Öl insbesondere mit einer Presse als Rückstand der Ölgewinnung verbleibt;

- Schritt B: sofern das Stoffgemenge aus Schritt A noch nicht zerkleinert ist: Zerkleinern des Stoffgemenges, wobei ggf. die Schalen aufgebrochen werden;

- Schritt C: Dispergieren des zerkleinerten Stoffgemenges aus Schritt A) oder B) mit Wasser, wobei auf einen Teil zerkleinertes Stoffgemenge vorzugsweise bis zu maximal 8, besonders vorzugsweise bis zu maximal 6, insbesondere bis zu maximal 5 Teile Wasser zugegeben werden und wobei das Wasser und das zerkleinerte Stoffgemenge gerührt werden, so dass sich ein fließfähiger Brei bzw. eine Dispersion ergibt;

- Schritt D): Einstellen des pH-Wertes des Breis aus Schritt C) in einen alkalischen Bereich $\text{pH} > 9,5$;

- Schritt E): Zugabe eines wasserlöslichen organischen Lösemittels, vorzugsweise von Ethanol, insbesondere in mit Wasser verdünnter Form, zu dem Brei aus Schritt D) im Anschluss an das Einstellen des pH-Wertes des Breis im Schritt D); insbesondere derart, dass eine Alkoholkonzentration erreicht wird, die kleiner als 30% ist, um die Schalen vom Endosperm der Saaten/Früchte zu lösen;

- Schritt F): Abtrennen einer Feststoffphase, welche den überwiegenden Anteil der ggf. noch vorhandenen Schalen aufweist, vorzugsweise in einer Zentrifuge im Zentrifugalfeld;

- Schritt G): Verschieben des pH-Wertes der Feststoffphase befreiten Breis aus Schritt F) in den pH-Bereich von $\text{pH} = 4,5$ bis $\text{pH} = 7,2$; und

- Schritt H): Trennen des schalenfreien Breis, dessen pH-Wert in Schritt G) ins Saure verschoben worden ist, vorzugsweise in einer Zentrifuge, insbesondere in wenigstens einem Dekanter oder einem Separator, in mehrere Phasen, wobei zumindest eine dieser Phasen eine Polyphenol-Albumin-Flüssigkeitsphase ist;

- Schritt I): Zugabe von Laccase zu der Polyphenol-Albumin-Flüssigkeitsphase des Schrittes H) direkt oder nach einem Durchlaufen weiterer Zwischenschritte.

[0019] Die Polyphenol-Albumin-Flüssigkeitsphase entspricht der vorgenannten sinapinsäurehaltigen wäßrigen und/oder alkoholischen Phase, wobei das Polyphenol die Sinapinsäure oder ein Sinapinsäurederivat ist.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine besonders wirtschaftliche Gewinnung des vorgenannten Wertproduktes mit intensiver Rotfärbung dar.

[0021] Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0022] Die Polyphenol-Albumin-Flüssigkeitsphase des Schrittes I), der Laccase zugesetzt worden ist, nimmt dabei nach einer Reaktionszeit von maximal 30 min eine rote Färbung an.

[0023] Der Polyphenol-Albumin-Flüssigkeitsphase des Schrittes H) im Schritt I) wird vorteilhaft Laccase in Anwesenheit von Sauerstoff in folgender Menge zugesetzt: zumindest 0,1 g/l, vorzugsweise 0,15 bis 0,25 g/l an Laccase bezogen auf eine Enzymaktivität von 0,28 Kilounits, Dabei erfolgt die Bildung des erfindungsgemäßen Reaktionsproduktes.

[0024] Im Schritt H) kann vorteilhaft folgende Phasentrennung in einem oder zwei Schritten, vorzugsweise in einer Zentrifuge, insbesondere in einem Dekanter oder Separator erfolgen:

- ölhaltige Phase mit Triglyceringehalt;
- wässrige Phase mit Albumin und Sinapinsäuregehalt; und ggf. eine dritte Phase mit einem weiteren Wertprodukt.

[0025] Im Schritt H) kann vorteilhaft zudem folgende Phasentrennung in einem oder zwei Schritten, vorzugsweise in einer Zentrifuge, insbesondere in einem Dekanter oder Separator, in zwei Wertstoffphasen erfolgen, mit zumindest einer wässrigen Phase mit Albumingehalt und Sinapinsäuregehalt und Restölgehalt.

[0026] Als Stoffgemenge/Ausgangsmaterial kann ein „kurz zuvor hergestelltes Zwischenprodukt“ verarbeitet werden, d.h. nach der Vorstufe sind nicht mehr als 31 Tage vergangen.

[0027] Als Stoffgemenge/Ausgangsmaterial kann ein „frisches Zwischenprodukt“ verarbeitet werden, d.h. nach der Vorstufe dürfen nicht mehr als 3 Tage vergangen sein, vorzugsweise sogar nur weniger als 48 Stunden, insbesondere weniger als 24 Stunden.

[0028] Als Stoffgemenge kann in Schritt A kalt gepressten Material, insbesondere ein kalt gepresster Rapspresskuchen verwendet wird, der bei einer Temperatur kleiner als 70°C, besonders vorzugsweise sogar kleiner als 60°C, gepresst worden ist

[0029] Einer oder mehrere der Abtrennungsschritte kann oder können vorteilhaft in einem 3-Phasendekanter oder in zumindest zwei Schritten in 2-Phasendekantern erfolgen.

[0030] Einer oder mehrere der Abtrennungsschritte kann oder können vorteilhaft in einem Düsenseparator erfolgen.

[0031] Das wasserlösliche organische Lösemittel kann vorteilhaft ein linearer aliphatischer Alkohol sein.

[0032] Der Gehalt an wasserlöslichem organischen Lösemittel im wässrigen Anteil des Breis (I) nach dem Zugeben des wasserlöslichen organischen Lösemittels kann vorteilhaft weniger als 45 Vol. %, vorzugsweise weniger als 30 Vol % und besonders vorzugsweise weniger als 15 Vol %, betragen.

[0033] Die Temperatur kann vorteilhaft während sämtlicher Verfahrensschritte, wozu nicht das Pressen zur Erzeugen des Presskuchens gehört, unterhalb von 60 ° C liegen.

[0034] Die Temperatur kann vorteilhaft während sämtlicher Verfahrensschritte, wozu nicht das dem Verfahren vorangehende Pressen zur Erzeugen eines Presskuchens als Ausgangsmaterial gehört, unterhalb von 50 ° C liegen.

[0035] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und unter Bezugnahme auf die beiliegende Figur näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 Ablaufdiagramm eines Ausführungsbeispiels zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Wertproduktes.

Fig. 1 stellt schematisch einen beispielhaften Verfahrensablauf für die Gewinnung eines Wertproduktes mit intensiver Rotfärbung dar. Diese Rotfärbung bleibt auch über einen längeren Zeitraum bei Lagerung unter Raumtemperatur gut erhalten.

[0036] Die Zugabe der Laccase **130** kann vorzugsweise an einer der beiden zwei Stellen erfolgen. Die beiden Optionen sind mit gestichelten Pfeilen dargestellt.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren weist vorzugsweise folgende Schritte auf:

Schritt A:

[0038] Als Ausgangsmaterial wird natives Stoffgemenge aus Saaten (Samen) mit harten, zerbrechbaren Schalen, insbesondere aus

- Saaten/Früchten von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae), insbesondere von Rapsfrüchten oder Camelina wie z.B. Leindotter, bereitgestellt.

[0039] Das Stoffgemenge im Sinne dieser Anmeldung kann aus den vollständigen, jedoch gebrochenen Saaten bestehen. Diese können ungeschält sein oder teilweise geschält oder ganz geschält.

[0040] Alternativ kann das Stoffgemenge aber auch aus einem bereits entölten Produkt bestehen, insbesondere aus einem „Zwischenprodukt“, d.h. aus einem Presskuchen **10**, der nach einer „Vorstufe“, z.B. dem Abpressen von Öl, insbesondere mit einer Presse (z.B. einer Schneckenpresse) als Rückstand der Ölgewinnung verbleibt.

[0041] Besonders bevorzugt wird als das Ausgangsmaterial „kurz zuvor gewonnenes Zwischenprodukt“ verarbeitet, d.h. nach der Vorstufe dürfen nicht mehr als 31 Tage vergangen sein.

[0042] Die Saat kann frisch geerntet oder aber Tage, Wochen oder Monate alt sein, die Zwischenstufe (das Pressen) sollte kurz oder sogar unmittelbar vor der weiteren Verarbeitung stattfinden, damit sich nach der Ölgewinnung das Material - die Saat - nicht zu stark verändert hat.

[0043] Ganz bevorzugt wird als das Ausgangsmaterial „frisches Material“ verarbeitet, d.h. nach einer Vorstufe bzw. Vorbearbeitung (Ölgewinnen) dürfen nicht mehr als 3 Tage vergangen sein, vorzugsweise sogar nur weniger als 48 Stunden oder 24 Stunden oder 12 h oder weniger als 1 h.

[0044] Mit Material aus einem Zeitraum kurz nach der Vorstufe werden gute oder/und mit frischem Material in der Regel nochmals bessere Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute und der Reinheit der Wertprodukte erzielt.

[0045] Der Presskuchen **10** kann einen Restölgehalt aufweisen, der auch bei 20% oder mehr liegen kann. Trotz derart hoher Restölgehalte ist die Gewinnung auch einer Proteinphase mit der Erfindung auf einfache Weise realisierbar. Die Proteingewinnung ist dabei jedoch lediglich optional. Die Sinapinsäure und/oder das Sinapinsalz als mögliches Sinapinsäurederivat kann somit als einziges Wertprodukt des Stoffgemenges gewonnen werden oder als zusätzliches Wertprodukt bei einer Proteingewinnung gewonnen werden.

Schritt B:

[0046] Sofern es noch nicht zerkleinert vorliegt: Zerkleinern des Stoffgemenges aus Schritt a) zum Aufbrechen der Schalen. Sofern ein Presskuchen verwendet wird, wird dieser aufgebrochen, idealerweise unmittelbar nach dem Pressen, noch warm. Derart wird ein zerkleinertes Material - eine Art Granulat - aus dem Presskuchen erzeugt. Das zuvor durch einen Pressvorgang (teil-) entölte Stoffgemenge wird in der Regel nur zerkleinert, beispielsweise zerbröselt bzw. granuliert oder es werden jedenfalls die Schalen aufgebrochen.

Schritt C:

[0047] Das bereitgestellte und zerkleinerte Stoffgemenge aus Schritt A) oder B) wird durch Mischen **20** mit Wasser **40** und/oder einer wässrigen Lösung (z.B. einer Salzlösung) dispergiert. Auf einen Teil „zerkleinertes Produkt“ werden vorzugsweise bis zu maximal 8, vorzugsweise bis zu maximal 5 Teile (Gewichtsanteile) Wasser zugegeben. Sodann werden Wasser und zerkleinertes Produkt gerührt, so dass sich ein fließfähiger Brei bzw. eine Dispersion ergibt. Das Rühren erfolgt vorzugsweise für mehr als 30 min, insbesondere für mehr als 1 h.

Schritt D)

[0048] Als nächstes erfolgt ein Einstellen des pH-Wertes des Breis (I) aus Schritt c) in einen alkalischen Bereich; Vorzugsweise wird der pH-Wert des Breis bzw. der Dispersion mit Lauge **50** auf pH 10 bis 11 eingestellt. Dabei wird (vorsichtig) das Rühren fortgesetzt. Die Verrührzeit beträgt vorzugsweise mehr als 30 min, vorzugsweise liegt sie bei 1 h oder darüber.

Schritt E)

[0049] In diesem weiteren Schritt erfolgt ein Zugabe mindestens eines wasserlöslichen organischen Lösemittels, vorzugsweise von Alkohol **30**, insbesondere in mit Wasser verdünnter Form im Anschluss an das Einstellen des pH-Wertes des Breis im Schritt D. Vorzugsweise wird die Dispersion, deren pH-Wert in den alka-

lischen Bereich eingestellt worden ist, mit dem Alkohol Ethanol bzw. EtOH (vorzugsweise 30-60 Vol.%) auf eine Alkoholkonzentration von 20-15 Vol.% oder weniger, insbesondere 12% EtOH Konzentration gebracht. Entsprechend der Wassermenge des verwendeten Alkohols kann die Wassermenge in Schritt C um das im Alkohol, insbesondere im 30-60%igen EtOH enthaltene Wasser, reduziert werden. Damit lösen sich die Schalen vom Endosperm (Kotyledon) mit dem Restöl und können abgetrennt werden, insbesondere zentrifugal.

[0050] Als weniger bevorzugte Alternative gegenüber Ethanol können auch andere Alkohole, so z.B. Isopropanol, verwandt werden.

[0051] Die Schritte C-E können gemeinsam, beispielsweise zeitgleich, erfolgen. So ist es z.B. möglich eine wässrige stark verdünnte Ethanollösung mit Lauge auf einen entsprechend basischen pH-Wert einzustellen und diese Lösung dem zerkleinerten Stoffgemenge zuzugeben.

Schritt F)

[0052] Im Schritt F) erfolgt daher bei einem ersten Separieren **60** ein Abtrennen einer Feststoffphase, welche den überwiegenden Anteil, vorzugsweise mehr als 80 Gew.%, der Schalen **70** umfasst, vorzugsweise in einer Zentrifuge im Zentrifugalfeld aus dem Brei bzw. es erfolgt ein Klären des Breis von Schalen-Feststoffanteilen insbesondere in einem Dekanter.

[0053] Bei diesem Schritt werden mit einem Dekanter mit einem Zulauf die Schalen von dem Restbrei getrennt.

[0054] Die leichtere Phase einer zentrifugalen Phasentrennung wird nachfolgend auch gelegentlich als Oberlauf bezeichnet und die Feststoffphase als schwere Phase. Eine Mittelphase läge entsprechend bzgl. ihrer Dichte dazwischen.

Schritt G)

[0055] Der jedenfalls weitestgehend schalenfreie Brei aus Schritt F) wird nunmehr weiterverarbeitet. Vorzugsweise erfolgt dabei eine Ausfällung des gelösten - Proteinanteiles aus dem schalenfreien Brei, der zusammen mit dem un- oder angelösten Protein-Teil eine Fraktion bildet, den Quark. Der pH-Wert wird dabei wieder weiter in den sauren Bereich verschoben, insbesondere in den pH-Bereich von pH = 4,5 bis pH = 7. Hierzu kann Salzsäure **80**, vorzugsweise in verdünnter Form, zugegeben werden.

Schritt H)

[0056] Sodann wird der schalenfreie Brei, dessen pH-Wert wieder ins Saure verschoben worden ist, durch ein zweites Separieren **90** - vorzugsweise in einer Zentrifuge, insbesondere in wenigstens einem Dekanter oder in einem Separator - in einem oder zwei Schritten in Wertstoffphasen getrennt, von denen eine Phase eine Proteinkonzentratphase ist und eine dieser Phasen eine sinapinsäurehaltige Flüssigkeitsphase ist; Besonders bevorzugt erfolgt eine Trennung in folgende zwei oder drei Phasen:

- ölhaltige Phase **190** welche als optionale separate Phase mit gestrichelten Pfeilen dargestellt ist
- wässrige Phase (Sinapinsäurehaltig) **110**
- Proteinkonzentratphase (nachfolgenden auch „Proteinquark“ genannt) **100** oder
- wässrige sinapinsäurehaltige Phase mit Restölgehalt **110**; und
- Proteinkonzentratphase (Proteinquark) **100**;

[0057] In der wässrigen Phase können weitere gelöste Pflanzenbestandteile vorhanden sein. Dabei handelt es sich unter anderem um eines oder mehrere Albumine und/oder Polyphenole und/oder weitere in den o.g. Pflanzen enthaltene pflanzliche Bestandteile, welche nicht unter den o.g. Bedingungen als Feststoffe abgetrennt wurden.

[0058] Die Zwei-Phasentrennung wird dann ausgeführt, wenn das Rohmaterial relativ stark entölt ist und/oder im Feststoff gebunden vorliegt oder wenn kein intensiver Scherungseinfluss ausgeführt worden ist. Die Zugabe von Wasser oder Alkohol oder Lauge oder dgl. kann auch in Teilschritten erfolgen. Das Öl als leichtere Phase enthält Triglyceride und ist einer der gewinnbaren Wertstoffe.

[0059] Schritt I): Zugabe von Laccase **130** zu dem schalenfreien Brei zur sinapinsäurehaltigen Flüssigkeitsphase des Schrittes H) mit oder ohne Restölgehalt direkt oder nach einem Durchlaufen weiterer Zwischenschritte. Die sinapinsäurehaltige Flüssigkeitsphase **110** des Schrittes I), der Laccase **130** zugesetzt worden ist, nimmt nach einer Reaktionszeit von vorzugsweise weniger als 30 min eine rote Färbung an.

[0060] Nachfolgend wird zumeist von der Sinapinsäure und sinapinsäurehaltigen Phasen und Stoffgemengen gesprochen. Es versteht sich allerdings, dass je nach pH-Wert die Sinapinsäure auch als Sinapinsäurederivat z.B. verestert mit Cholin vorliegen kann. Die Sinapinsäure kann somit auch als Sinapinsäurederivat in der jeweiligen Phase vorliegen. Diese Verbindungen werden ebenfalls durch die Begriffe „Sinapinsäure“ oder „sinapinsäurehaltig“ erfasst.

[0061] Vorzugsweise liegt die Temperatur während sämtlicher Verfahrensschritte unter 60°C, insbesondere unter 50°C, vorzugsweise, zwischen 40 °C und 50°C, wodurch sich besonders wertvolle Produkte gewinnen lassen.

[0062] Die Denaturierung der Proteine ist ein temperatur- und zeitabhängiger Prozess. Hinzu kommt die Bedingung im alkoholischen Milieu. Die Proteindenaturierung geht umso schneller, je höher die Temperatur ist. In wässriger Umgebung ist aber auch bei Wärmeinwirkungen von 45-50 °C keine irreversible Proteindenaturierung zu erwarten. Das ändert sich aber mit der Alkoholkonzentration. Schon bei Umgebungstemperatur ist bei hochkonzentriertem Alkohol eine Proteinausfällung zu beobachten.

[0063] Je geringer nun die Alkoholkonzentration ist, umso höher muss die Temperatur sein, um die Proteine zu denaturieren. Oder umgekehrt: je wässriger die Alkoholkonzentration ist, umso höher darf die Arbeitstemperatur sein, ohne dass die Proteine irreversibel geschädigt werden.

[0064] Man wird also (für reines Wasser) eine möglichst hohe, d.h. möglichst an 60°C heranreichende Temperatur wählen, um möglichst viele Stoffe in Lösung zu bringen, wie Proteine, Lecithine, Glycolipide etc.. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Temperatur entsprechend den Prozessparametern Zeit und Alkoholkonzentration (ggf. Druck) hinreichend niedrig bleibt.

[0065] Die gefällten Proteine aus Schritt H) liegen als Proteinquark vor (schwere Phase). Sie bilden einen weiteren der gewinnbaren Wertstoffe. Diese Phase kann gut zu Pulver getrocknet werden.

[0066] Nach dem Schritt I) wird nach dem Verstreichen einer genügenden Reaktionszeit ein auch optisch ansprechendes und daher gut weiter verwertbares Fluid roter Färbung gewonnen. Das Fluid weist eine Färbung auf, die der Farbe der Frucht „rote Beete“ ähnelt. Als RAL-Farbe werden normierte Farben bezeichnet (RAL GmbH, Tochter des RAL-Institutes). Jeder Farbe ist eine vierstellige Farbnummer zugeordnet. Theoretisch kann für das Verfahren jeder Presskuchen verwendet werden.

[0067] Die vorteilhafte Temperaturangabe zu den Verfahrensschritten A bis H bezieht sich nicht auf die Press-temperatur beim Erzeugen des Presskuchens bei der Ölherzeugung. Je höher die Temperatur bei den vorangegangenen Prozessschritten war, umso brauner wird die Proteinphase bzw. Quarkfraktion. Dies liegt einerseits an der Maillard-Reaktion von Zuckern mit Proteinen, andererseits an der Phenoloxidation. Gegenüber der DE 10 2011 050 905 A1 wird insbesondere durch die Verwendung optimiert ausgewählten Ausgangsmaterials (vorzugsweise kalt gepresster Raps-Presskuchen, vorzugsweise sehr frisch) ein besonders ansprechendes, besonders gut weiterverwertbares Produkt gewonnen.

[0068] Besonders vorteilhaft ist die Verwendung kalt gepressten Materials (insbesondere eines kalt gepressten Rapspresskuchens (Temperatur beim Pressen vorteilhaft kleiner als 70°C, besonders vorzugsweise sogar kleiner als 60°C) als Ausgangsmaterial bzw. als das bereitgestellte Stoffgemenge. Warm gepresstes Material wird beim Pressen deutlich höheren Temperaturen (bis über 100° C) ausgesetzt. Durch die Verwendung kalt gepressten Materials als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Proteinphase bzw. „Protein- bzw. Quarkphase“ mit deutlich besseren Eigenschaften (insbesondere hinsichtlich der Farbe deutlich heller und daher besser verarbeitbar) und mit deutlich besserer Ausbeute gewonnen werden als bei der Verwendung warm bzw. heiß gepressten Ausgangsmaterials. Dies wurde im Stand der Technik bisher nicht erkannt. Denn gängige Rapspressverfahren zielen auf eine hohe Ölausbeute, weshalb beim Pressen gern höhere Temperaturen verwendet werden. Als Nebeneffekt ist festzustellen, dass Sinapin (ein Polyphenol) abgebaut wird, was an sich vorteilhaft für die Proteinfraction wäre. Beim erfindungsgemäßen Verfahren stellt der originale, also nicht reduzierte, Sinapingehalt im kalt gepressten Kuchen aber dennoch kein Problem für das

Endprodukt dar, da die polyphenolischen Verbindungen im Wesentlichen nicht in der Quarkphase zu finden sind, da sie in die Wasserphase übergehen.

[0069] In der Flüssigkeitsphase bzw. „Wasserphase“ des Schrittes H) sind noch wertvolle Inhaltsstoffe enthalten, insbesondere ist sie relativ stark albuminhaltig und/oder sinapinsäurehaltig. Auch ist die Flüssigphase mit Sinapin, Sinapinsäure und/oder Sinapinsäurederivate angereichert, Sinnvoll und vorteilhaft ist insofern die erfindungsgemäße Gewinnung eines rot gefärbten Fluids.

[0070] Im Anschluss an Schritt I) kann in einem Schritt K) eine Entgasung **120** zur teilweisen Entfernung von Wasser und/oder Ethanol, vorzugsweise auf temperaturschonende Weise, erfolgen. Dies kann vorteilhaft durch Vakuum oder Unterdruck erfolgen. Dies ist besonders vorteilhaft je höher der Ethanolgehalt in der wässrigen Phase ist.

[0071] Schließlich kann in Schritt L) eine optionale Abtrennung einer Restproteinphase **150** durch eine dritte Separation **140** erfolgen. In der Restproteinphase **150** sind insbesondere Albumine und/oder Napine enthalten, welche als Feststoffe durch einen Separator, insbesondere durch einen Dekanter abtrennbar sind. Dies kann ggf. unter Zugabe von Additiven, wie z.B. Enzymen; Komplexbildnern und/oder Fällungsmitteln, wie z.B. Ammoniumsulfat

[0072] Die Laccasezugabe gemäß Schritt I) kann sowohl vor als auch nach den optionalen Schritten K und/oder L zugegeben werden. Die Reaktion der Sinapinsäure und/oder des Sinapinsäurederivats mit der Laccase erfolgt in Schritt I) besonders bevorzugt in Anwesenheit mit Sauerstoff erfolgen. Bevorzugt kann zusätzlich Sauerstoff, beispielsweise durch Umluftbetrieb, während der Reaktion eingeleitet werden.

[0073] An der Reaktion ist Sinapinsäure bzw. ein Sinapinsäurederivat und Laccase beteiligt. Es kann jedoch auch noch eine oder mehrere weitere Substanzen beteiligt sein, welche gelöst in der wässrig-alkoholischen Phase während der vorhergehenden Schritte A-H, und vorzugsweise auch in den optionalen Schritten K und L mitgeführt werden.

[0074] Das hergestellte Reaktionsprodukt aus Sinapinsäure, Laccase und ggf. weiteren Reaktionsprodukten ist mit einem Trockensubstanzgehalt von 3-8% in der wäßrigalkoholischen Lösung **160** enthalten.

[0075] Es wurde überraschend gefunden, dass die Rotfärbung bei der Zugabe von Laccase zu einer sinapinsäurehaltigen Phase, welche bei der Verarbeitung von Pflanzen, insbesondere von Brassicaceae, anfällt, deutlich intensiver ausfällt als die Rotfärbung welche bei der Reaktion von isolierter bzw. reiner Sinapinsäure mit Laccase, wie sie z.B. im Artikel „Transformation of 3,5-Dimethoxy 4-hydroxy Cinnamic Acid by Polyphenol Oxidase from Fungus Trametes versicolor“ (Lacki and Duvnjak, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 57, No. 6, p.694-703) beschrieben wurden.

[0076] In einem weiteren Schritt M erfolgt schließlich eine Stabilisierung des Reaktionsproduktes mit der intensiven Rotfärbung. Dies erfolgt durch Aufkonzentrierung des Reaktionsproduktes durch Entfernen von Wasser und Alkohol **170**, z.B. durch Entgasen bei Unterdruck oder Vakuum. Die Aufkonzentrierung kann entweder bereits im Schritt **120** vor dem Abtrennen der Albumine erfolgen oder erst im Schritt **170** oder aber durch ein erstes Aufkonzentrieren in Schritt **120** und ein zweitens Aufkonzentrieren im Schritt **170**. Es bildet sich ein roter Sirup als Wertprodukt **180** mit einem Trockensubstanzgehalt von zumindest 20 Prozent, vorzugsweise 30-35 Prozent. Ein Teil des Sirups ist dabei allerdings vorzugsweise noch Wasser und/oder Ethanol. Weiterhin kann das Wertprodukt, also der Sirup Restmengen an Sinapinsäure enthalten, welche jedoch unter 500 ppm, vorzugsweise unter 400 ppm liegen. Damit ist das Wertprodukt direkt in der Lebensmittelindustrie, z.B. als Farbstoff zum Einfärben von Lebensmitteln, verwendbar.

[0077] Der Großteil der Sinapinsäure ist dabei vorzugsweise zum Reaktionsprodukt bei Laccasezugabe umgesetzt. So sind weniger Mol% Sinapinsäure als Reaktionsprodukt im Sirup enthalten. Besonders bevorzugt kann der Stoffmengenanteil an Sinapinsäure gegenüber dem Reaktionsprodukt bei weniger als 50 % betragen. Das heißt, dass bevorzugt zwei Drittel der Sinapinsäure umgesetzt wurden.

[0078] Je nach Konzentrationsbereich und pH-Wert kann es zu einer Stabilisierung, einem langsamen oder einem schnellen Zersetzen des Farbstoffes bzw. des Reaktionsproduktes kommen. Daher kommen verschiedene Anwendungen für das rote Reaktionsprodukt in Betracht.

[0079] Eine Lösung mit einer Konzentration des Reaktionsproduktes von mehr als 20 % kann sowohl bei normaler Umgebungstemperatur von 20-35°C oder auch kühl gelagert werden.

[0080] Die Zersetzung des Reaktionsproduktes ist u.a. pH-wertabhängig. So ist es z.B. denkbar, das Reaktionsprodukt als Farbindikator zur Anzeige einer Kühlkette in der Lebensmittelindustrie einzusetzen, wobei es bei Unterbrechung der Kühlkette zur Zersetzung des Reaktionsproduktes kommt, was mit einer Umfärbung des Indikators von intensiv-rot zu braun einhergeht.

[0081] Das Reaktionsprodukt kann zudem auch als stabile Lebensmittelfarbe, z.B. zur Färbung von Speiseeis, eingesetzt werden.

[0082] Eine besonders vorteilhafte Verfahrensvariante sei anhand des folgenden Beispiels erläutert.

Schritt A) Das bereitgestellte Ausgangsmaterial ist bei diesem Beispiel gepresster Rapskuchen, idealerweise schonend und kalt gepresst, mit typischen Restölgehalten von 20%; auch höher stellt kein Problem dar.

Schritt B) Der Kuchen wird aufgebrochen, idealerweise unmittelbar nach dem Pressen, noch warm.

Schritt C) Das Kuchengranulat wird mit Wasser dispergiert (1 Teil Kuchen und max. 6 Teile Wasser) und ist vorsichtig zu Rühren (1 h).

Schritt D) Diese Dispersion ist mit Lauge auf pH 10 bis 11 einzustellen und vorsichtig zu Rühren, üblicherweise 1 h.

Schritt E) Die Dispersion aus D ist mit EtOH (vorzugsweise 30-60%ig - bezogen auf Volumenprozent) auf 12 Vol. % EtOH Konzentration zu bringen, somit wird die Wassermenge in Punkt C um das in diesem 30-60%igen EtOH enthaltene Wasser reduziert.

Schritt F) Damit lösen sich die Schalen vom Endosperm (Kotyledon) mit dem Restöl und können zentrifugal abgetrennt werden. Es entstehen ein Oberlauf und eine Schalenfraktion.

Schritt G) Ausfällung vom Protein durch Ansäuern auf vorzugsweise pH = 4,5 bis 7,2 aus dem Oberlauf (Oberlauf: Leichte Phase der Separation aus Schritt F) mit einem pH-Wert von vorzugsweise 9,7 bis 10,5) zur Trennung: Öl - Wässrige sinapinsäurehaltige Phase - Proteinkonzentratphase (Proteinquark) oder Trennung in sinapinsäurehaltige Öl/Wasserphase und Proteinkonzentratphase; Unterstützt werden kann dieser Schritt durch einer intensive Scherung, um die Ölfreisetzung zu erleichtern.

Schritt H) Abtrennung der gefällten Proteine als Quark (schwere Phase (in der Regel Feststoffphase bzw. hier Quarkphase)) und ggf. Triglyceride (als leichtes Öl) aus dem Oberlauf (leichte Phase bzw. alkoholisch-wässrige Phase), insbesondere zentrifugal.

Schritt K) Entgasen der leichten alkoholisch-wässrigen Phase

Schritt L) optionale Abtrennung einer Proteinrestphase aus der sinapinsäurehaltigen alkoholisch-wässrigen Phase

Schritt I) Zugabe von Laccase zu der sinapinsäurehaltigen alkoholisch-wässrigen Phase nach dem Schritte H), K) und/oder L) mit oder ohne Restölgehalt und Abwarten einer Reaktionszeit, bis sich eine rote Färbung einstellt. Schritt M) Stabilisierung der alkoholisch-wässrigen Phase durch Entfernung von Alkohol oder Wasser unter Einstellung eines TS-Gehalts von größer als 20%, vorzugsweise zwischen 30-35%.

[0083] Die Separation soll anhand einiger Beispiele zur besseren Veranschaulichung nachfolgend erläutert werden.

Beispiel:

[0084] B1) Ein kalt gepresster proteinhaltiger Kuchen, welcher bis zum Schritt F verarbeitet wird, weist nach seiner Verarbeitung folgende Phasen auf: 17% schwere Phase als Schalenanteil vom Zulauf mit 20 % der Kuchen-Proteine und 83% Oberlauf als Protein-Polyphenol-Öl-Phosphatid-Phase mit 80 % der Kuchenproteine.

[0085] B2) Ein warm gepresster Kuchen, welcher bis zum Schritt F verarbeitet wird, weist nach seiner Verarbeitung folgende Phasen auf: 26% Schwere Phase als Schalenanteil vom Zulauf mit 30 % der Kuchen-Proteine und 74% Oberlauf als Protein-Polyphenol-Öl-Phosphatid-Phase mit 70 % der Kuchenproteine.

[0086] B3) Ein heiß gepresster Kuchen, welcher in Schritt F verarbeitet wird, weist nach seiner Verarbeitung folgende Phasen auf: 30% Schwere Phase als Schalenanteil vom Zulauf mit 50 % der Kuchen-Proteine und 70% Oberlauf als Protein-Polyphenol-Öl-Phosphatid-Phase mit 50 % der Kuchenproteine.

Zu Schritt G) - Proteinfällung

[0087] Aus dem Oberlauf (Oberlauf = leichte Phase) der Separation im vorangegangenen Schritt werden die Proteine durch pH-Verschiebung auf den Bereich von 4,5 bis ca. 7 ausgefällt. Die wasserunlöslichen Proteine, welche jedoch in wässriger Lösung quellbar sind, bilden zusammen mit den ausgefallenen Globulinen die Proteinfraction des „Proteinquarks“. Die Flüssigkeit in dieser Fraktion hat dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit der Mittelphase (Oberlauf ohne Triglyceride). Da aber die Quarkphase nur 10-30 Gew.% des Zulaufes ausmacht, (mit einem relativ hohem Anteil an Trockenmasse, 15-25 Gew.% Trockensubstanz), sind in der Quarkphase mengenmäßig auch wesentlich weniger Polyphenole zu finden als in der Mittelphase, wenngleich die Konzentration der Polyphenole bezogen auf das Wasser dieselbe ist.

[0088] Damit ist eine Proteinphase aus wasserunlöslichen jedoch gequollenen Proteinen mit Globulinen verfügbar, die mit Polyphenolen abgereichert ist. Diese Kombination aus alkalisch-ethanolischem Milieu in den Schritten A-F gefolgt von einem saueralkoholischen Milieu zur Proteinfällung stellen sehr gute Bedingungen für eine Polyphenol-Extraktion dar. Überraschenderweise hat sich für Raps (Sinapin und Derivate) hier die Beobachtung für andere Polyphenole (Tyrosol und Derivate u.a.) aus anderen Bereichen wie der Verarbeitung von Oliven bestätigt, obwohl deutlich mehr reaktionsaktive Stoffe wie Proteine und Zucker in der Suspension enthalten sind.

[0089] Damit werden Verdünnungen wie in der Literatur beschrieben hinfällig, um auf gleichwertige Polyphenol Extraktionsraten des Wässrigen zu kommen (so etwa wiederum Kroll et al, „Rapssamenproteine - Struktur, Eigenschaften, Gewinnung und Modifizierung“, Deutsche Lebensmittel-Rundschau, Heft 3, 2007, S. 109.

[0090] Da das reine Triglycerid aus der Flüssigkeit als leichte Phase verdrängt wird, kann der Restölgehalt im Protein-Endprodukt auf unter 15 Gew.%, auch unter 13 Gew.% bezogen auf Trockensubstanz gesenkt werden.

[0091] Da die Temperaturen während des gesamten Prozesses ≤ 50 °C betragen, kann auch von einem nativen Endprodukt gesprochen werden.

[0092] Vorteilhaft ist ein Scheren des weiter zu verarbeitenden Breis vor der Phasentrennung des Schrittes H (vor der Ölabtrennung) und nach Schritt F) oder G) des Anspruchs 1 zur Verbesserung der Verdrängungsextraktion. Dieses Scheren kann mit einer Schervorrichtung, wie z.B. einem Homogenisator oder einem Intensivmischer durchgeführt werden, um derart noch mehr Öl zu gewinnen.

[0093] Das Scheren mit einer Schervorrichtung kann im kontinuierlichen Prozess durchgeführt werden. Insgesamt wird vorzugsweise ein kontinuierlicher Prozess realisiert.

[0094] In weiteren Versuchen hat sich gezeigt, dass bei einer Vorbehandlung der Schritte C), D) und E) die Sinapinsäure in der „Wasserphase“ angereichert wird. Dies ist für das vorliegende Verfahren vorteilhaft. So hat die Wahl des Ausgangsmaterials einen Einfluss auf die Menge der zur Reaktion bereitstehenden Sinapinsäure.

[0095] Hierzu sei auf die Diagramme der beiliegenden **Fig. 1a** und **b** hingewiesen. Bei den einzelnen Versuchen wurden unterschiedliche Ansätze aus verschiedenem Rohmaterial bzw. Ausgangsmaterial plus Wasser gewählt, wobei die Proben zwar verschiedene Mengen hatten, dies wurde aber normiert bzw. geeignet umgerechnet.

[0096] Die beiden Diagramme zeigen, dass der Polyphenolgehalt in der wässrigen Phase auf mehr als das 4-fache ansteigen kann, wenn als Ausgangsmaterial „kalt gepresster Rapspresskuchen“ anstelle von „heißgepresstem Rapspresskuchen“ genutzt wird. Die Verwendung des frischen Materials ist auch insoweit vorteilhaft. Denn genauso wie der Polyphenolanteil in der Wasserphase angereichert wird, wird er in der Proteinquarkphase abgereichert. So wird bei einem heiß gepressten Kuchen der Anteil von 9,4 % Polyphenolen (Trockensubstanz „TS“ im Rohmaterial) auf 5,6 Gew.% TS im Proteinquark oder Quarkpulver abgereichert bzw. beim kalt gepressten Kuchen von 18,6 Gew.% TS auf 10,1 Gew.% TS im Quarkpulver. Somit ist diese Konzentration der Polyphenole bezogen auf die Trockenmasse im Feststoff nur noch etwa halb so groß wie im Ausgangsmaterial.

[0097] Damit ist eine Proteinphase aus wasserunlöslichen jedoch gequollenen Proteinen mit Globulinen verfügbar, die in Hinsicht auf den Polyphenolgehalt abgereichert worden ist. Es verbleiben in der Wasserphase ca. 55 Gew. % der Polyphenole in folgenden Konzentrationen:

| Kuchenart | Verdünnung beim Verfahren Anteil Wasser bezogen auf 1 Anteil Kuchen | PP in der Wasserphase (mg) | PP in der Wasserphase normiert auf eine Verdünnung 1 Teil Saat + 6 Teile Fluid |
|-----------|---|----------------------------|--|
| Kalt | 4,5 | 3976 | 2982 |
| Warm | 4,2 | 3183 | 2228 |
| Heiß | 6,0 | 1053 | 1058 |

[0098] Folgende Einflussfaktoren sollten bei der Verarbeitung beachtet werden: Beim Heißpressen werden Polyphenole (PP) abgebaut. Es ist gemessen worden, dass der PP-Gehalt bei klargepresster Saat bei 18 mg/g lag, bei heiß gepresster Saat jedoch bei 8,8 mg/g. Aus der Literatur sind ähnliche Werte bekannt (6,2 mg/g bei Jeroch et al. 1999). Neben der Reduzierung der Polyphenole im Rohmaterial geht ein Entestern des Sinapins zu Sinapinsäure vorstatten.

[0099] Durch das Kaltpressen sind nach dem o.g. Verfahren die Polyphenole mengenmäßig am Stärksten bei der Kaltpressung in die Wasserphase bzw. präziser „Polyphenol-Albumin-Phase“ des Schrittes H) überführt. Sie liegen infolge der alkalischen Vorbehandlung (+Temperatur und EtOH) im Wesentlichen als Sinapinsäure oder Salze der Sinapinsäure vor und nicht mehr als Sinapin und noch nicht als Canolol.

[0100] Nunmehr ist es vorteilhaft, der Polyphenol-Albumin-Phase“ des Schrittes H ein Enzym, insbesondere Laccase, zuzugeben. Als besonders vorteilhaft hat sich das Enzym „Laccase C“ der ABA Spezialsysteme GmbH, Wolfenbüttel, Deutschland, erwiesen. Dieses Enzym wird vorzugsweise in zumindest 0,1 g/l, vorzugsweise 0,15 bis 0,25 g/l an Laccase bezogen auf eine Enzymaktivität von 0,28 Kilounits .

[0101] Bevorzugt umfasst zumindest 30 Gew. %, vorzugsweise über 50 Gew.%, der Trockensubstanz des Wertproduktes das Reaktionsprodukt aus Laccase und der vorgenannten natürlich gewonnenen Sinapinsäure.

[0102] Als besonders geeignet hat sich dabei zur Verarbeitung geschälter, einfach oder zweifach entölter Rapspresskuchen erwiesen. Bei einem kaltgepresstem Rapspresskuchen ist die Summe aus dem Sinapingehalt und dem Sinapinsäuregehalt größer beim warmgepressten Rapspresskuchen. Vorteilhaft ist zudem, wenn der Anteil an Sinapinsäure in dem Sinapin- Sinapinsäuregemisch möglichst groß ist.

[0103] Es ist vorteilhaft, die Bedingungen der Schritte C) bis F) so zu wählen, dass möglichst viel Sinapinsäure entsteht. Hierzu ist es vorteilhaft, wenn der pH-Wert in Schritt D) größer als 10 ist, wenn die Verweilzeit t mindestens 30 min oder mehr beträgt und wenn die Temperatur bei mindestens $T = 20^{\circ} \text{C}$ liegt. Auch bei den Schritten E) bis H) beträgt die Temperatur vorteilhaft mindestens 20°C .

[0104] Die Abspaltung einer Cholingruppe aus dem Sinapin zu Sinapinsäure gelingt im alkalischen Milieu und bei leicht erhöhten Temperaturen besser.

[0105] Aus dem Oberlauf des Schrittes H), der Polyphenol-Albuminphase mit einem Sinapin-/Sinapinsäureanteil, einem braunen Fluid mit zumindest beispielsweise ca. 8% TS, davon 2% Protein (85% dessen wiederum wasserlösliches Napin) und ca. 6-7 % Zucker und etwas ölhaltigen Substanzen wird ein rotes Fluid gewonnen.

[0106] Danach wird dem Oberlauf (vorzugsweise bei Raumtemperatur) das Enzym Laccase in der Menge von 0,1g von einer Lösung mit 10.000 Units (Menge 1 g) also in etwa 1.000 Units zugegeben. Sodann erfolgt eine Belüftung für wenigstens 30 min, vorzugsweise ca. 1 Stunde. Bereits 1 + 1 (1kUnit) bewirken ein Ergebnis. Nachdem eine genügende Reaktionszeit T verstrichen ist, wird der Oberlauf, dem Laccase zugegeben worden ist, rot. Es entsteht ein rotes Fluid, das eine Färbung nach Art der Farben RAL 3004, 3005 und/oder 3006 aufweist. Die entstehende Farbe ähnelt der Farbe der Frucht „rote Beete“. Das entstehende Fluid ist vielfach verwendbar, so als Lebensmittelzusatz zum Färben nach Art einer Farbe des Typs „rote Beete.“

[0107] Das Wertprodukt kann ein Wertprodukt sein, welches zusätzlich zum Reaktionsprodukt noch Restprotein (Albumin/Napin) aufweist oder es kann ein Wertprodukt sein, welches durch eine zusätzliche Separation **140** von diesem Restprotein weitestgehend befreit ist.

Bezugszeichenliste

| | |
|------------|--------------------------------------|
| 10 | Rapspresskuchen |
| 20 | Mischen |
| 30 | Ethanol |
| 40 | Wasser |
| 50 | Lauge |
| 60 | Separation |
| 70 | Schalen |
| 80 | Salzsäure-Lösung |
| 90 | Separation |
| 100 | Proteinquark |
| 110 | Sinapinsäurehaltige Phase |
| 120 | H ₂ O + EtOH - Entfernung |
| 130 | Laccase |
| 140 | Separation |
| 150 | Restprotein |
| 160 | Lösung und/oder Dispersion |
| 170 | H ₂ O + EtOH - Entfernung |
| 180 | Wertprodukt (mehr als 30 % TS) |

Patentansprüche

- Verfahren zur Gewinnung eines Wertproduktes aus einem nativen Stoffgemenge, mit folgenden Schritten:
 - Schritt A: Bereitstellen des nativen Stoffgemenges aus Saaten von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae), mit einem Anteil von harten, zerbrechbaren Schalen oder in geschälter Form, insbesondere von Rapssaaten als Stoffgemenge aus den vollständigen Saaten oder aus bereits (teil-) entölten Saaten, insbesondere als Presskuchen, der bei einem Abpressen von Öl insbesondere mit einer Presse als Rückstand der Ölgewinnung verbleibt;
 - Schritt B: sofern das Stoffgemenge aus Schritt A noch nicht zerkleinert ist: Zerkleinern des Stoffgemenges
 - Schritt C: Dispergieren und/oder Mischen (20) des zerkleinerten Stoffgemenges aus Schritt A) oder B) mit Wasser (40), wobei das Wasser (40) und das zerkleinerte Stoffgemenge gerührt werden, so dass sich ein fließfähiger Brei bzw. eine Dispersion ergibt;
 - Schritt D: Einstellen des pH-Wertes des Breis aus Schritt C) in einen alkalischen Bereich pH > 9, 5;
 - Schritt E: Zugabe eines wasserlöslichen organischen Lösemittels, vorzugsweise von Ethanol (30) zu dem Brei aus Schritt D) im Anschluss an das Einstellen des pH-Wertes des Breis im Schritt D;
 - Schritt F: Abtrennen einer Feststoffphase (60), welche den überwiegenden Anteil der ggf. noch vorhandenen Schalen (70) aufweist;
 - Schritt G: Verschieben des pH-Wertes des Feststoffphase befreiten Breis aus Schritt F) in den pH-Bereich von pH = 4,5 bis pH = 7,2; und
 - Schritt H: Trennen des schalenfreien Breis (90), dessen pH-Wert in Schritt G) ins Saure verschoben worden ist, in mehrere Phasen, wobei zumindest eine dieser Phasen eine sinapinsäurehaltige Phase (110) ist;
 - Schritt I): Zugabe von Laccase (130) zu der sinapinsäurehaltigen Phase (110) des Schrittes H) direkt oder nach einem Durchlaufen weiterer Zwischenschritte.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die sinapinsäurehaltige Phase (110) des Schrittes I) eine Flüssigphase ist, der Laccase zugesetzt worden wird und die nach einer Reaktionszeit von maximal 30 min eine rote Färbung annimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der sinapinsäurehaltigen Phase (110) des Schrittes H) im Schritt I) Laccase in Anwesenheit von Sauerstoff in folgender Menge zugesetzt wird: zumindest 0,1 g/l, vorzugsweise 0,15 bis 0,25 g/l an Laccase (130) bezogen auf eine Enzymaktivität von 0,28 Kilounits, unter Bildung des Reaktionsproduktes gemäß Anspruch 1.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Schritt H) folgende Phasentrennung in einem oder zwei Schritten, vorzugsweise in einer Zentrifuge, insbesondere in einem Dekanter oder Separator, vorgenommen wird:
 - ölhaltige Phase (190) mit Triglyceringehalt;
 - wässrige Phase (110) mit Albumin und Sinapinsäuregehalt; und ggf. eine dritte Phase (100) mit einem weiteren Wertprodukt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt B wobei die Schalen aufgebrochen werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei der Wassergabe in Schritt C auf einen Teil zerkleinertes Stoffgemenge bis zu maximal 8, vorzugsweise bis zu maximal 6, insbesondere bis zu maximal 5 Teile Wasser zugegeben werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zugabe von Ethanol in Schritt E) in einer mit Wasser verdünnten Form erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zugabe von Ethanol in Schritt E) derart erfolgt, dass eine Alkoholkonzentration erreicht wird, die kleiner als 30% ist, um die Schalen vom Endosperm der Saaten/Früchte zu lösen;
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abtrennen in Schritt F) in einer Zentrifuge im Zentrifugalfeld erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trennen in Schritt H) in einer Zentrifuge, vorzugsweise in wenigstens einem Dekanter oder einem Separator, erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Schritt H) folgende Phasentrennung in einem oder zwei Schritten, vorzugsweise in einer Zentrifuge, insbesondere in einem Dekanter oder Separator, in zwei Wertstoffphasen vorgenommen wird, mit zumindest einer wässrigen Phase (110) mit Albumingehalt und Sinapinsäuregehalt und Restölgehalt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Stoffgemenge/Ausgangsmaterial (10) als „kurz zuvor hergestelltes Zwischenprodukt“ verarbeitet wird, d.h. nach der Vorstufe sind nicht mehr als 31 Tage vergangen.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Stoffgemenge/Ausgangsmaterial (10) als „frisches Zwischenprodukt“ verarbeitet wird, d.h. nach der Vorstufe dürfen nicht mehr als 3 Tage vergangen sein, vorzugsweise sogar nur weniger als 48 Stunden, insbesondere weniger als 24 Stunden.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als das Stoffgemenge in Schritt A kalt gepressten Material, insbesondere ein kalt gepresster Rapspresskuchen (10) verwendet wird, der bei einer Temperatur kleiner als 70°C, besonders vorzugsweise sogar kleiner als 60°C, gepresst worden ist
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass einer oder mehrere der Abtrennungsschritte in einem 3-Phasendekanter oder in zumindest zwei Schritten in 2-Phasendekantern erfolgt/erfolgen.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass einer oder mehrere der Abtrennungsschritte in einem Düsenseparator erfolgt/erfolgen.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das wasserlösliche organische Lösemittel ein linearer aliphatischer Alkohol ist.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Gehalt an wasserlöslichem organischem Lösemittel im wässrigen Anteil des dem Breis (I) nach dem Zugeben des wasserlöslichen organischen Lösemittels weniger als 45 Vol. %, vorzugsweise weniger als 30 Vol %, und besonders vorzugsweise weniger als 15 Vol %, beträgt.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur während sämtlicher Verfahrensschritte, wozu nicht das Pressen zur Erzeugen des Presskuchens gehört, unterhalb von 60 °C liegt.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperatur während sämtlicher Verfahrensschritte, wozu nicht das dem Verfahren vorangehende Pressen zur Erzeugen eines Presskuchens als Ausgangsmaterial gehört, unterhalb von 50 °C liegt.

21. Wertprodukt (180) hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfassend ein Reaktionsprodukt, welches gebildet wird bei der Zugabe von Laccase (130) zu einer sinapinsäurehaltigen wässrigen und/oder alkoholischen Phase (110 oder 160) hergestellt aus Pflanzen und/oder Pflanzenteilen, vorzugsweise aus Saaten und/oder Früchten von Kreuzblütengewächsen (Brassicaceae), insbesondere von Rapsfrüchten oder Camelina, unter Anwesenheit von Sauerstoff.

22. Wertprodukt nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wertprodukt (180) als eine wässrige und/oder alkoholische Lösung und/oder Dispersion vorliegt, in welcher das Reaktionsprodukt gelöst und/oder dispergiert vorliegt.

23. Wertprodukt nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die alkoholische und/oder wässrige Lösung und/oder Dispersion einen Trockensubstanzgehalt von mehr als 30 %, vorzugsweise mehr als 55 % aufweist.

24. Wertprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wertprodukt (180) weniger als 500 mg/kg, vorzugsweise weniger als 400 mg/kg, an Sinapinsäure aufweist.

25. Wertprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Wertprodukt (180) mehr Mol-% an Reaktionsprodukt als an Sinapinsäure aufweist.

26. Wertprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die sinapinsäurehaltige wässrige und/oder alkoholische Phase (110 oder 160) aus kaltgepressten Saaten und/oder Früchten hergestellt ist.

27. Wertprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH-Wert der wässrigen und/oder alkoholischen Phase (110 oder 160) pH=7 oder weniger beträgt.

28. Wertprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige und/oder alkoholische Phase (110 oder 160) einen Trockensubstanzgehalt vor der Zugabe von Laccase (130) von weniger als 3%, vorzugsweise weniger als 1% aufweist.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

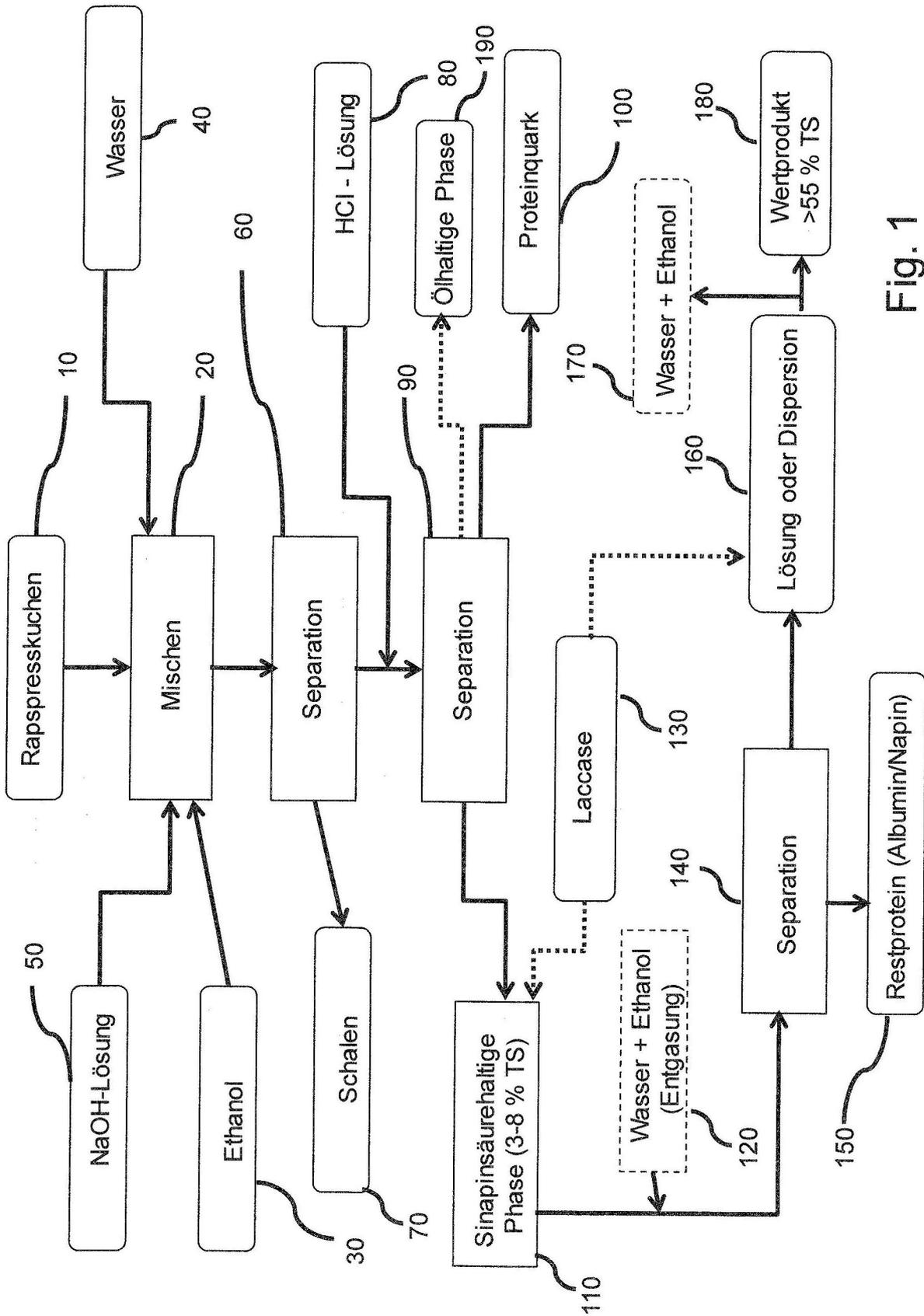


Fig. 1