

Sprühtrocknung von Emulsionen: Untersuchungen zum Öltropfenaufbruch während der Druckzerstäubung



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Heike P. Karbstein/Dr. Volker Gaukel Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie FG Lebensmitteltechnologie und -materialwissenschaften Prof. Dr. Stephan Drusch
Industriegruppe(n):	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin
Projektkoordinator:	Dr. Marco Sell Milchwirtschaftliche Industrie Gesellschaft (MIG) GmbH & Co. KG, Herford
Laufzeit:	2017 – 2019
Zuwendungssumme:	€ 401.150,--

Forschungsziel

Milchproteinbasierte Emulsionen sind Grundlage einer Vielzahl pulverförmiger Produkte, wie Kaffeeweißer, Creamer, Säuglingsanfangs- und Folgenahrung, Automatenpulver für Kaffeegetränke oder Instant-Cremepulver. Zentrale Schritte ihrer Herstellung sind das Emulgieren und Homogenisieren der Fett-/ Ölkompone(n)t(e)n, das Eindampfen, die Zerstäubung und die Trocknung. Zur Verbesserung der Instanteigenschaften werden die Produkte zudem häufig anschließend noch agglomeriert. Hierbei ist es generell üblich, dass die gewünschte produktspezifische Öltropfengrößenverteilung (ÖTGV) bereits im Emulgierschritt eingestellt wird, die dann in den nachfolgenden Prozessschritten erhalten bleiben muss.

Die ÖTGV beeinflusst die Eigenschaften des Feeds (Viskosität), des Pulvers (Lagerstabilität) und des rekonstituierten Endprodukts (Homogenität, Mundgefühl, Farbe, Cremigkeit). Um in getrockneten emulsionsbasierten Pulvern eine hohe Lagerstabilität zu erreichen, sind kleine Öltropfen und eine enge ÖTGV nötig. Hierdurch kann vor allem das freie Oberflächenfett, also das einfach für Sauerstoff angreifbare Fett im Pulver, reduziert werden, was sich auf die Oxidationsstabilität der Fettphase oder eines in dieser Phase gelösten Aromas auswirkt. In Kaffeeweißer und Creamer z.B. sind kleine Tropfen für eine gute Homogenität und einen weißen Farbeindruck nach dem Redispergieren verantwortlich. In Cremes und Dessertprodukten erhöhen sie die Cremigkeit. Größere Öltropfen sind dagegen aufgrund ihrer ernährungsphysiologischen Effekte für Säuglingsanfangsnahrung erforderlich. Auch für eine Freisetzung schwer löslicher pharmazeutischer Wirkstoffe aus sprühtrockneten Pulvern sind sie wichtig. Unabhängig vom betrachteten Zielprodukt ist die Erhaltung

einer einmal eingestellten Ziel-ÖTGV im Sprührocknungsprozess ein wichtiges Ziel jedes Herstellers, da nur so die gewünschte Endproduktcharakteristik garantiert werden kann.

Emulgatoren werden benötigt, um die ÖTGV gezielt einzustellen und über den Zerstäubungs-, Trocknungs- und Lagerungsschritt hinweg zu erhalten und so die physikalische Stabilität sowie die Löslichkeit des Pulvers zu gewährleisten. Aufgrund der Kennzeichnungspflicht sowie Zulassungsbeschränkungen wird z.B. bei Kaffeeweißer und Säuglingsnahrung ein Verzicht von deklarationspflichtigen Emulgatoren angestrebt. Wie sich dies auf die Produktcharakteristik und -stabilität emulsionsbasierter getrockneter Produkte auswirkt, ist weitgehend unbekannt.

Beim Zerstäubungsschritt werden die Emulsionen zudem durch einen engen Spalt stark beschleunigt und dabei hohen Spannungen ausgesetzt, so dass Öltropfen im Feed aufbrechen können. Bei höheren Ölgehalten im Feed kommt es zudem in Sprühtropfen auch zur Koaleszenz der Öltropfen. Zerkleinerung und Koaleszenz verändern eine zuvor bewusst eingestellte ÖTGV und damit die Charakteristik und Haltbarkeit der Produkte.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, Herstellern emulsionsbasierter sprühgetrockneter Pulver Erkenntnisse an die Hand zu geben, die es diesen ermöglichen, durch Anpassung der Formulierung (speziell der Emulgatorkombination) und der Prozessparameter (speziell der Parameter beim Zerstäuben) Produkte mit gewünschten Eigenschaften gezielter herstellen zu können und längere Haltbarkeiten zu erzielen. Das Vorhaben fokussierte dabei auf die Zusammenhänge, die zu physikalischen Veränderungen der Öltropfengrößenverteilung während der Zerstäubung, Trocknung und Lagerung (Alterung) führen. Die im Projekt genutzten Modellsysteme werden dabei vor dem Hintergrund der unterschiedlichen gesetzlichen Anforderungen in den skizzierten Applikationen definiert.

Forschungsergebnis

Die Untersuchung der verfahrenstechnischen Aspekte oblag der Forschungsstelle (FS) 1 (KIT) und die Untersuchung der materialwissenschaftlichen Aspekte oblag der FS 2 (TUB). Im Projekt wurden die Prozessparameter der Zerstäubung sowie die Komposition der Modellemulsionen, im Besonderen die Viskosität, die Anfangsöltropfengröße, der Dispersphasenanteil und der Zusatz sowie die molekulare Struktur der niedermolekularen Emulgatoren variiert, um deren Einfluss auf die physikalische Veränderung der Öltropfengrößenverteilung (ÖTGV) während der Zerstäubung, Trocknung und Lagerung zu analysieren. Innerhalb der Zerstäubung der Modellemulsionen auf Basis von Molkenproteinisolat, Öl mit mittelkettigen Fettsäuren (MCT), Maltodextrin und Wasser wurde festgestellt, dass es zu einer starken Zerkleinerung der Öltropfen bei der Zerstäubung mittels Druckdüsen kommt. Diese Zerkleinerung ist stark vom Zerstäubungsdruck abhängig. Die Auswirkung des Druckes auf die ÖTGV ist viel stärker ausgeprägt als auf die Sprühtropfengrößenverteilung (STGV). Ob diese prozessbedingten Veränderungen der ÖTGV während der Zerstäubung auch durch Variation der Emulsionsformulierung beeinflusst werden können, wurde zusätzlich untersucht: Niedrige Viskositäten führen tendenziell zu größeren Öltropfen und kleineren Sprühtropfen. Die resultierende ÖTGV kann nur begrenzt mit der Anfangs-ÖTG eingestellt werden; so führt eine Erhöhung der Anfangs-ÖTG nicht unbedingt zu größeren Öltropfen nach der Zerstäubung. Auch bei der Zerstäubung von Emulsionen mit sehr großen Öltropfen ($> 20 \mu\text{m}$) kam es nach der Zerstäubung bei einem typisch verwendeten Zerstäubungsdruck von 100 bar zu sehr kleinen Öltropfen ($< 1 \mu\text{m}$).

Mittels Grenzflächenuntersuchungen kann das Verhalten der Proteine an Öl-Wasser-Grenzflächen untersucht und der Einfluss von Viskosität, Zugabe der Stärkederivate sowie niedermolekularer Emulgatoren ermittelt werden. Innerhalb von Zerstäubungsprozessen entstehen neu gebildete Öl-Wasser-Grenzflächen, die durch Emulgatoren belegt werden sollten, um stabile Emulsionssysteme zu erhalten. Mit Hilfe einer Doppelnadel kann der Prozess der Grenzflächenbelegung simuliert werden. Im Vergleich zu reinem β -Lactoglobulin führte im vorliegenden Projekt die Zugabe von Stärkederivaten grundsätzlich zu einer verlängerten Grenzflächenbelegungszeit. Dieser Effekt war umso stärker ausgeprägt, je weniger stark das Stärkederivat (hoher Dextroseäquivalent) abgebaut war. Hierdurch ergaben sich höhere Viskositäten, die den Stabilisierungsprozess der Grenzfläche durch Proteine verzögerten.

Eine Erhöhung des Dispersphasenanteils (DPA) führte zu größeren Öltröpfen nach der Zerstäubung, was mit einer vermehrten Koaleszenz der Öltröpfen erklärt werden kann. Diese Koaleszenz kann durch Erhöhung der Proteinkonzentration vermindert werden. Während des Trocknungsschrittes wird die Koaleszenz der Öltröpfen weiter gefördert, was auf die Konzentrierung der Emulsion zurückzuführen ist. Die Koaleszenz ist bei höherem DPA deutlich ausgeprägter. Die Ergebnisse machen deutlich, dass für eine gezielte Einstellung der ÖTGV im Pulver sowohl der Zerstäubungsschritt als auch der Trocknungsschritt angepasst werden müssen. Die Koaleszenz nach der Trocknung korreliert mit dem Anteil an freiem, extrahierbarem Fett im Pulver sowie mit der Neigung des Pulvers zur Klumpenbildung. Eine Erhöhung der Viskosität bzw. der Konzentration von Maltodextrin führt zu kleineren Öltröpfen nach der Trocknung sowie zu weniger Pulververklumpung und einem niedrigeren Anteil an freiem, extrahierbarem Fett. Diese Effekte bleiben auch innerhalb der 6-monatigen Lagerstudie erhalten. Eine Lagerungsperiode bei -18°C verursacht im Allgemeinen einen höheren freien Fettanteil. Eine solche Temperaturbelastung sollte beim Transport vermieden werden.

Der Einfluss der Zugabe von niedermolekularen Emulgatoren wurde am Beispiel von jeweils einem ausgewählten Citrem, Lecithin und Mono- und Diglycerid (MoDi) untersucht. Die Auswahl der niedermolekularen Emulgatoren erfolgte auf Grundlage von Messungen der Grenzflächenspannung. Es zeigte sich im Vergleich zu MoDi und Citrem, dass Lecithin eine höhere Grenzflächenaktivität aufwies. Es zeigte sich außerdem, dass der Öltröpfenaufbruch in der Zerstäubung bei der Zugabe von Citrem und MoDi nicht beeinflusst wird. In Zerstäubungs- und nachfolgenden Sprührocknungsversuchen war bei der Zugabe von Citrem und MoDi eine Koaleszenz nach Zerstäubung und Trocknung deutlich begünstigt. Im Vergleich zum Pulver ohne niedermolekulare Emulgatoren resultierte dies in einer Zunahme des freien, extrahierbaren Fetts im Pulver und führte zu einer schlechteren Verkapselungseffizienz. Über die Lagerzeit hinweg verstärkten sich die Effekte für Pulver mit MoDi und Citrem und waren insbesondere bei Lagerungstemperaturen von -18°C ausgeprägt. Es wurden eine ansteigende Öltröpfengröße in rehydratisierten Emulsionen sowie ein Anstieg des freien, extrahierbaren Fettes ermittelt. Im Gegensatz dazu wird der Öltröpfenaufbruch in der Zerstäubung bei der Zugabe von Lecithin leicht begünstigt. Die Zugabe von Lecithin führt zu einem verminderten Auftreten von Koaleszenz, was in einem geringeren Anteil an freiem, extrahierbarem Fett sowie in einer geringeren Neigung zur Verklumpung der Pulverpartikel resultierte. Über eine Lagerungsperiode von 6 Monaten mit zweiwöchigem Temperaturstress bei -18°C oder 60°C konnte eine gleichbleibende Pulverstabilität nachgewiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass ein niedermolekularer Emulgator mit hoher Grenzflächenaktivität in Kombination mit einem Milchprotein eine stabile sprühgetrocknete Emulsion ausbildet. Die durchgeführten Grenzflächenuntersuchungen, wie die Messungen der Grenzflächenspannung und die Charakterisierung der Grenzflächenfilme, konnten eingesetzt werden, um die Eigenschaften von niedermolekularen Emulgatoren auf molekularer Ebene zu bewerten.

Im Rahmen des Vorhabens wurde gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, die Emulgierwirkung beim Zerstäuben aktiv zu verwenden, um auf zusätzliche Homogenisierschritte bei der Emulsionsherstellung zu verzichten. Dies bietet potenzielle Einsparungen von ca. 50 % der Emulgierenergie im Gesamtprozess. Da eine Erhöhung des Zerstäubungsdruckes unbedingt zu einer Reduktion der ÖTG führt, müssen Anwender für die spezifischen Zielanwendungen die geeigneten Prozessbedingungen (Düsengeometrie und Druck) finden, die die gewünschten ÖTGV und STGV nach der Zerstäubung liefern. Der Volumenstrom kann dann bei der Sprührocknung mit der Anzahl der Düsen und nicht mit dem Druck eingestellt werden. Allerdings liegen derzeit keine vollständigen Erkenntnisse aus den geometriebedingten Einflüssen auf die ÖTGV und STGV vor, so dass die richtige Prozessparameterkombination mit dem jetzigen Wissen nicht leicht zu finden ist. Weitere Untersuchungen dieser Zusammenhänge sind erforderlich, um die Zerstäubungsauslegung zu vereinfachen.

Wirtschaftliche Bedeutung

Im Jahr 2018 erwirtschaftete die Milchindustrie in Deutschland mit 150 Unternehmen und ca. 40.000 Beschäftigten einen Umsatz von ca. 27 Mrd. €, wobei zwei Drittel der produzierten Milch von Genossenschaften erzeugt wird, die aus nahezu 100 % kleinen und mittelständischen Milcherzeugerbetrieben (KMU) bestehen.

Die milchverarbeitenden deutschen Unternehmen stehen in einem harten Wettbewerb mit global agierenden privatwirtschaftlich organisierten Kapital- und Personengesellschaften. Geprägt ist der Markt von einer rasanten international orientierten Konsolidierung und Verdrängung insbesondere kleinerer milcherzeugender und -verarbeitender Unternehmen, nicht zuletzt aufgrund der hohen Preisschwankungen und des enormen Preisdrucks. Eine Reduktion der Kosten durch Rezeptur- und Prozessoptimierung bzw. die Besetzung von Nischen und evolvierenden Märkten sind damit für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) essentiell. Exportprodukte ermöglichen eine Erweiterung der Märkte. Hier spielt eine lange Haltbarkeit der Pulver eine entscheidende Rolle.

Die Ergebnisse sind besonders vor dem Hintergrund der zunehmenden Globalisierung relevant: Eine ausreichende Lagerstabilität ist für den Export in südliche Länder und in den außereuropäischen Raum mit entsprechenden Klimazonen essentiell. Mit einem Exportanteil von 28,8 % ist die deutsche Milchindustrie stark exportabhängig. Zwischen 2015 und 2018 ist der Gesamtexportwert um 8,5 % gestiegen, wobei neben den Frischprodukten sowohl Säuglingsnahrung als auch Molken und Magermilchpulver überdurchschnittlich stark zum Exportwachstum beigetragen haben.

Publikationen

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. Taboada, M. L., Schäfer, A. C., Karbstein, H. P. & Gaukel, V.: Oil droplet breakup during pressure swirl atomization of food emulsions: Influence of atomization pressure and initial oil droplet size. *J. Food Proc. Eng.* 44 (1), e13598 (2021).
3. Taboada, M. L., Chutani, D., Karbstein, H. P. & Gaukel, V.: Breakup and Coalescence of Oil Droplets in Protein-Stabilized Emulsions During the Atomization and the Drying Step of a Spray Drying Process. *Food and Bioproc. Technol.* 14 (5), 854-865 (2021).
4. Taboada, M. L., Heiden-Hecht, T., Brückner-Gühmann, M., Karbstein, H. P., Drusch, S. & Gaukel, V.: Spray drying of emulsions: Influence of the emulsifier system on changes in oil droplet size during the drying step. *J. Food Proc. Preserv.* e15753 (2021).
5. Heiden-Hecht, T., Taboada, M. L., Brückner-Gühmann, M., Karbstein, H. P., Gaukel, V. & Drusch, S.: Towards an improved understanding of spray-dried emulsions: impact of the emulsifying constituent combination on characteristics and storage stability. *Int. Dairy J.*, 105134 (2021).
6. Heiden-Hecht, T., Ulbrich, M., Drusch S. & Brückner-Gühmann, M.: Interfacial properties of β -Lactoglobulin at the oil/water interface influenced by starch derivative presence with varying dextrose equivalent. *Food Bioph.* 16, 169-180 (2021).
7. Heiden-Hecht, T. & Drusch, S.: Impact of saturation of fatty acids of phosphatidylcholine and oil phase on properties of β -lactoglobulin at the oil/water interface. *Food Biophys.* doi.org/10.1007/s11483-021-09705-8 (2021).
8. Taboada, M. L., Leister, N., Karbstein, H. P. & Gaukel, V.: Influence of the emulsifier system on breakup and coalescence of oil droplets during atomization of oil-in-water emulsions. *ChemEng.* 4 (3), 47 (2020).

Weiteres Informationsmaterial

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik
Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe
Tel.: +49 721 608-42497
Fax: +49 721 608-942497
E-Mail: heike.karbstein@kit.edu

Technische Universität Berlin
Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie, FG Lebensmitteltechnologie und -
materialwissenschaften
Königin-Luise-Str. 22, 14195 Berlin
Tel.: +49 30 314-71821
Fax: +49 30 314-71492
E-Mail: stephan.drusch@tu-berlin.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Förderhinweis

... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © lev dolgachov / Syda Productions - stock.adobe.com #177959477

Stand: 24. Februar 2022