

## Hochporöse Aerogele in Partikel- und Riegelform aus Molken- und Kartoffelprotein



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL) Abt. Technologie Prof. Dr. Ulrich Kulozik  Technische Universität Hamburg-Harburg Institut für Thermische Verfahrenstechnik Arbeitsgruppe Smirnova Prof. Dr. Irina Smirnova
Industriegruppe(n):	VDMA-Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e. V., Frankfurt Verband der Getreide-, Mühlen- und Stärkewirtschaft e. V. (VGMS), Berlin
Projektkoordinator:	Dr. Johannes P. Schlebusch Mars GmbH, Verden
Laufzeit:	2018 - 2020
Zuwendungssumme:	€ 486.4670,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation

Aerogele sind extrem hochporöse Feststoffe, die aus anorganischem Material, z. B. aus SiO<sub>2</sub>, hergestellt, als Bau- bzw. Dämmmaterial eingesetzt werden. Für den Einsatz im Lebensmittelbereich kommen Aerogele aus biokompatiblen Materialien, wie Polysaccharide oder Proteine, in Frage. Überkritisch getrocknete Aerogele aus Protein bieten eine sehr große spezifische innere Oberfläche und haben damit eine hohe Beladungskapazität, z. B. für empfindliche oder sensorisch störende Stoffe. Durch Einschluss einer wertgebenden Substanz in solche Aerogelmikropartikel wird ein Schutz- bzw. Maskierungseffekt sowie ein bestimmtes Freisetzungsverhalten erreicht.

Im Rahmen des IGF-Projekts AiF 17485 N wurde erstmals erfolgreich demonstriert, dass Aerogelpartikel aus Molkenproteinisolat (WPI) oder Eiklarprotein als Schutz- bzw. Transportmatrix für verschiedene Substanzen (u. a. Fischöl) sehr gut für den Einsatz in Lebensmitteln geeignet sind. Bisher ist die Aerogelherstellung noch sehr zeitintensiv und in der Durchsatzkapazität begrenzt.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Vorgängerprojekts sollten im Rahmen des vorliegenden Vorhabens Ansatzpunkte zur Steigerung der Effizienz des Verfahrens und des Anwendungsbereichs der Aerogele verfolgt werden: So sollte die Gelerzeugung in Gegenwart von EtOH stattfinden, da erwartet wurde, dass dies zu einer beschleunigten Gelbildung bei niedrigerer thermischer Intensität sowie zu inneren Strukturen mit neuartigen technofunktionellen Eigenschaften führt und außerdem den nachfolgenden Schritt des Wasser-/EtOH-

Austauschs erleichtert. Der Stoffaustausch beim Lösungsmittelaustausch sollte ebenso wie die  $\text{scCO}_2$ -Extraktion und -Beladung im durchströmten Festbett verfolgt werden, um die Durchsatzkapazität infolge der Verbesserung des Stoffaustauschs zu erhöhen.

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Produkten auf Basis pflanzlicher Rohstoffe sollte zudem auch das Potenzial pflanzlicher Proteine zur Herstellung von Aerogelen untersucht werden, deren funktionelle Eigenschaften außerdem eine Erweiterung der Gestaltungsmöglichkeiten von Aerogelen erwarten lassen. Von besonderem Interesse war hierbei wegen seiner sich gut entwickelnden Verfügbarkeit, der geringen Allergenität, der hohen Nährstoffqualität sowie des relativ neutralen Geschmacksprofils Kartoffelprotein.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, eine Basistechnologie zur Herstellung von biokompatiblen, lebensmitteltauglichen, hochporösen Aerogelstrukturen auf Basis von Molken- und Kartoffelprotein zu entwickeln.

### **Forschungsergebnis**

In Arbeitspaket 1 (AP1) wurden zuerst die Gelbildungseigenschaften von kommerziellem Kartoffelprotein (KPI) untersucht, da dieses Protein im Vergleich zu Molkenprotein (WPI) wesentlich schlechter untersucht ist. KPI bildete feste Gele bei wesentlich geringeren Temperaturen und Proteinkonzentrationen im Vergleich zu WPI. Die KPI-Gele waren weniger elastisch als WPI-Gele, was auf ein Fehlen eines kovalent verknüpften Netzwerkes hinweist. Obwohl die KPI-Gele durch andere Bindungstypen verknüpft waren als die WPI-Gele, konnten in AP 2 stabile Alkogelee erzeugt werden. In AP 3 wurden WPI- und KPI-Proteingelee aus EtOH/H<sub>2</sub>O-Lösungen erzeugt. Bei einem EtOH-Gehalt von über 20 (w/w) % führte der EtOH zu einer spontanen Gelierung in konzentrierten Proteinsystemen. Die so erzeugten Gele waren sehr brüchig und schlecht für die Erzeugung von Aerogelen geeignet. Bei geringeren EtOH-Mengen hingegen konnten feste Gele erzeugt werden. Der EtOH sorgte dabei für eine Absenkung der Denaturierungstemperatur, was den Auffaltungsprozess energetisch erleichterte.

Die im IGF-Projekt AiF 17485 N entwickelte Methode zur Trocknung sphärischer molkenproteinbasierter Alkogelee wurde in AP 4 erfolgreich für die Trocknung von Alkogelen aus Kartoffelproteinisolat adaptiert. Die Trocknung und Charakterisierung zeigten, dass stabile Aerogele mit hohen inneren Oberflächen erzeugt werden können. Die Ergebnisse der umfangreichen Charakterisierung bieten eine Grundlage, auf welcher die Eigenschaften der Proteinaerogele nicht nur optimiert, sondern auch vorhergesagt und gezielt gesteuert werden können. Hinsichtlich der Dichte ist neben dem Proteinanteil auch die Geliertemperatur maßgeblich. Zum Erreichen niedriger Dichten ist eine hohe Geliertemperatur (70 °C) notwendig. Die genannten Gelierbedingungen wurden daher als besonders geeignet für die Herstellung von Kartoffelproteinaerogelen als Trägermatrix identifiziert.

Zur Steigerung der Prozesseffizienz der Aerogelproduktion aus Molkenproteinen wurden in AP 5 für die drei Prozessschritte Gelierung, Lösemittelaustausch und überkritische Trocknung Verbesserungen entwickelt und entsprechende Anlagen im Labormaßstab in Betrieb genommen. Mit der Etablierung der drei Methoden Vertropfen im Fallrohr, Jet-Cutting und Versprühen wurden hohe Durchsatzraten von 2 - 6 l Proteinlösung pro Stunde erzielt und ein breiter Bereich erreichbarer Partikelgrößen von wenigen Mikrometern bis hin zu ca. 4 mm erschlossen. Als Methode mit besonders hohem Durchsatz (mehrere Liter Lösung pro Minute) wurde darüber hinaus ein Top-Down-Ansatz identifiziert, bei dem durch das kontrollierte Kleinmahlen makroskopische Partikel im Mikrometerbereich erzeugt werden konnten. Da das Kleinmahlen nach erfolgtem Lösungsmittelaustausch stattfand, fielen zeitaufwändige Separationsschritte zur Trennung der Partikel vom Öl bei dieser Methode weg. Aufgrund der hohen Durchsatzraten und einfachen Separation der Partikel aus der Ölphase hat die untersuchte Methode maßgeblich zur Steigerung der Prozesseffizienz beigetragen. Die so produzierten Partikel wurden für die Imprägnierung in AP 6 verwendet und die imprägnierten Partikel in AP 7 in Modelllebensmittelsystem eingebracht.

In AP 6 wurde mittels SFC ein Screening zur Untersuchung der Interaktionen von Aerogelmatrizes mit fünf unterschiedlichen Beladungskomponenten durchgeführt. Auf Grundlage von Voruntersuchungen wurden die Wertstoffkomponenten Menthol und Vanillin im Folgenden für die Beladung mit Aerogelpartikeln mittels überkritischer Imprägnierung ausgewählt. Es konnte gezeigt werden, dass hohe Beladungskapazitäten von bis

zu ~40 wt % erreichbar sind. Insgesamt konnten lange Freisetzungzeiten von  $t_{95} \% = 10 - 22$  min aus Mikropartikeln erreicht werden. Für Partikel im Millimeterbereich ( $d \approx 3,3$  mm) wurde eine deutliche Steigerung der Gesamtfreisetzungsdauer ermittelt (Halbwertszeit 4,5 Stunden). Die hohen Beladungsdichten in Kombination mit langen Freisetzungzeiten machen WPI und PPI zu vielversprechenden Trägermatrizes für die untersuchten Beladungskomponenten und lassen eine langanhaltende Geschmackswirkung beim Einsatz der beladenen Gele in Lebensmitteln erwarten.

In AP 7 wurden, basierend auf den Erkenntnissen der anderen APs, verschiedene Anwendungen von Aerogelen in Modelllebensmitteln untersucht. Mit Aromen beladene pulverförmige, mikroskopische Aerogelkapseln konnten zu Dragees verpresst werden. Darüber hinaus konnten diese Aerogele auch eingesetzt werden, um ein intensives Aroma in Schokoladen- und Riegelprodukten einzubringen. Außerdem zeigte sich, dass Aerogele fähig waren, Sonnenblumenöl so zu strukturieren, dass bei Raumtemperatur feste Öle entstanden.

### ***Wirtschaftliche Bedeutung***

Verfahren zur Herstellung größerer Mengen biopolymerbasierter Aerogele sind industriell zurzeit nicht etabliert. Die Entwicklung einer Prozessplattform zur Herstellung von Aerogelen auf Basis pflanzlicher Proteine bietet deshalb für innovative KMU ein großes Potential für die Entwicklung neuer Produkte in der Lebensmittel-, Kosmetik- und Pharmaindustrie.

Von besonderer Bedeutung ist das gezielte Erzeugen von Aerogelen mit spezifischen Eigenschaften hinsichtlich Partikelgröße, spezifischer Oberfläche, Beladungskapazität und Bruchfestigkeit. Daraus ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Entwicklung und Gestaltung neuer funktioneller Produkte, z. B. mit gezieltem und kontrolliertem Freisetzen von Nährstoffen oder Aromakomponenten bzw. kosmetischen oder pharmazeutischen Wirkstoffen. Bezüglich des Einsatzes von Aerogelen in Form von einzelnen Partikeln oder Riegeln konnte das Vorhaben Möglichkeiten und Ideen für Produktkonzepte aufzeigen.

Die deutsche Pharma-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie ist hinsichtlich der Anzahl der Unternehmen überwiegend mittelständisch geprägt. Diese Unternehmen sind in Bezug auf Innovationen und zur Weiterentwicklung ihres Produktportfolios auf Erkenntniszuwachs von außen angewiesen, da sie mangels Ressourcen diesen nicht selbst erarbeiten können.

Auch Unternehmen des Maschinen- und Anlagenbaus, wie Hersteller von Autoklaven und Festbettrocknern, können von den Erkenntnissen profitieren, da für ein erfolgreiches Scale-up des Herstellungsprozesses von Aerogelpartikeln in den Industriemaßstab die Erkenntnisse Grundlage für spätere Anlagenplanungen und -umsetzungen bilden werden.

### ***Publikationen (Auswahl)***

1. FEI-Schlussbericht 2020.
2. Andlinger, D. J., Schrempf, U., Hengst, C. & Kulozik, U.: Heat-induced aggregation kinetics of potato protein - Investigated by chromatography, calorimetry, and light scattering. *Food Chem.* 389, 133114. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.133114 (2022).
3. Andlinger, D. J., Rampp, L., Tanger, C. & Kulozik, U.: Visco-elasticity and Protein Interactions of Hybrid Gels Produced from Potato and Whey Protein Isolates. *ACS Food Sci. Technol.* 1 (7), 1304–1315. DOI: 10.1021/acsfoodscitech.1c00163 (2021).
4. Andlinger, D. J., Röscheisen, P., Hengst, C. & Kulozik, U.: Influence of pH, Temperature and Protease Inhibitors on Kinetics and Mechanism of Thermally Induced Aggregation of Potato Proteins. *Foods* 10 (4), 796 DOI: 10.3390/foods10040796 (2021).
5. Tanger, C., Andlinger, D., Brümmer-Rolf, A., Engel, J. & Kulozik, U.: Quantification of protein-protein interactions in highly denatured whey and potato protein gels. *MethodsX*, 101243. DOI: 10.1016/j.mex.2021.101243 (2021).

6. Andlinger, D.J., Schlemmer, L., Jung, I., Schröter, B., Smirnova, I. & Kulozik, U.: Hydro- and aerogels from ethanolic potato and whey protein solutions: Influence of temperature and ethanol concentration on viscoelastic properties, protein interactions, and microstructure. *Food Hydrocoll.* 107424. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.107424 (2021).
7. Tanger, C., Müller, M., Andlinger, D. J. & Kulozik, U.: Influence of pH and ionic strength on the thermal gelation behaviour of pea protein. *Food Hydrocoll.* 106903. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106903 (2021).
8. Weinberger, M. E., Andlinger, D. J. & Kulozik, U.: A novel approach for characterisation of stabilising bonds in milk protein deposit layers on microfiltration membranes. *Intern. Dair. J.* 118, 105044. DOI: 10.1016/j.idairyj.2021.105044 (2021).
9. Andlinger, D. J., Bornkeßel, A. C., Jung, I., Schröter, B., Smirnova, I. & Kulozik, U.: Microstructures of potato protein hydrogels and aerogels produced by thermal crosslinking and subcritical drying. *Food Hydrocoll.* 112, 106305. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2020.106305 (2021).
10. Andlinger, D. J. et al.: Zusammenhang zwischen Rheologie und Mikrostruktur von Hydro- und Aerogelen aus Kartoffel- und Eiklarprotein. *Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-20-6, 49-51 (2020).
11. Andlinger, D. J. et al.: Entwicklung eines Patatin-Standards zur quantitativen HPLC-Analytik aus kommerziellem Kartoffelproteinisolat. *Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-16-9 (2019).
12. Andlinger, D. J.: Modellverkapselungssystem auf der Basis von Kartoffelprotein. *Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL* ISBN 978-3-947492-10-7 (2018).

### **Weiteres Informationsmaterial**

---

Technische Universität München  
Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL),  
Abt. Technologie  
Weihenstephaner Berg 1, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-3535  
Fax: +49 8191 71-4384  
E-Mail: ulrich.kulozik@tum.de

Technische Universität Hamburg-Harburg  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik  
Arbeitsgruppe Smirnova  
Eißendorfer Straße 38, 21073 Hamburg  
Tel.: +49 40 42878-3240  
Fax: +49 40 42878-4072  
E-Mail: irina.smirnova@tu-harburg.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 Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © Ivan Traimak - stock.adobe.com #250187995

Stand: 21. Dezember 2022