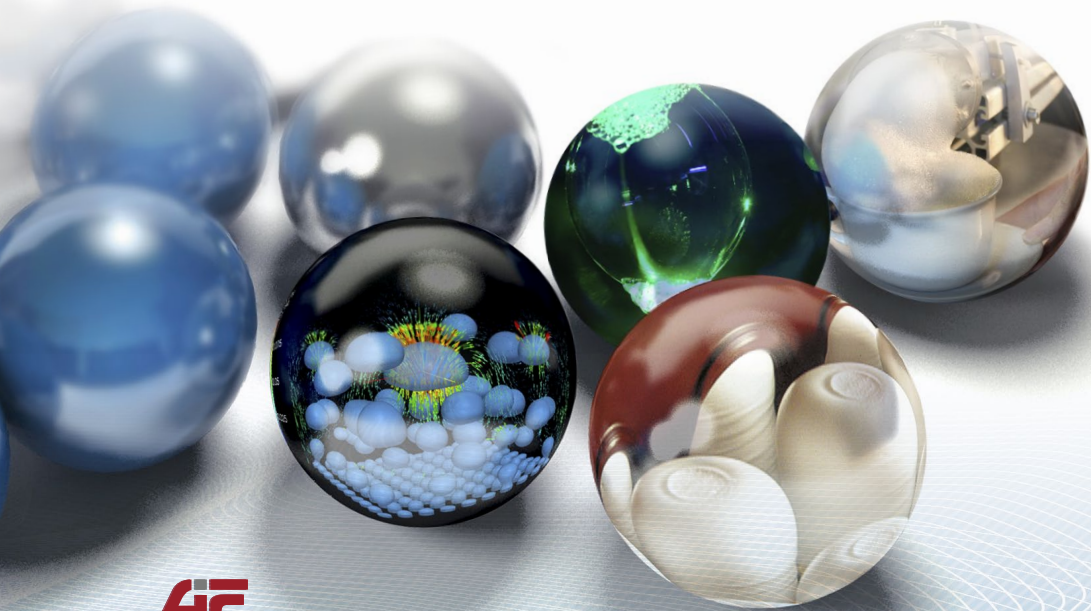




FORSCHUNGSKREIS DER
ERNÄHRUNGSINDUSTRIE E.V.

Proteinschäume in der Lebensmittelproduktion: Mechanismenaufklärung, Modellierung und Simulation

Zentrale Ergebnisse des gleichnamigen
DFG/AiF-Clusterprojektes



Zentrale Ergebnisse des DFG/AiF-Clusterprojektes

Proteinschäume in der Lebensmittelproduktion: Mechanismenaufklärung, Modellierung und Simulation

2011 - 2014

Förderung durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

DFG



FORSCHUNGSKREIS
DER ERNÄHRUNGSINDUSTRIE E.V.

AiF

Impressum

ISBN 978-3-925032-53-0

Herausgeber

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148
D-53175 Bonn

Redaktion

Dr. Volker Häusser
Daniela Kinkel

Layout/Gestaltung

freiart gmbh, Königswinter

Druck

Bonner Universitäts-Buchdruckerei, Bonn

© FEI e. V. 2014

Inhalt

Einführung und Motivation	5
Konzeption/Beteiligte des DFG/AiF-Clusterprojektes	9
Teilprojekt 1 (DFG)	11
Einfluss von Proteinen auf die Schaumbildung und Schaumstabilität	
Summary Sub-Project 1	29
Teilprojekt 2 (DFG)	31
Mesoskalige Modellierung des rheologischen Verhaltens von schaumartigen Lebensmitteln	
Summary Sub-Project 2	48
Teilprojekt 3 (AiF)	51
Charakterisierung der Struktur und Dynamik von proteinstabilisierten Schäumen (AiF 17124 N)	
Summary Sub-Project 3	64
Teilprojekt 4 (AiF)	67
Einfluss von Schaumkomposition und -struktur auf die Aromastoff- freisetzung und Aromawahrnehmung gasbeaufschlagter Lebens- mittelsysteme (AiF 17126 N)	
Summary Sub-Project 4	82
Teilprojekt 5 (DFG)	85
Simulation gekoppelter Wärme- und Stoffübergangsprozesse in hoch- viskosen und festen Lebensmittelschäumen mittels Lattice-Boltzmann- Verfahren	
Summary Sub-Project 5	101
Teilprojekt 6 (AiF)	103
Experimentell validierte Simulation strömungsinduzierter Effekte auf Proteinschäume mittels Lattice-Boltzmann-Methoden (AiF 17125 N)	
Summary Sub-Project 6	122
Ziele und Ergebnisse des Clusterprojektes (Zusammenfassung)	125
Aims and Results of the Cluster Project	138
Publikationen aus dem Clusterprojekt (Auswahl)*	149

TP
1

TP
2

TP
3

TP
4

TP
5

TP
6

Einführung und Motivation

Schäume sind im Bereich der Lebensmittel weit verbreitet. Interessant ist hierbei, dass sich gerade bei denjenigen Lebensmitteln, mit denen Konsumenten einen hohen Genußwert assoziieren, häufig aufgeschäumte Produkte finden. Als einige wenige Beispiele seien hier Eiskrem, Schlagsahne, Mousse au Chocolat, Schaumküsse, Backwaren oder auch Cappuccino genannt. Dieser Zusammenhang zeigt, dass Schäume bedingt durch den Einschluss von Gasen und durch ihre Mikrostruktur einzigartige organoleptischen Eigenschaften besitzen. Bekannt ist, dass sich Aromafreisetzung, Fließverhalten und der Strukturzerfall beim Verzehr deutlich von nicht geschäumten Produkten unterscheiden und dies vom Konsumenten positiv wahrgenommen wird.

Daher sind Schäume für die Produktentwicklung von zunehmendem Interesse. So setzen Strategien zur Reduzierung des Energiegehalts von Lebensmitteln unter Beibehaltung der sensorischen Profile zunehmend auf das Aufschäumen dieser Produkte. Betrachtet man viele der als Beispiele angeführten Produkte genauer, erkennt man, dass Proteine eine entscheidende Rolle bei der Schaumbildung und/oder der Stabilisierung spielen. Daher liegt der Fokus dieses Clustervorhabens auf den in Lebensmitteln besonders häufigen Proteinschäumen.

Für den Praktiker, der mit der Entwicklung und tagtäglichen Herstellung solcher Produkte betraut ist, bringen aufgeschäumte Produkte aber oft unvorhersagbare Schwierigkeiten mit sich. So zeigt sich, dass es oft schwierig ist, eine konstante Produktqualität zu erreichen. Zwar werden die Rezepturen und Herstellungsverfahren dieser Produkte seit jeher empirisch optimiert, in der industriellen Praxis treten dennoch regelmäßig Probleme gerade mit der Schaumstabilität auf. Die Gründe hierfür lassen sich in drei Gruppen aufteilen:

Der erste Grund ist inhärent die disperse Schaumstruktur. Diese ist thermodynamisch instabil und unterliegt der Disproportionierung, Koaleszenz und Aufrahmung, wodurch sich vor allem während der (Zwischen-)Lagerung die Schaumqualität kontinuierlich verändert. Nur in den wenigsten Fällen entspricht diese durch Blasenwachstum und Entmischung gekennzeichnete Instabilität der Erwartung der Verbraucher, beispielsweise wenn ein Milchschaum direkt nach der Herstellung konsumiert wird. Weit verbreiteter ist, dass der Konsument etwa bei verpackten Produkten bis zum Verstreichen des Mindesthaltbarkeitsdatums eine konstante Qualität erwartet.

Der zweite Grund liegt in der natürlichen Variation der verwendeten Rohstoffe und der erreichbaren Dosiergenauigkeit der Rezepturen. Die technofunktionellen Eigenschaften von Proteinen sind vom Milieu abhängig und so führen zuweilen kleine Änderungen von Ionenstärke oder pH zu einem signifikant unterschiedlichen Schäumungsverhalten. Interaktionen mit anderen grenzflächenaktiven Rezepturbestandteilen bringen eine weitere Komplikation. So zeigt

sich in der Praxis, dass ein Großteil der in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Rohstoffe Moleküle enthält, die sich an der Gasgrenzfläche anlagern können.

Als dritter Grund ist die in der Praxis auftretende „Unvollkommenheit“ der Verarbeitungsprozesse zu sehen. Neben der ohnehin zeitlich abnehmenden Schaumqualität führt gerade der Transport des Schaumes, z. B. vom Aufschäumaggregat in die Verpackung, zu einer Beanspruchung der labilen Schaumstruktur. Die Hauptursachen dürften hier in Druckschwankungen durch Querschnittswechsel liegen, z. B. bei Passagen durch Ventile und Dosierdüsen, in Druckstößen durch Start-Stopp-Ereignisse und in strömungsbedingten Entmischungen, beispielsweise in Krümmern.

Zusätzlich erschwert wird die Herstellung auch, wenn der ursprünglich hergestellte Schaum noch weiter modifiziert werden muss. Hier seien Einmischen von anderen Rohstoffen, wie Kräuter- oder Fruchtzubereitungen, Heißabfüllung und Kühlung oder Schichtung mit anderen Produkten als einige wenige Beispiele genannt.

Die hier aus Sicht der Industrie skizzierte Problematik zeigt deutlich die Notwendigkeit, das Verhalten von Lebensmittelschäumen umfassend zu beschreiben. Die Komplexität dieser Aufgabe spiegelt sich auch darin wider, dass sich elf Arbeitsgruppen gemeinsam dieser Herausforderung gestellt haben. Als roter Faden zieht sich die Längenskala durch das gesamte Cluster. So beginnen die Arbeiten kleinskalig mit der Anordnung der Moleküle an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften dieser Grenzfläche. Aus der zunächst ebenen Grenzfläche wird eine Blase geformt. Viele Blasen zusammen lassen einen Schaum entstehen, dessen mechanische Eigenschaften wiederum zu beschreiben sind. Ein reproduzierbares Schaumherstellungsverfahren ermöglicht wiederum die Untersuchung der Stabilität der inneren Struktur und der Aromafreisetzung. Eine weitere Dimension ergibt sich durch die Betrachtung der Schäume in dynamischen Verarbeitungsprozessen. Die so charakterisierten Effekte werden schließlich durch Simulation und Modellierung einer die Längenskalen überbrückenden Beschreibung zugeführt.

Dass diese Thematik nicht nur industriell relevant ist, sondern auch wissenschaftlich herausragende Ergebnisse liefert, zeigt sich durch einen Blick auf die Länge der Publikationsliste, die zeigt, dass das Cluster offensichtlich beiden Ansprüchen gerecht wird. Viel spannender finde ich persönlich aber, dass sich in dieser Liste auch zeigt, dass es gelungen ist, Brücken zu bauen: Zwischen der üblicherweise mit hochreinen Modellsystemen arbeitenden Grundlagenforschung und der sog. Anwendungsforschung, die mit realen komplexen Rezepturen arbeitet, die der industriellen Praxis nahe stehen. Zwischen Disziplinen, wie der Kolloidchemie, der Verfahrenstechnik, Mathematik, Informatik und der Messtechnik, d.h. zwischen Disziplinen, die teilweise erst einmal eine gemeinsame Sprache finden mussten. Und schließlich zwischen den Forschern in den beteiligten Ar-

beitsgruppen, die durch echte Zusammenarbeit zum Gelingen dieses Cluster-
vorhabens beigetragen haben.

Ich möchte mich im Namen aller an diesem Cluster beteiligten Unternehmen,
Verbänden und des FEI beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
(BMWi) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) ganz herzlich be-
danken. Ohne die engverzahnte Zusammenarbeit der durch die DFG koordin-
tierten Grundlagenforschung und der durch die AiF getragenen Industriellen
Gemeinschaftsforschung in einem gemeinsamen Cluster wäre eine umfassende
Bearbeitung dieses Themenkomplexes nicht möglich gewesen. Ein besonderer
Dank gilt Prof. Delgado und seinem Team für die wissenschaftliche und organi-
satorische Koordination.



Dr. Matthias D. Eisner
Hochwald Foods GmbH, Thalfang

(Leiter des Projektbegleitenden Ausschusses der Industrie)

Thalfang, im September 2014



Konzeption/Beteiligte des DFG/AiF-Clusterprojektes

„Proteinschäume in der Lebensmittelproduktion: Mechanismenaufklärung, Modellierung und Simulation“

Teilprojekte (TP):

TP 1 (DFG): Einfluss von Proteinen auf die Schaumbildung und Schaumstabilität

Universität Erlangen-Nürnberg
Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für
Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik
Prof. Dr. Wolfgang Peukert

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,
Golm, Abteilung Grenzflächen
Dr. Reinhard Miller

TP 2 (DFG): Mesoskalige Modellierung des rheologischen Verhaltens von schaumartigen Lebensmitteln

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, AG
Angewandte Mechanik
Prof. Dr. Norbert Willenbacher

Universität Erlangen-Nürnberg
Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für
Strömungsmechanik
Prof. Dr. Antonio Delgado

TP 3 (AiF): Charakterisierung der Struktur und Dynamik von proteinstabilisierten Schäumen

Technische Universität München
Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung, Abt.
Technologie, Freising
Prof. Dr. Ulrich Kulozik

Fraunhofer-Institut für Integrierte Schaltungen (IIS),
Entwicklungszentrum Röntgentechnik (EZRT), Fürth
Prof. Dr. Randolph Hanke

TP 4 (AiF): Einfluss von Schaumkomposition und -struktur auf die Aromastofffreisetzung und Aromawahrnehmung gasbeaufschlagter Lebensmittelsysteme

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie,

Fachgebiet Lebensmittel tierischer Herkunft
Prof. Dr. Dr. Jörg Hinrichs

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA),
Freising-Weihenstephan
Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle

TP 5 (DFG): Simulation gekoppelter Wärme- und Stoffübergangsprozesse in hochviskosen und festen Lebensmittelschäumen mittels Lattice-Boltzmann-Verfahren

Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW, Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie
Prof. Dr. Thomas Becker

TP 6 (AiF): Experimentell validierte Simulation strömungsinduzierter Effekte auf Proteinschäume mittels Lattice-Boltzmann-Methoden (zentrales Projekt)

Universität Erlangen-Nürnberg
Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für Strömungsmechanik
Prof. Dr. Antonio Delgado
Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Informatik (Systemsimulation)
Prof. Dr. Ulrich Rude

Koordination: Prof. Dr. Antonio Delgado

Universität Erlangen-Nürnberg, Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für Strömungsmechanik

Beteiligte Wirtschaftsverbände:

- Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin
- Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Bonn
- Vereinigung zur Förderung der Milchwissenschaftlichen Forschung an der Technischen Universität München e. V., Freising-Weihenstephan

Zahl der beteiligten Unternehmen im Projektbegleitenden Ausschuss:

- 28

Teilprojekt 1 (DFG)

Einfluss von Proteinen auf die Schaumbildung und Schaumstabilität

Prof. Dr. Wolfgang Peukert¹

Dr. Björn Braunschweig¹

Dipl.-Ing. Kathrin Engelhardt¹

Dr. Reinhard Miller²

Dr. Georgi Gochev²

¹ Universität Erlangen-Nürnberg, Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik

² Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Abteilung Grenzflächen, Golm

Motivation

In Lebensmitteln zeichnen sich geschäumte Produkte durch einen hohen Genusswert aus. Beispiele sind Desserts, Mousses, Milchschaum, aber auch Brot oder Biskuit. Dabei stellt Schaum ein sehr komplexes Produkt dar, dessen Eigenschaften nur schwer kontrolliert werden können. Um Einflussgrößen auf die Produkteigenschaften ermitteln zu können, wird in diesem Projekt ein hierarchischer Ansatz entlang der Längenskala des Schaums auf den Ebenen Schaum, Schaumlamelle und der Wasser-Luft-Grenzfläche verfolgt (**Abb. 1**).

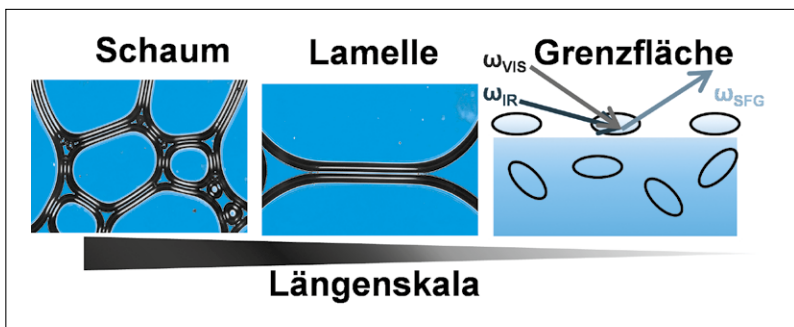


Abb. 1: Schematische Darstellung der verschiedenen Hierarchie-Ebenen im Schaum, welche Struktur-Eigenschaftsbeziehungen eingehen können.

Schaum besteht aus Luftblasen, die von dünnen Flüssigkeitsfilmen - den Schaumlamellen - umgeben sind. Die Lamellen selbst und damit notwendigerweise auch der makroskopische Schaum sind dominiert von Grenzflächen. Die Längenskala vom Schaum über die Lamelle bis zur Grenzfläche reicht von einigen Zentimetern für den makroskopischen Schaum, über die bis zu einigen hundert Nanometer dünnen Lamellen zur Wasser-Luft(Gas)-Grenzfläche, welche aus nur wenigen Molekülagagen, z.B. von Proteinen, Tensiden oder Fetten, aufgebaut ist. Die Adsorption dieser Moleküle beeinflusst folglich nicht nur die Eigenschaften der Grenzfläche selbst, sondern wirkt sich nachhaltig auf die Schaumlamellen und die Eigenschaften des Schaums aus. Hieraus wird deutlich, dass eine Kontrolle der Schaumstruktur ohne Verständnis der physikochemischen Eigenschaften der Wasser-Luft-Grenzfläche, welche gezielt mit grenzflächenaktiven Molekülen modifiziert werden kann, schwierig ist. Daher wird nach Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen den drei Längenskalen gesucht. Sind diese Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gefunden, können Produkteigenschaften durch Variation der Grenzflächeneigenschaften gezielt eingestellt und ggf. vorhergesagt werden. Ein molekulares Verständnis der Grenzfläche ist folglich der Schlüssel, um die Eigenschaften der Grenzfläche und damit die Produkteigenschaften zu kontrollieren.

Trotz zahlreicher Untersuchungen von Protein- und Tensid-Adsorptionsschichten an der Phasengrenze Wasser-Luft ist eine genaue Korrelation von Grenzflächen- und Schaumeigenschaften bisher nur qualitativ möglich. Dies liegt neben der komplexen Zusammensetzung realer Schäume (Proteine, Mineralstoffe, Fette...) und der Vielzahl an Einflussgrößen (pH, Temperatur...) auch an messtechnischen Limitationen. Nötig sind grenzflächensensitive Messtechniken, die Proteine, Tenside etc. direkt an der Wasser-Luft-Grenzfläche nachweisen können. Hierfür eignet sich besonders die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (SFS). Diese ist grenzflächensensitiv und gibt molekülspezifische Informationen über die Zusammensetzung, Ordnung und Orientierung der adsorbierten Schicht. Durch die Kombination mit weiteren grenzflächensensitiven Methoden wie Ellipsometrie und Tensiometrie sowie grenzflächenrheologischen Untersuchungen kann ein detailliertes Bild der proteinmodifizierten Wasser-Luft-Grenzflächen gezeichnet werden. Die Ergebnisse der Grenzfläche können sowohl mit Untersuchungen an Lamellen als auch an Schäumen korreliert werden. Des Weiteren dienen die erhaltenen Ergebnisse als Eingangsgrößen für ein Adsorptionsmodell sowie die in Teilprojekt (TP) 6 durchgeführte Lattice-Boltzmann-Modellierung.

Betrachtet wurde in diesem Projekt die Adsorption des Milchproteins β -Lactoglobulin (BLG) an der Wasser-Luft-Grenzfläche und deren Einfluss auf die Schaumstabilität. Proteine sind geladene Moleküle, deren Wechselwirkungen untereinander die Eigenschaften der Grenzfläche beeinflussen. Daher stand zunächst die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von reinem BLG unter Variation von pH und Ionenstärke im Vordergrund. Anschließend wurden Mischungen des Proteins mit (Modell)tensiden untersucht.

Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption von BLG

Die Oberflächenladung von Proteinen und die daraus resultierende elektrische Doppelschicht wird durch den pH-Wert der Proteinlösung bestimmt, welcher den Protonierungsgrad von Aminosäuren, wie Histidin, Glutamat oder Aspartat, an der Proteinoberfläche bestimmt. Dabei wirken pH-Werte abseits des isoelektrischen Punkts aufgrund der starken abstoßenden Ladung zwischen den Molekülen kolloidal stabilisierend, wohingegen die verschwindende Nettoladung am isoelektrischen Punkt zur Aggregation führt. Ladung spielt also eine entscheidende Rolle für das Verhalten von Proteinen in kolloidalen Lösungen, was folglich Auswirkungen auf deren Verhalten an der Grenzfläche hat.

Um die Kinetik, Thermodynamik und Grenzflächendilatationsrheologie zu untersuchen, wurden die Methoden der oszillierenden Tropfen bzw. Blasenprofilanalyse verwendet. Die Untersuchungen der Grenzflächendilatationsrheologie in Abhängigkeit von der Oszillationsfrequenz f und der Deformationsfläche ($\Delta A/A$) ergaben, dass der elastische Anteil E' des komplexen viskoelastischen Moduls $E = E' + iE''$ den viskosen Term um eine Größenordnung übersteigt und daher geeignet ist, um die Grenzflächenrheologie allein zu beschreiben.

Zunächst wurde die Adsorptionsisotherme von BLG bei verschiedenen pH-Werten bestimmt (**Abb. 2a**). Es findet ein starker Anstieg des Oberflächendrucks bei kleinen Proteinkonzentrationen im sogenannten vorkritischen Konzentrationsbereich statt. An diesen Bereich schließt sich ein Plateaubereich, der sogenannte postkritischen Konzentrationsbereich, in dem der Oberflächendruck nur leicht zunimmt, an. Der Übergang der beiden Bereiche findet bei einem kritischen Oberflächendruck statt, an dem die Monolage gesättigt ist. Dieser liegt für BLG bei einer Konzentration von $\sim 0,1 \mu\text{M}$. Daher wurden für die folgenden Messungen Proteinkonzentrationen von 10 und 15 μM gewählt. Die Isotherme wurde theoretisch analysiert und mit Hilfe eines auf der FRUMKIN-Isotherme basierenden Modells modelliert. Hieraus und aus den grenzflächenrheologischen Daten konnten thermodynamische Parameter erhalten werden, welche wiederum in die Modellierung der Adsorptionskinetik einfließen. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse findet sich in [1].

Mit Hilfe von Zetapotentialmessungen wurde der isoelektrische Punkt von BLG im Volumen zu pH 5,1 bestimmt. Das heißt bei diesem pH-Wert trägt das Protein keine Nettoladung und der hydrophobe Charakter und damit die Oberflächenaktivität der Proteine steigen an. Dies wiederum führt zur beschleunigten Adsorption von BLG an der Wasser-Luft-Grenzfläche bei pH-Werten um pH 5 (**Abb. 2a und b**), was sich in einem Maximum des Oberflächendrucks Π widerspiegelt. Dieser Trend bleibt auch bei verschiedenen Altern der Grenzfläche erhalten (**Abb. 2b**). Aufgrund der stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen steigt auch E' am isoelektrischen Punkt an.

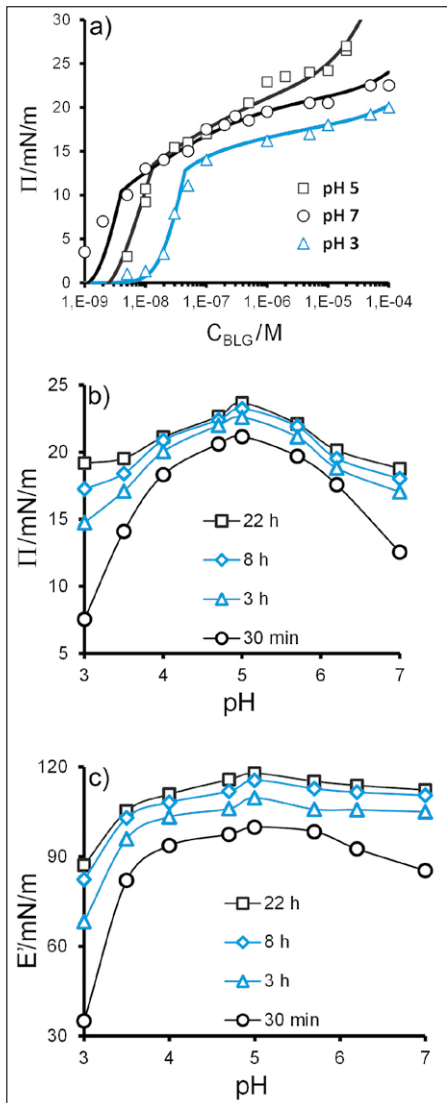


Abb. 2: a) Adsorptionsisothermen von BLG in Abhängigkeit vom pH-Wert in 10 mM Phosphatpuffer nach 22 h b) Oberflächendruck Π und c) Grenzflächenviskosität E' von $10^{-6} M$ BLG in Abhängigkeit des pH-Werts und verschiedenen Zeiten nach Herstellung der Grenzfläche.

Weitere Eigenschaften der Grenzfläche wurden im Folgenden mit SFS und Ellipsometrie untersucht. Die erniedrigten repulsiven Kräfte am isoelektrischen Punkt sowie die erhöhte Grenzflächenaktivität führen zu größeren Schichtdicken [2]. Am isoelektrischen Punkt bilden sich dicke Proteinschichten, die im Bereich von zwei bis drei Monolagen liegen. Bei pH-Werten ober- und unterhalb des isoelektrischen Punkts werden diese Schichten aufgrund der zunehmend repulsiven Kräfte dünner bis sich nur noch eine Monolage an der Grenzfläche befindet. Die molekulare Struktur der Grenzfläche wurde mit Hilfe von SF-Messungen untersucht (**Abb. 3a**). Die Spektren weisen besonders im Bereich der ladungssensitiven O-H-Streckschwingungen von Wassermolekülen an der Grenzfläche eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert auf [3]. In **Abb. 3a** sind die SF-Spektren im Bereich

der CH- und OH-Banden dargestellt. Die Zuordnung der Banden in diesem Bereich kann **Tab. 1** entnommen werden. Deutlich zu erkennen sind die OH-Banden des tetraedrisch (3.200 cm^{-1}) und asymmetrisch (3.450 cm^{-1}) gebundenen Wassers. Diese zeigen eine deutliche Abnahme in ihrer Amplitude von pH 3,6 bis pH 5, bevor sie mit weitersteigendem pH-Wert wieder zunehmen.

Tab. 1: Zuordnung der SF-Banden von Proteinen im Bereich der CH- und OH-Schwingungen

Bande	Position [cm ⁻¹]	Referenz
CH ₂ (ss)	2850	[4–6]
CH ₃ (ss)	2875	[4–6]
CH ₃ (F)	2936	[4–6]
arom. CH	3060	[4–6]
OH (ss)	3200	[3, 7, 8]
OH (ss)	3450	[3, 7, 8]

Dieses Verhalten wird besonders deutlich, wenn die Amplitude der OH-Banden als Funktion des pH-Werts aufgetragen wird (**Abb. 3b**). Hier ist sehr deutlich ein Minimum der Amplituden am isoelektrischen Punkt zu erkennen. Das Amplitudenminimum am isoelektrischen Punkt kann zwei Ursachen haben: Die Amplitude A_k der Banden ist abhängig von Anzahldichte N und dem Orientierungsmittel aus Ramanpolarisierbarkeit α_k und dem dynamischen Dipolmoment μ_k der adsorbierten Spezies: $A_k = N(\alpha_k \mu_k)$. Eine Abnahme der Anzahldichte N bei diesem pH Wert würde bedeuten, dass am isoelektrischen Punkt weniger Proteine an der Grenzfläche adsorbieren, was jedoch aufgrund der Schichtdickenbestimmungen mittels Ellipsometrie [2] und der Messungen des Oberflächendrucks Π (**Abb. 2**) ausgeschlossen werden kann. Daher kann nur ein Minimum im Orientierungsmittel die Ursache sein. Bei pH-Werten um den isoelektrischen Punkt liegt aufgrund des durch die Proteine geringen eingetragenen lokalen elektrischen Felds ein Minimum in der Ordnung der Wassermoleküle vor.

Die Ursache hierfür liegt in dem von den Proteinen erzeugten lokalen elektrischen Felds an der Grenzfläche: Bei pH 5 ist das von den Proteinen erzeugte lokale elektrische Feld an der Grenzfläche aufgrund der niedrigen Proteinnettoladung sehr schwach, was zu einer geringeren Ausrichtung der Wassermoleküle führt (**Abb. 4** Mitte). Mit steigender Proteinnettoladung abseits des isoelektrischen Punktes erhöht sich die durch die Proteine eingebrachte Ladung, was zu einer stärkeren Orientierung der Wassermoleküle (**Abb. 4** links und rechts) und somit zur Erhöhung der OH-Amplituden führt. Des Weiteren wird aus **Abb. 3** erkennbar, dass sich die Orientierung der Wassermoleküle um 180° zwischen pH-Werten unterhalb und oberhalb des isoelektrischen Punktes ändert: Aufgrund dieser Phasenänderung und der Interferenz der OH-Banden mit der proteinspezifischen aromatischen CH-Streckschwingung bei $\sim 3.060 \text{ cm}^{-1}$, erscheint diese Bande in **Abb. 3** für pH-Werte unterhalb des isoelektrischen Punktes als lokales Maximum und oberhalb des isoelektrischen Punktes als lokales Minimum. Mit Hilfe der SFS-Messungen kann also eine Ladungsumkehr an der Grenzfläche am isoelektrischen Punkt direkt nachgewiesen werden.

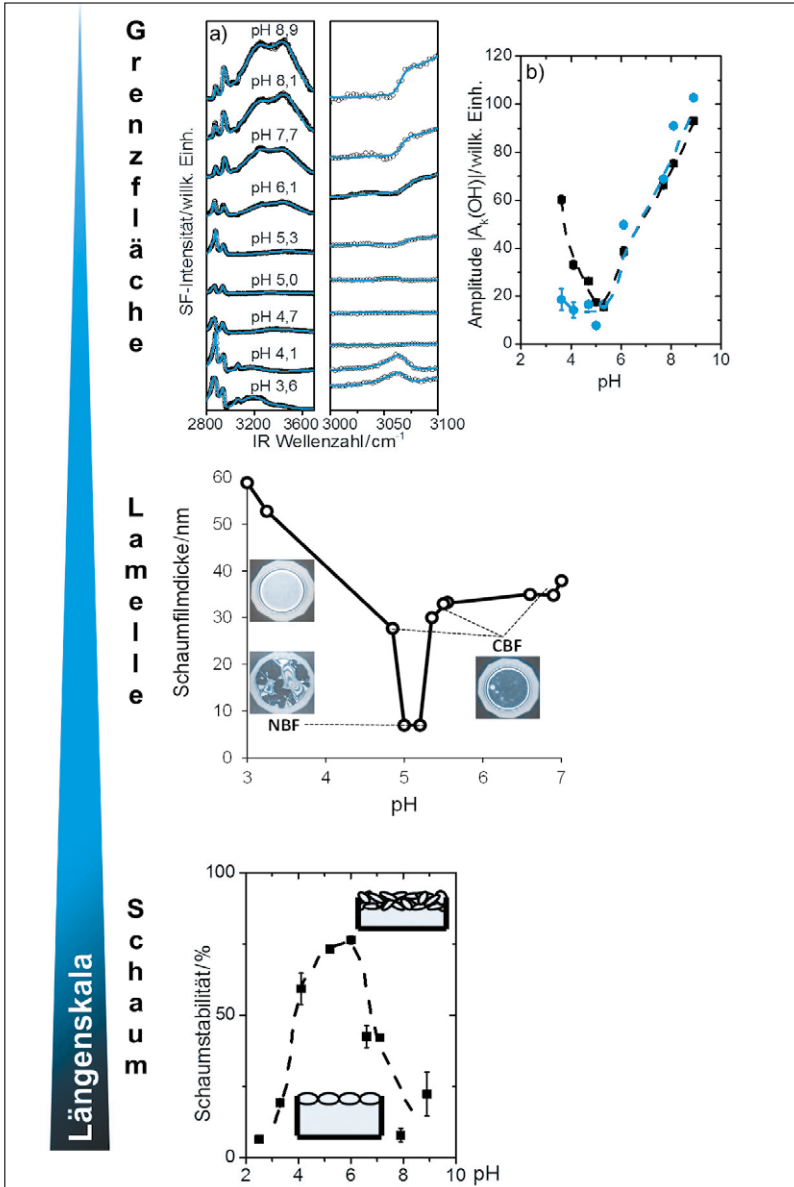


Abb. 3: Grenzfläche: a) SF-Spektren (15 μM) im Bereich der CH- und OH-Banden sowie b) OH-Amplituden für die OH-Streckschwingungen bei $\sim 3.200\text{ cm}^{-1}$ (■) und $\sim 3.450\text{ cm}^{-1}$ (●). Lamelle: Filmdicken (10 μM); Newton- und Common-Black-Films (NBF und CBF). Schaum: Schaumstabilität (55 μM) von BLG in Abhängigkeit des pH-Werts.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei pH-Werten um den isoelektrischen Punkt ungeordnete Multilagen an der Grenzfläche vorliegen, wohingegen bei pH-Werten höher oder niedriger als 5 dünnere Proteinlagen mit höherer molekularer Ordnung und einer Vorzugsorientierung vorliegen [9]. Verlässt man die Ebene der Grenzfläche und betrachtet die Untersuchungen an dünnen Schaumlamellen (**Abb. 3**), wird deutlich, dass Filme im Adsorptionsgleichgewicht nur erhalten werden können, wenn ausreichend Proteinladung vorliegt [10]. Die dünnen Filme werden durch abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den beiden dünnen Filmen stabilisiert. Am isoelektrischen Punkt ist die Ladung sehr gering, so dass nur NEWTON-BLACK-Filme (NBF) erhalten werden können.

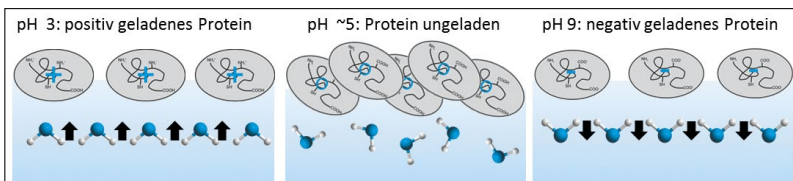


Abb. 4: Ausrichtung der Wassermoleküle durch das lokale elektrische Feld der Proteine. Zur Veranschaulichung wurde die maximal mögliche Ausrichtung gezeigt. Tatsächlich werden die Wassermoleküle nur zu einem geringen Teil ausgerichtet.

Diese Filme sind sehr instabil und reißen schnell. Erhöht man jedoch die Proteinkonzentration auf $100 \mu\text{M}$ sind auch diese Filme stabiler [10]. Diese erhöhte Filmstabilität sowie die dicken und ungeordneten Adsorptionsschichten am isoelektrischen Punkt führen zu einer erhöhten Schaumstabilität. Dies konnte in eigenen Messungen zur Schaumstabilität (**Abb. 3**) und auch in komplementären Messungen in TP 3 gezeigt werden [11]. Des Weiteren ist eine Korrelation mit dem rheologischen Verhalten der Schäume möglich (TP 2, AG Willenbacher). Maximale Scherviskositäten am isoelektrischen Punkt können nun von molekularer Seite verstanden werden. Die starren, dicken und ungeordneten Schichten am isoelektrischen Punkt verleihen dem Schaum eine höhere Resistenz gegen den eingebrachten Scherstress. Mit Änderung des pH-Werts wird die Resistenz gegen Scherstress aufgrund der dünneren und weniger elastischen adsorbierten Schichten verringert. Eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse kann in den gemeinsamen Publikationen [2, 9] mit den Arbeitsgruppen Kulozik (TP 3) und Willenbacher (TP 2) sowie weiteren Publikationen zu diesem Thema [10] nachgelesen werden.

Einfluss von Ionen auf die Adsorption von BLG

Neben dem pH-Wert können Ionen verwendet werden, um die Proteinladung zu variieren. Ionen spielen in der Milch eine große Rolle, wobei besonders NaCl, KCl, und CaCl_2 vorkommen. Ionen können spezifisch oder unspezifisch mit Proteinen in Wechselwirkung treten und beeinflussen so das Verhalten der Proteine. Es wurden Untersuchungen für verschiedene Salze und deren Ionenstärken durchgeführt.

In **Abb. 5** sind SFS-Spektren im Bereich der aromatischen CH-Streckschwingungen für verschiedene Ionenstärken von NaCl und CaCl_2 dargestellt. Im Bereich der OH-Banden (nicht dargestellt) ist der Rückgang der Intensitäten der OH-Banden mit steigender Ionenstärke zu beobachten. Ab einer Ionenstärke von $\sim 1\text{M}$ NaCl bzw. 10 mM CaCl_2 sind die Intensitäten nahezu null. Wie bereits beschrieben, reagieren OH-Banden sehr sensitiv auf Änderungen des lokalen elektrischen Felds an der Grenzfläche [3]. Die Abnahme der Amplituden ist auf eine Abnahme des lokalen elektrischen Felds zurückzuführen, welches die Wassermoleküle nicht mehr ausrichten kann (**Abb. 4**). Dies wird verursacht durch die Abschirmung der Proteinladung mit zunehmender Ionenstärke. Neben der Ladungsabschirmung ändert sich wie schon zuvor bei pH-Werten nahe dem IEP (**Abb. 3**) die Polarität der aromatischen CH-Streckschwingung bei $\sim 3.060\text{ cm}^{-1}$. Bis zu einer NaCl-Konzentration von $0,1\text{ M}$ erscheint sie als lokales Minimum und bei größeren NaCl-Konzentrationen als Maximum. Dieses Verhalten wird daher analog zur Veränderung der Oberflächenladung mit dem pH-Wert durch eine Ladungsumkehr der Grenzfläche aufgrund einer spezifischen Adsorption von Ionen verursacht. Durch die steigende Konzentration von NaCl kommt es zu einer Ladungsänderung der Proteinoberfläche und damit zu einer Umkehr des elektrischen Feldes. Dementsprechend ändert sich die mittlere Orientierung der Wassermoleküle an der Grenzfläche, wodurch sich die Phase der OH-Banden in den SF-Spektren um 180° verschiebt. Im Bereich von hohen NaCl-Konzentrationen kommt es zu einer konstruktiven Interferenz, die sich als lokales Maximum bei 3.060 cm^{-1} im SFS-Spektrum darstellt. Hingegen bildet sich bei kleinen Elektrolyt-Konzentrationen eine destruktive Interferenz aus, die zu einem lokalen Minimum im Spektrum bei 3.060 cm^{-1} führt.

Für CaCl_2 lässt sich ein ähnliches Verhalten mit steigender Ionenstärke feststellen. Allerdings ist die Ladungsumkehr zu kleineren Ionenstärken von $\sim 1\text{ mM}$ verschoben. Es ist bekannt, dass Ca^{2+} eine hohe Affinität zu den Carboxylatgruppen von BLG besitzt und im Gegensatz zu monovalenten Ionen, wie Na^+ , dessen Aggregation fördert [12, 13]. Die hohe Affinität zu Ca^{2+} zeigt sich auch im hohen Bindungsvermögen von bis zu $14,1\text{ mg Ca}^{2+}$ pro Gramm Protein [14], was neben den calciumbindenden Kaseinen den ernährungsphysiologischen Wert von Milch ausmacht. Die Aggregation der BLG-Moleküle führt auch zur Verschiebung des Nulldurchgangs des Zetapotentials zu höheren Ionenstärken (nicht gezeigt). Außerdem erhöhen aggregierte BLG-Moleküle die Schichtdicke, da dickere Strukturen an der Grenzfläche adsorbiert sind. Dies wird unterstützt von SF-Messungen im Bereich der Carboxylat- und Amid-I-Banden sowie komplementären Ellipsometriemessungen (nicht gezeigt).

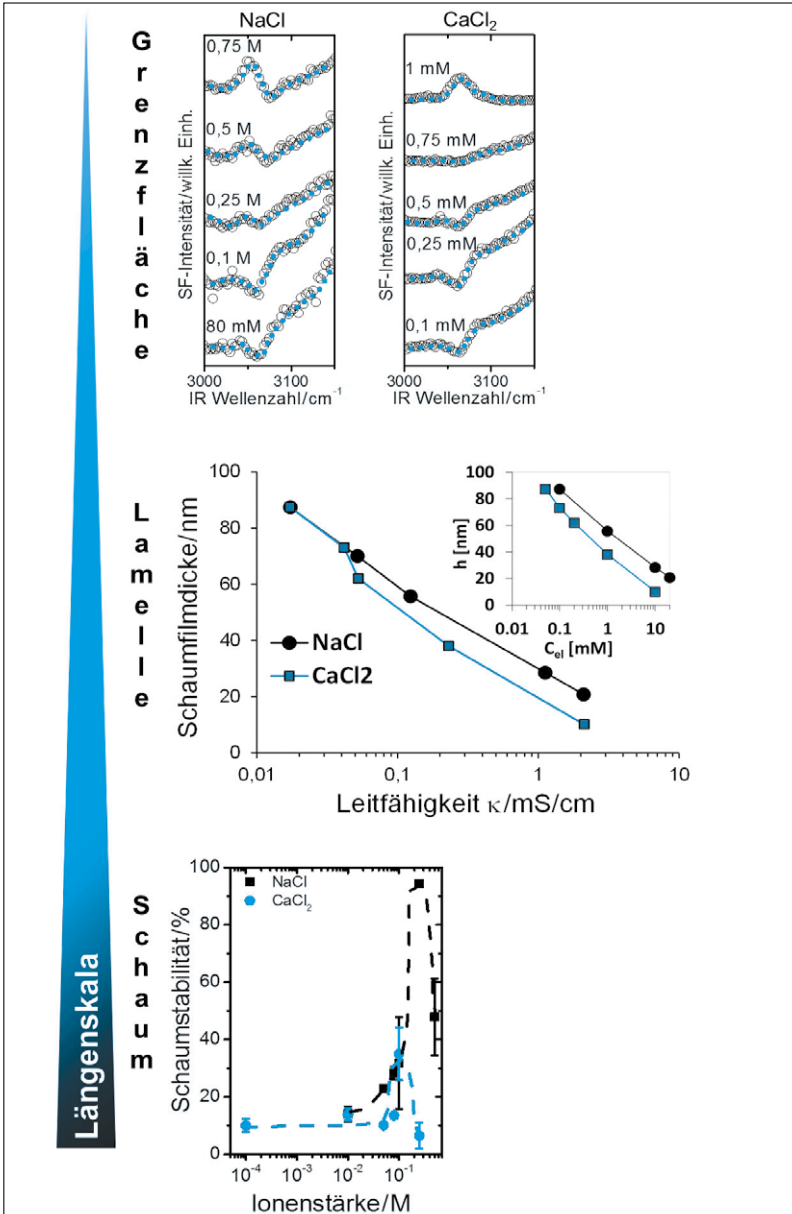


Abb. 5: Grenzfläche: SF-Spektren von 15 μ M BLG in Abhängigkeit der NaCl und CaCl₂ Ionenstärke im Bereich der aromatischen CH-Streckschwingungen. Lamelle: Filmdicken (10 μ M). Schaum: Schaumstabilität (15 μ M) von BLG in Abhängigkeit der Ionenstärke.

Bei den Schaumfilmen kann die Ladungsabschirmung mit steigender Ionenstärke beobachtet werden. Bei kleinen Ionenstärken werden aufgrund der elektrostatischen Stabilisierung dickere Schaumfilme erhalten. Die Ladungsabschirmung in Elektrolyten korreliert direkt mit der Leitfähigkeit κ der Lösungen. Da bei den dünnen Filmen die Mobilität der Ionen wichtig ist, werden die Schaumfilmdicken in Abhängigkeit von κ und nicht der Ionenstärke, die die Mobilität vernachlässigt, verglichen. Ab einem bestimmten Wert von κ ist der Abschirmungseffekt von NaCl und CaCl₂ gleich und die Filmdicke wird nur durch die Oberflächenladung bestimmt. In **Abb. 5** wird deutlich, dass die Oberflächenladung für CaCl₂ kleiner ist und daher die Filmdicke niedriger ist als für NaCl. Aufgrund der höheren Valenz von Ca²⁺ ist der Einfluss stärker ausgeprägt und zu niedrigeren Konzentrationen verschoben, wie auch schon in den SFS-Messungen gezeigt wurde. Die Schaumstabilität in **Abb. 5** zeigt einen ähnlichen Verlauf. Hier bildet sich ein Maximum im Bereich von 0,25 M NaCl, das mit dem Punkt der Ladungsumkehr in etwa zusammenfällt. Aufgrund der abgeschirmten Nettoladung von BLG durch NaCl kommt es nicht mehr zur elektrostatischen Abstoßung der Proteinmoleküle. Sie lagern sich näher zusammen und bilden dickere adsorbierte Schichten aus, die sich positiv auf die Schaumstabilität auswirken. CaCl₂ zeigt dasselbe Verhalten, wobei das Maximum wieder bei kleineren Ionenstärken zu finden ist. Wie beim pH-abhängigen Verhalten von BLG zeigt sich also auch hier ein Zusammenhang von makroskopischer Schaumstabilität mit der mikroskopischen Grenzflächenstruktur. Die Ionenstärken, an denen sich die Ladung an der Grenzfläche ändert, sind besonders geeignet, um Schäume zu stabilisieren.

Mischungen von BLG mit Tensiden

Mischungen aus Proteinen und Tensiden finden zahlreiche Anwendung in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten sowie in Detergentien [15–17]. Aber auch in Lebensmitteln werden kleine Moleküle als Stabilisatoren für Schäume verwendet. Dabei treten Tenside mit Proteinen in Wechselwirkung und können Komplexe bilden, die die Grenzflächeneigenschaften und damit die Schaumeigenschaften beeinflussen. Daher ist es wichtig, das Verhalten derartiger Mischungen auf molekularem Niveau besser zu verstehen. Bisher konnten Erkenntnisse nur über indirekte Methoden, wie Grenzflächenspannungsmessungen [18,19], Grenzflächenrheologie [20] oder Vermessungen dünner Filme [20], gewonnen werden. Ein direkter Nachweis von Protein-Tensid-Komplexen an der Phasengrenze und deren molekulare Struktur ist mit diesen Methoden nicht möglich. Die SFS ist sowohl inhärent grenzflächensensitiv und besitzt die entsprechende Empfindlichkeit, um sowohl die Zusammensetzung als auch die Struktur von Grenzflächen zu untersuchen. Daher ist sie besonders geeignet, um Protein-Tensid-Komplexe an der Grenzfläche nachzuweisen. Im Rahmen des Projekts wurden Mischungen mit verschiedenen (Modell)tensiden, wie CTAB, DoTab, Hexadecyllactat und SDS, durchgeführt. Als Beispiel werden im Folgenden nur die Ergebnisse der Untersuchungen mit SDS vorgestellt.

Verwendet wurde BLG bei zwei verschiedenen pH-Werten. Wie bereits gezeigt wurde, ist BLG bei einem pH-Wert von 3,8 positiv und bei einem pH-Wert von 6,7 negativ geladen. SDS ist als anionischer Emulgator bei diesen pH-Bedingungen immer negativ geladen. Das heißt durch Variation des pH-Wertes der BLG-Lösung können die Wechselwirkungen zwischen BLG und SDS gezielt gesteuert werden. Bei pH 3,8 liegen attraktive elektrostatische Wechselwirkungen vor, während bei pH 6,7 repulsive elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen dominieren. Eine detaillierte Übersicht über alle Ergebnisse findet sich in [21].

In **Abb. 6** sind zunächst die Adsorptionsisothermen dargestellt. Für BLG bei einem pH-Wert von 6,7 kann sehr deutlich der Übergang von der proteindominierten zur SDS-dominierten Grenzfläche anhand der Grenzflächenspannung erkannt werden. Diese fällt von 55 mN/m auf ca. 35 mN/m bei den höchsten SDS-Konzentrationen ab und nähert sich damit der Isothermen von reinem SDS schrittweise an. Bei einem neutralen pH-Wert findet also eine Verdrängung von BLG durch SDS statt. Die Wechselwirkungen zwischen BLG und SDS sind dabei überwiegend hydrophober Natur, so dass sich schwache BLG-SDS-Komplexe ausbilden können. Bei den dargestellten Messdaten mit einer BLG-Konzentration von 15 μM ist erkennbar, dass die Isotherme bei hohen SDS-Konzentrationen nicht auf die Werte der reinen SDS-Isothermen abfällt, was darin begründet ist, dass einige dieser Komplexe an der Grenzfläche verbleiben. Die Verdrängung von BLG durch SDS bei diesem pH-Wert konnte auch mit SF-Messungen und Ellipsometriemessungen belegt werden, was ausführlich in [21] diskutiert wird.

Für die Stabilisierung von Schäumen hat sich jedoch ein pH-Wert von 3,8 als interessanter herausgestellt, weshalb diese Ergebnisse hier dargestellt werden. An der Isotherme bei einem pH der Lösung von 3,5 ist zu erkennen, dass die Grenzflächenspannung stärker reduziert wird als für den Lösungen mit einem pH-Wert von 6,7. Die gebildeten BLG-SDS-Komplexe sind hydrophober und damit grenzflächenaktiver. Diese Komplexe konnten mit Hilfe von SFS auch direkt an der Grenzfläche nachgewiesen werden. In **Abb. 6** sind die Ergebnisse der SF-Messungen in drei spektralen Bereichen zusammengefasst. Die einzelnen spektralen Bereiche liefern jeweils molekülspezifische Informationen über SDS-, BLG- und Wasser-Moleküle an der Grenzfläche.

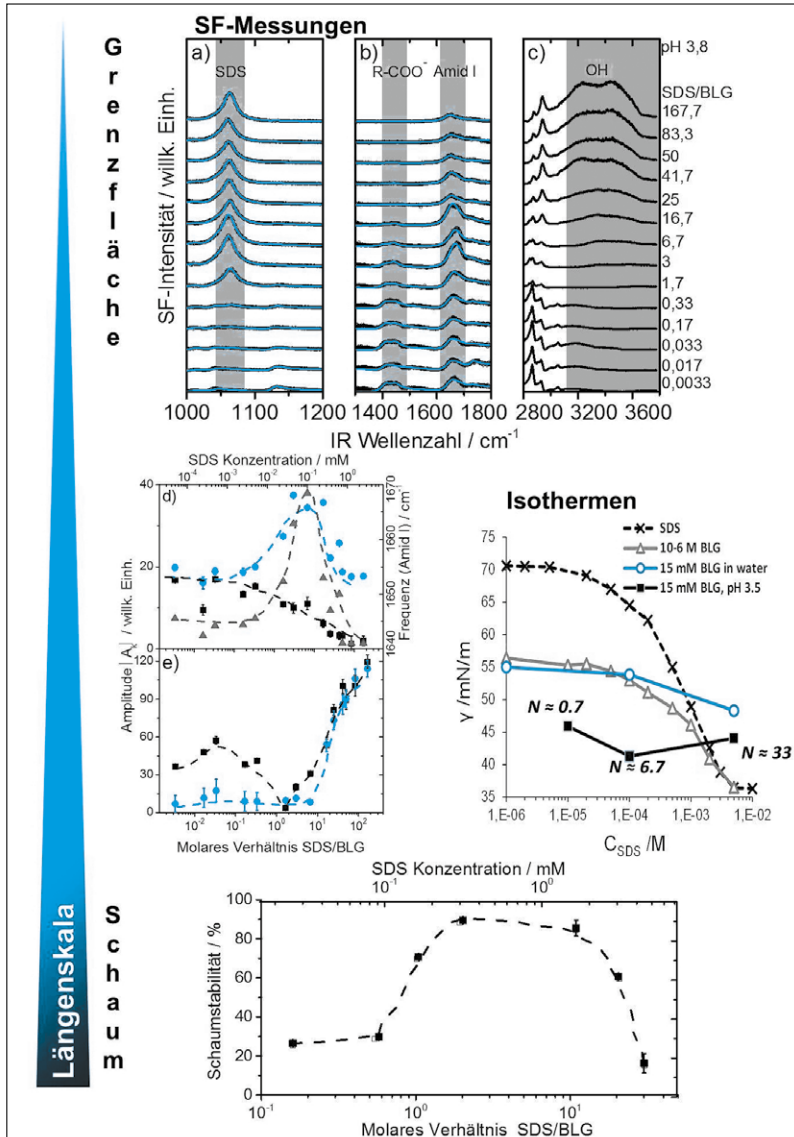


Abb. 6: Grenzfläche: Adsorptionsisothermen von BLG in Abhängigkeit der SDS-Konzentration und SF-Spektren (a-c) in Abhängigkeit der SDS-Konzentration sowie die daraus erhaltenen Amplituden (15 μM BLG, pH 3,8) mit d) Carboxylat-(■) und Amid I (●)-Banden sowie Frequenzverschiebung der Amid I-Bande (▲) und e) der OH-Streckschwingungen bei ~3.200 cm⁻¹ (■) und ~3.450 cm⁻¹ (●) mit steigender SDS-Konzentration für pH 3,8. Gestrichelte Linien führen das Auge. Schaum: Schaumstabilität (150 μM BLG, pH 3,8) in Abhängigkeit der SDS-Konzentration.

Die Spektren in **Abb. 6a** werden von der stark ausgeprägten (SO_3^-)-symmetrischen Streckschwingung von SDS bei $\sim 1.070 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Diese Schwingungsbande ermöglicht somit den direkten Nachweis von SDS-Molekülen an der Grenzfläche. In der **Abb. 6b** finden sich Spektren der proteinspezifischen Carboxylat- und Amid-I-Banden, wohingegen in **Abb. 6c** CH- und OH-Streckschwingungen dominieren. Es fällt auf, dass sich die Spektren in **Abb. 6a** für molare Verhältnisse kleiner 1,7 kaum ändern. Bis zu dieser Konzentration ist keine Adsorption von SDS anhand der S-O-Streckschwingung bei 1.070 cm^{-1} festzustellen. Bei molaren Verhältnissen $>1,7$ wird die S-O-Streckschwingung deutlich erkennbar und dominiert zunehmend die Spektren in diesem Spektralbereich. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der OH-Banden in **Abb. 6c** bis zu molaren Verhältnissen von 1,7 stark ab. Wird die SDS-Konzentration weiter erhöht, steigt die Intensität der (S-O)- Streckschwingung weiter an und die Intensität der OH-Banden zwischen 3.200 und 3.450 cm^{-1} nimmt ebenfalls zu. Dahingegen nimmt die Intensität der Carboxylat-Bande (**Abb. 6b**) mit steigender SDS-Konzentration kontinuierlich ab. Die Intensität der Amid-I-Bande steigt an und erreicht bei molaren Verhältnissen von 6,7 ein Maximum, bevor sie wieder abfällt (**Abb. 6b**). Hier ist die Amid-I-Bande außerdem in ihrer Frequenz von $\sim 1.645 \text{ cm}^{-1}$ zu 1.668 cm^{-1} blauverschoben, was eine Veränderung der Sekundärstruktur aufgrund der vorhandenen Protein-Tensid-Komplexbildung nahe legt.

Um die Veränderungen in den Spektren quantitativ zu erfassen, sind in **Abb. 6** die Amplituden der Carboxylat-, Amid-I-, und OH- Banden sowie die Frequenzverschiebung der Amid-I-Bande für den pH-Wert von 3,8 dargestellt. In **Abb. 6d** wird das Maximum in der Amid-I-Amplitude zwischen molaren Verhältnissen von 3 bis 16,7 deutlich. Dieses Maximum liegt nahe dem Minimum der OH-Amplituden zwischen molaren Verhältnissen von 1,7 bis 6,7. Da unterhalb eines molaren Verhältnisses von 1,7 keine Intensität der S-O-Streckschwingung zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass weder SDS noch BLG-SDS-Komplexe an die Grenzfläche adsorbieren. Aufgrund der Komplexbildung von BLG und SDS im Volumen, gibt es Wechselwirkungen durch SDS hauptsächlich im Volumen und zunächst sind nur native Proteine an der Grenzfläche sichtbar. Erst bei molaren Verhältnissen >3 ist die SDS-Konzentration hoch genug, dass nahezu alle BLG-Moleküle mit SDS gesättigt sind und somit freies SDS an die Grenzfläche adsorbieren kann. Dies wird im Anstieg der S-O-Streckschwingung und der Frequenzverschiebung der Amid-I-Bande deutlich.

Frequenzverschiebungen der Amid-I-Bande (**Abb. 6d**) zu höheren Wellenzahlen erscheinen zwischen molaren Verhältnissen von 1,7 und 16,7 und werden in der IR-Spektroskopie dem erhöhten Gehalt an Windungen zugeschrieben. Da BLG die SDS-Moleküle mit hoher Affinität bindet, ist eine Änderung der Proteinstruktur durch die Bindung von SDS nicht überraschend. Diese Beobachtung wird weiterhin gestützt durch Ergebnisse aus Photolumineszenz-, NMR- und SANS-Experimenten, die den Einfluss von SDS auf die Proteinstruktur untersucht haben. Das Minimum der OH-Amplituden (**Abb. 6e**) kann durch eine Ladungs-

umkehr der Grenzfläche erklärt werden. Wie schon für das pH-abhängige Verhalten von BLG beschrieben, reagieren Wassermoleküle sehr sensitiv auf adsorbierte Ladungen. Ein geladenes Molekül, wie reines BLG oder SDS, induzieren ein elektrisches Feld an der Grenzfläche, was zur Ausrichtung und Polarisierung der Wasser-Moleküle an der Grenzfläche führt. Wird die positive Proteinladung abgeschirmt, was hier durch die Bindung von SDS an BLG geschieht, nimmt die Ladung an der Grenzfläche ab. Daher werden die Wassermoleküle nicht mehr ausgerichtet, was zur Abnahme der OH-Banden führt. Der erneute Anstieg in der SFS-Intensität der OH-Banden für molare Verhältnisse >3 liegt darin begründet, dass freies SDS an der Grenzfläche adsorbiert und so die negative Ladung an der Grenzfläche erhöht wird. Ein weiterer Nachweis für die Ladungsumkehr findet sich in der Polarität der aromatischen CH-Schwingung bei $\sim 3.060 \text{ cm}^{-1}$, die aufgrund der Interferenz mit den OH-Banden für molare Verhältnisse kleiner 1 als lokales Minimum und für höhere molare Verhältnisse als lokales Maximum erscheint.

Wie in **Abb. 6d** gezeigt, weisen die Amplituden der Amid-I-Banden ein Maximum auf. Dieses Maximum kann entweder im Anstieg der Anzahldichte oder in einer Änderung des Orientierungsmittels begründet sein. Mit Hilfe von komplementären ellipsometrischen Messungen der Schichtdicken wurde deutlich, dass eine Zunahme der Anzahldichte der Moleküle an der Grenzfläche vorliegt. Ein Maximum der Schichtdicke ist zwischen molaren Verhältnissen von 1 bis 10 zu erkennen [21], welches mit dem Maximum der Amid-I-Amplituden und dem Minimum der OH-Amplituden direkt korreliert. In diesem Bereich adsorbieren die BLG-SDS-Komplexe bevorzugt an die Grenzfläche. Diese Schlussfolgerung wird weiter gestützt durch Messungen der Grenzflächenspannung (Isothermen, **Abb. 6**). Im Bereich eines molaren Verhältnisses von 6,7 sinkt die Grenzflächenspannung am stärksten ab, was der bevorzugten Adsorption der hydrophoben Komplexe entspricht.

Der Oberflächendruck weist also ebenso wie Amplituden und Schichtdicken ein Maximum im Bereich molarer Verhältnisse von 1 bis 10 auf [21] und bestätigt somit die bevorzugte Adsorption der Komplexe. Weiterhin zeigt dieser Anstieg, dass die Komplexe hydrophober und damit grenzflächenaktiver sind. Ein ähnliches Verhalten wurde in eigenen Arbeiten für Lysozym-SDS-Mischungen bei pH 7 festgestellt [22]. Lysozym trägt bei pH 7 eine positive Nettoladung und kann folglich auch über elektrostatische Wechselwirkungen mit SDS interagieren. Aufgrund der attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen werden Protein-SDS-Komplexe gebildet. Die hydrophoben BLG-SDS-Komplexe adsorbieren im Bereich molarer Verhältnisse von 1 bis 10 bevorzugt an der Grenzfläche. Aufgrund ihrer niedrigen Ladung kommt es nicht zur polaren Orientierung und Polarisation der Wassermoleküle an der Grenzfläche. Für kleinere SDS-Konzentrationen reagiert SDS im Volumen mit BLG und erscheint nicht an der Grenzfläche. Die Grenzfläche ist weitestgehend mit positiv geladenem BLG besetzt, was zur Ausrichtung der Wassermoleküle führt. Für höhere molare Verhältnisse

ist die Grenzfläche aufgrund der überwiegenden Adsorption von freiem SDS geladen und nähert sich einer reinen SDS-Grenzfläche an. Durch die negative Ladung des SDS kommt es zur polaren Orientierung der Wasserdipole, die um 180° entgegengesetzt zur durch positive Ladungen dominierten Grenzfläche ausgerichtet werden. Dieses Verhalten stimmt gut mit der Beschreibung von BHANDARI [23] überein. Demnach sind Wechselwirkungen zwischen Proteinen und ionischen Tensiden überwiegend elektrostatischer Natur und finden zwischen den Aminosäuren des Proteins und dem ionischen Tensid statt. Sind alle polaren Bindungsstellen des Proteins gesättigt (hier für molare Verhältnisse >10), gibt es zwischen Tensiden und Proteinen hydrophobe Wechselwirkungen, was zur Hydrophilisierung der Protein-Tensid-Komplexe führt. Dies wiederum erniedrigt die Grenzflächenaktivität der Komplexe [24, 25] und mündet in der Abnahme des Oberflächendrucks.

Es konnte durch die Verwendung der grenzflächensensitiven Messtechniken gezeigt werden, dass der pH-Wert des Proteins dazu verwendet werden kann, die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen BLG und SDS und damit auch die Grenzflächenstruktur zu verändern. Dabei wurden attraktive (pH 3,8) und repulsive (pH 6,7) Wechselwirkungen eingestellt. Es wurden drei Konzentrationsbereiche (I) unter, (II) am und (III) über dem Sättigungspunkt von BLG mit SDS identifiziert. (I) Für beide pH-Werte konnte kein SDS unterhalb molarer Verhältnisse von 1,7 an der Grenzfläche beobachtet werden. Für höhere SDS-Konzentrationen nimmt die Intensität der (SO_3^-)-Strettschwingung zu. Die Mischung von BLG mit SDS führt zur Ausbildung geladener Grenzflächen und zur polaren Orientierung der Wassermoleküle. (II) Mit Hilfe der mittleren Orientierung der Wassermoleküle konnte eine Ladungsumkehr der Grenzfläche zwischen molaren Verhältnissen von 1 bis 10 bei pH 3,8 nachgewiesen werden. Für niedrigere SDS-Konzentrationen wird die positive Ladung von BLG schrittweise abgeschirmt und für höhere SDS-Konzentrationen überkompensiert. Am Punkt der Ladungsumkehr sind die Amplituden der Amid-I-Banden maximal und weisen auf die bevorzugte Adsorption von BLG-SDS-Komplexen hin, was zur Erhöhung der Schichtdicke und des Oberflächendrucks führt. (III) Für molare Verhältnisse größer 10 nehmen die Amplituden der OH-Banden aufgrund der Adsorption von freiem SDS und der daraus resultierenden zunehmenden negativen Ladung zu. Für pH 6,7 liegt eine gemischte Grenzfläche vor, die bei hohen Tensid-Konzentrationen von SDS dominiert wird.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die einmalige Kombination der in diesem Teilprojekt angewendeten experimentellen Methoden hervorragend dazu geeignet ist, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen Grenzflächen, Schaumlamellen und makroskopischen Eigenschaften aufzuklären. Es kann festgehalten werden, dass Milieubedingungen, wie z.B. der pH-Wert des isoelektrischen Punktes, an dem eine Ladungsumkehr direkt an der Grenzfläche nachgewiesen werden konnte, besonders geeignet ist, um Schäume zu stabilisieren. Dabei kann die Ladungsumkehr neben der Änderung des pH-Wertes, auch durch Zugabe von Ionen oder Tensiden erfolgen. Auf der Ebene der Grenzfläche konnte die Ladungsumkehr mit Hilfe der Summenfrequenzspektroskopie nachgewiesen werden. Die Ladungsumkehr hat zur Folge, dass sich dickere adsorbierte Proteinschichten an der Grenzfläche ausbilden, was mit Ellipsometrie gezeigt werden konnte. Des Weiteren steigt die Grenzflächenaktivität der adsorbierenden Moleküle bei diesen Bedingungen, was mit Hilfe der Tensiometrie nachgewiesen werden konnte. Die Ladungsumkehr wirkt sich direkt auf die Längenskala der Schaumlamellen aus. Hier konnte gezeigt werden, dass sich besonders elastische Filme mit minimaler Dicke und hoher Stabilität bilden. Dies wirkt sich schließlich positiv auf die Schaumstabilität aus. Die Erkenntnisse aus diesem Projekt ermöglichen es also, durch die Wahl optimaler Formulierungszusammensetzungen Proteinschäume mit bestimmten Eigenschaften herzustellen und damit direkten Einfluss auf die Produkteigenschaften zu nehmen.

Vernetzung mit anderen Teilprojekten

Die hohe wissenschaftliche Relevanz der gewonnenen Ergebnisse spiegelt sich in den 14 Publikationen, die aus diesem Teilprojekt hervorgingen, wider. Zahlreiche Erkenntnisse, die auf der Längenskala der Grenzflächen gewonnen wurden, flossen in andere Teilprojekte (TP) ein. Durch die Kooperation mit TP 2, konnten grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss der Proteinadsorption an der Grenzfläche auf die Schaumrheologie gewonnen werden [2]. Die Weiterentwicklung des thermodynamischen Adsorptionsmodells bildet die Grundlage für Simulationen im Rahmen von TP 2. Von TP 3 wurde das verwendete β -Lactoglobulin zur Verfügung gestellt. Zusammen mit TP 3 wurde ein Beitrag zum Verständnis der molekularen Ursache der Schaumstabilitäten geleistet [9]. Ergebnisse zur Dicke von Schaumlamellen und zur Strukturbildung an der Phasengrenze werden für die Arbeiten am TP 4 benötigt und können auf Grundlage der Resultate des vorliegenden Vorhabens definierten Filmzuständen zugeordnet werden. Filmdicken, Filmstabilität sowie Erkenntnisse zum Dilatationsverhalten und der Scherrheologie sind Eingangsparameter in die Simulationen von TP 5. Darüber hinaus liefert das Teilprojekt Eingabegrößen für die Simulation von Schäumen, wie Belegungsdynamik, Adsorptionsisothermen und Grenzflächenrheologie (TP 6).

Literatur

- [1] Gochev, G., Retzlaff, I., Aksenenko, E., Fainerman, V., Miller, R. Adsorption isotherm and equation of state for β -Lactoglobulin layers at the air/water surface. *Colloids Surf. A*, 2013, 422, 33–38.
- [2] Engelhardt, K., Lexis, M., Gochev, G., Konnerth, C., Miller, R., Willenbacher, N., Peukert, W., Braunschweig, B. pH effects on the molecular structure of β -Lactoglobulin modified air-water interfaces and its impact on foam rheology. *Langmuir*, 2013, 37, 11646–11655.
- [3] Engelhardt, K., Peukert, W., Braunschweig, B. Vibrational sum-frequency generation at protein modified air-water interfaces: effects of molecular structure and surface charging. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2014, 19, 207–215.
- [4] Wang, J., Buck, S., Chen, Z. The effect of surface coverage on conformation changes of bovine serum albumin molecules at the air-solution interface detected by sum frequency generation vibrational spectroscopy. *Analyst*, 2003, 128, 773–778.
- [5] Chen, X., Flores, S., Lim, S.-M., Zhang, Y., Yang, T., Kherb, J., Cremer, P. Specific anion effects on water structure adjacent to protein monolayers. *Langmuir*, 2010, 26, 16447–16454.
- [6] Chen, X., Yang, T., Kataoka, S., Cremer, P. Specific ion effects on interfacial water structure near macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 12272–12279.
- [7] Richmond, G. Molecular bonding and interactions at aqueous surfaces as probed by vibrational sum frequency spectroscopy. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2693–2724.
- [8] Shen, Y., Ostroverkhov, V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces. *Chem. Rev.*, 2006, 106, 1140–1154.
- [9] Engelhardt, K., Rumpel, A., Walter, J., Dombrowski, J., Kulozik, U., Braunschweig, B., Peukert, W. Protein adsorption at the electrified air–water interface: implications on foam stability. *Langmuir*, 2012, 28, 7780–7787.
- [10] Gochev, G., Retzlaff, I., Exerowa, D., Miller, R. Electrostatic stabilization of foam films from β -Lactoglobulin solutions. *Colloids Surf. A*, 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.12.037.
- [11] Dombrowski, J. Einfluss des pH-Werts und des Ionenmilieus auf die Schäumungseigenschaften von β -Lactoglobulin. *Jahresbericht 2012*, 1st edn.: d/m/z Druckmedienzentrum Gotha, 2013.
- [12] Jeyarajah, S., Allen, J. Calcium binding and salt-induced structural changes of native and preheated β -lactoglobulin. *J. Agr. Food Chem.*, 1994, 42, 80–85.

- [13] Simons, J.-W., Kusters, H., Visschers, R., Jongh, H. de Role of calcium as trigger in thermal β -lactoglobulin aggregation. *Arch. Biochem. Biophys.*, 2002, 406, 143–152.
- [14] Canabady-Rochelle, L., Sanchez, C., Mellema, M., Banon, S. Thermodynamic characterization of calcium-milk protein interaction by isothermal titration calorimetry. *Dairy Sci. Technol*, 2009, 89, 257–267.
- [15] Dickinson, E., Owusu, R., TAN, S., Wailliam, A. Oil-soluble surfactants have little effect on competitive adsorption of α -Lactalbumin and β -Lactoglobulin in emulsions. *J. Food Sci.*, 1993, 58, 295–298.
- [16] Bos, A., van Vliet, T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, 91, 437–471.
- [17] Otzen, D. Protein–surfactant interactions: A tale of many states. *BBA-Proteins & Proteomics*, 2011, 1814, 562–591.
- [18] Pradines, V., Fainerman, V., Aksenenko, E., Krägel, J., Wüstneck, R., Miller, R. Adsorption of protein-surfactant complexes at the water/oil interface. *Langmuir*, 2011, 27, 965–971.
- [19] Krägel, J., O'Neill, M., Makievski, A., Michel, M., Leser, M., Miller, R. Dynamics of mixed protein-surfactant layers adsorbed at the water/air and water/oil interface. *Colloid. Surface. B*, 2003, 31, 107–114.
- [20] Kotsmar, C., Arabadzhieva, D., Khristov, K., Mileva, E., Grigoriev, D., Miller, R., Exerowa, D. Adsorption layer and foam film properties of mixed solutions containing-casein and C12DMPO. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23, 1169–1176.
- [21] Engelhardt, K., Weichsel, U., Kraft, E., Segets, D., Peukert, W., Braunschweig, B. Mixed layers of β -Lactoglobulin and SDS at air-water interfaces with tunable intermolecular interactions. *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118, 4098–4105.
- [22] Miller, R., Alahverdjieva, V., Fainerman, V. Thermodynamics and rheology of mixed protein-surfactant adsorption layers. *Soft Matter*, 2008, 4, 1141–1146.
- [23] Bhandari, B., Roos, Y. H. (eds.) 2012 Food materials science and engineering, Wiley-Blackwell, ISBN: 1405199229.
- [24] Kotsmar, C., Pradines, V., Alahverdjieva, V., Aksenenko, E., Fainerman, V., Kovalchuk, V., Krägel, J., Leser, M., Noskov, B., Miller, R. Thermodynamics, adsorption kinetics and rheology of mixed protein-surfactant interfacial layers. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, 150, 41–54.
- [25] Fainerman, V., Zholob, S., Leser, M., Michel, M., Miller, R. Adsorption from mixed ionic surfactant/protein solutions: analysis of ion binding. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 16780–16785.

Summary Sub-Project 1

Foams are colloidal systems in which gas bubbles are dispersed in a liquid. Foams have applications in a number of industrial applications, e.g. food industry, pharmaceuticals, cosmetics, chemical engineering etc. Proteins as natural biopolymers are widely used as components in many food products therefore their ability to form and stabilize foams and emulsions is important to be understood from a nano-scale point of view, i.e. the molecular mechanisms of stabilization of such food products in order to control their quality and desired properties.

The cluster-project aims at performing interdisciplinary research with the target to describe food protein foams from different sides, e.g. nano-scale phenomena (molecular level), experiments with real foams, including food industry formulations, and finally simulations of the physical processes in the foam systems. Within the particular sub-project implemented in both collaborating laboratories in MPIKG and LFG, we performed systematic studies on systems containing β -Lactoglobulin (BLG). The investigation strategy included two basic domains – the interfacial behavior of the protein molecules (adsorption layers) and the characteristics of the foam lamellas (thin foam films) formed between two foam bubbles in order to describe the stability and properties of BLG foams. We used various techniques like tensiometry (including surface rheology), spectroscopy (SFG and ellipsometry) and thin liquid film methodology to obtain experimental verifications and theoretical descriptions of the interfacial phenomena taking place in protein foams. We performed systematic experiments with different BLG solution formulations in respect to various protein concentrations, pH and presence of salts (NaCl and CaCl_2) which are found in food products. We studied surface properties of protein/surfactants mixtures as well.

The main parameter that governs the adsorption of BLG at the water/air surface and the stability of foam lamellas is the protein concentration C_{BLG} . Increasing C_{BLG} leads to more intensive adsorption and coverage of the surface with protein molecules as this is essential for reducing the free energy in the foam system which possesses highly developed interfacial area. Kinetics of adsorption, surface rheology and thermodynamics of BLG adsorption layers were studied by tensiometry. Further information about the molecular organization of the surface layers was gained by using SFG and ellipsometry. The results revealed that high surface coverage leads to the formation of visco-elastic protein networks as the surface elasticity of such network increases together with the adsorbed protein amount. To reduce the interfacial free energy and to obtain maximum surface elasticity in an appropriate time range (efficient foamability) solutions with a sufficiently high C_{BLG} of $\sim 10^{-5}$ M (~ 0.02 w/w%) are required. Nevertheless, this concentration is not enough (under certain solvent conditions) to stabilize the foam lamellas leading to transient foams. A significantly higher stability of the foam films and the foams was obtained at $C_{\text{BLG}} \geq 10^{-4}$ M (~ 0.2 w/w%).

Another key parameter is the pH of the solutions. Tensiometry showed that at the isoelectric point IEP ($\text{pH} \approx 5$), where the protein net charge is negligible, the adsorption dynamics and surface elasticity are maximal. It was monitored by SFG and ellipsometry that the protein surface layer is close to the bulk IEP most compact comprising several molecular layers and thus providing higher foam stability. Under these conditions the surfaces of foam lamellas are most elastic and the lamella thickness is minimal – formation of black foam films which are very stable at $C_{\text{BLG}} \geq 10^{-4} \text{ M}$.

Furthermore, the presence of NaCl and CaCl_2 considerably increases the surface activity of BLG and the surface elasticity due to the decrease of the intermolecular repulsion within the interfacial plane. The latter enhances protein cross-linking substantially and thus strengthens the protein network at the air-water interface. SFG revealed that at high salt concentrations (especially in the case of Ca^{+2} ions which are bound to the protein and stimulates cross-linking) a charge reversal takes place, which has similarities to the charge reversal when the IEP is being crossed. Under these conditions the formation of black films is strongly favored and leads to an increase of foam stability.

Another important issue concerning BLG adsorption (surface elasticity) and surface charge is the presence of low-molecular-weight surfactants in the system. Charged surfactants interact with the protein molecules via electrostatic attraction and can form protein/surfactant complexes. The surface activity of these complexes and the overall behavior of the mixed system strongly depend on the surfactant concentration. At ratios $[\text{SDS}]/[\text{BLG}]$ in the range 1 – 10, highly surface active complexes are formed and a charge reversal of the interface takes place when the protein and the surfactant are oppositely charged $\text{SDS}(-)/\text{BLG}(+)$ ($\text{pH} < \text{IEP}$). For aqueous solutions with $\text{pH} > \text{IEP}$, $\text{SDS}(-)/\text{BLG}(-)$ the resulting complexes are less surface active. However the surface elasticity is inhibited in both cases and strongly diminishes at higher ratios $[\text{SDS}]/[\text{BLG}] > 10$ where replacement of the protein (complexes) from the surface by unbound surfactant molecules takes place. In this respect surfactants can be used to tune surface properties such as the strength of the protein network, the average surface charge, and consequently the properties of the foam lamellas as well as of the resulting macroscopic foam.

The correlation which we have identified between the formulation of protein solutions and the properties of the protein surface layers as well as of foam lamellas, confirms that the chosen research strategy of our project was in fact successful in elucidating key issues of structure-property relationships that connect macroscopic foam properties with interfacial molecular structures. In particular, it is demonstrated that varying the solvent conditions (protein concentration, pH and salt contents as well as adding other species) is the main tool to control the stability of protein foams via modifying the properties of their building blocks – foam lamellas and surface layers. Thus the knowledge gained provides the possibility to create a successful strategy for producing foam systems with desired properties by means of appropriate formulations of the solutions used for the formation of protein foams.

Teilprojekt 2 (DFG)

Mesoskalige Modellierung des rheologischen Verhaltens von schaumartigen Lebensmitteln

Prof. Dr. Norbert Willenbacher¹

Dipl.-Ing. Meike Lexis¹

Prof. Dr. Antonio Delgado²

Dipl.-Math. Alexandre Wolf²

M. Sc. Ladan Zoheidi²

¹ Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, AG Angewandte Mechanik

² Universität Erlangen-Nürnberg, Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für Strömungsmechanik

Einführung und Zielsetzung

Allgemein versteht man unter Schaum die Verteilung von Gasblasen in einer Flüssigkeit bzw. einem Feststoff, wobei das Gasvolumen größer als dasjenige der kontinuierlichen Phase ist. Dieses disperse System besitzt völlig andere rheologische Eigenschaften als die einzelnen Phasen. So verhält es sich z. B. unter kleinen Spannungseinwirkungen wie ein viskoelastischer Feststoff, unter größeren Spannungen jedoch wie eine Flüssigkeit. Dieses ungewöhnliche mechanische Verhalten von Schäumen in Kombination mit deren niedriger Dichte und hoher spezifischer Oberflächenenergie führt zu einer großen Vielfalt an industriellen Anwendungen [1], die von besonderem Interesse in einer Vielzahl von Kosmetikartikeln, Arzneimitteln, Waschmitteln und vor allem Lebensmitteln sind. Aus Sicht der Prozessierung stellt die Dynamik und Stabilität von Gasblasen in proteinhaltigen, schaumartigen Lebensmitteln während Lagerungs- und Transportprozessen signifikante Aspekte für die Produktqualität dar. Seitens der Hersteller sorgen erwünschte Eigenschaften und sensorische Eindrücke, wie etwa ein geringes Gewicht, fein verteilte Blasen zur Kreierung eines cremigen Mundgefühls und damit für eine verbesserte Kundenakzeptanz. Lufteinschluss und proteinhaltige Inhaltsstoffe für fettreduzierte Lebensmittel führen zu ernährungsphysiologischen Effekten. Andererseits können innerhalb von Produktionsprozessen Probleme aufgrund von überschüssig entstehenden Schäumen auftreten, die zum Prozessausfall führen bzw. den ganzen Ablauf zum Erliegen bringen können. Ziel des Teilprojekts 2 aus dem Blickwinkel der Arbeitsgruppe (AG) Delgado bestand in der experimentell und mathematisch-analytisch basierten Erkennung von physiko-chemischen und rheologischen Parametern, die

entscheidend das dynamische Verhalten von kleinen Luftblasen bzw. Schäumen in viskosen Dispersionsmedien auf den hierarchischen Ebenen Lamelle, Blase und Produkt beeinflussen. Die aufgestellte Hauptarbeitshypothese einer Stabilisierung der Schäume durch die Inhibition von Sekundärbewegungen durch die Proteine gilt als validiert. Aus Sicht der Produktion gibt es zusätzlich den Bedarf, spezifische, anwendungsorientierte externe Einwirkungen auf Zweiphasensysteme, wie etwa Druckschwankungen und Scherbelastungen im Detail, zu analysieren. Aus rheologischer Sicht spielt die scheinbare Fließgrenze für die Endprodukteigenschaften eine entscheidende Rolle. Es handelt sich dabei um diejenige Schubspannung, unterhalb der sich der Schaum annähernd wie ein viskoelastischer Feststoff verhält und oberhalb welcher der Schaum zu fließen beginnt. Der Speichermodul als zweite besonders relevante Größe beinhaltet Informationen über den Feststoffcharakter. Es wurden bereits verschiedene mathematische Modellgleichungen vorgeschlagen [2], um diese rheologischen Größen mit den physikalischen Stoffeigenschaften des Schaumes in Verbindung zu bringen. Als Parameter wurden der Gasvolumenanteil ϕ , die Oberflächenspannung σ und der oberflächenbezogene mittlere Blasenradius r_{32} berücksichtigt. Unbeachtet blieben die Viskosität der kontinuierlichen Phase, die Blasengrößenverteilung und die viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächen. Die Quantifizierung des Einflusses letztgenannter Größen auf die rheologischen Schaumeigenschaften war das Forschungsziel der AG Willenbacher in Teilprojekt 2. Die nachfolgenden Abschnitte beschreiben eine Auswahl der von den beiden Projektpartnern erhaltenen Ergebnisse.

Ergebnisse (Arbeitsgruppe Prof. Willenbacher)

Die Größenverteilung der Schaumblasen beeinflusst deren maximale Packungsdichte ϕ_c , die als Schwellenwert betrachtet werden kann, oberhalb dem Schäume eine Fließgrenze wie auch elastische Eigenschaften erhalten. Um aus den gemessenen Blasengrößenverteilungen diese maximale Packungsdichte ϕ_c zu berechnen, wurde folgende Modellgleichung verwendet (Gleichung (1)), die basierend auf [3]:

$$\phi_c = \phi_n - (\phi_n - \phi_{c,mono}) \exp\left(0,271 - \left(1 - \frac{r_x}{r_1}\right)\right), \quad \phi_n = 1 - (1 - \phi_{c,mono})^n, \quad r_x = \frac{\sum_{i=1}^n N_i r_i^x}{\sum_{i=1}^n N_i r_i^{x-1}}, \quad (1)$$

wobei ϕ_c die maximale Packungsdichte einer n-modalen Suspension kugelförmiger Partikel ist, $\phi_{c,mono} = 0,63$ der entsprechende Wert einer monodispersen Suspension und r_x das x-te Moment der Partikelgrößenverteilung ist. Der Einfluss der Flüssigkeitsviskosität wurde an einem Tensidschaumsystem (2% Triton X100, 0,2% Natriumlaurylsulfat), an Molkenprotein- (0,1% WPI und 1% WPI) und Caseinschäumen (3% Casein) untersucht. Für jedes System wurde die Flüssigkeitsviskosität durch Verwendung von unterschiedlichen Glycerin/Wasser Mischungen

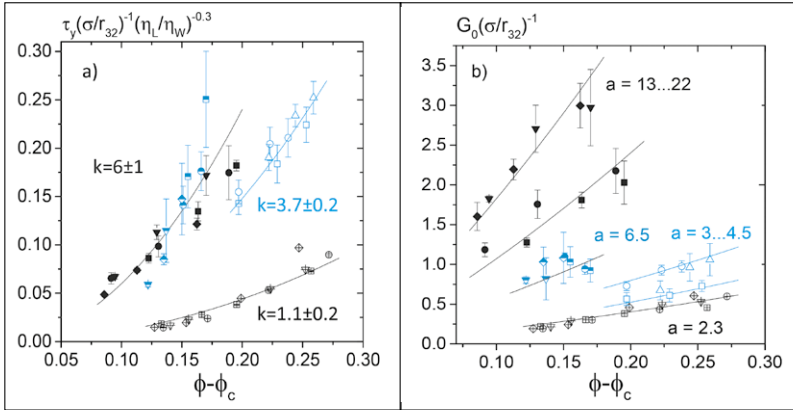


Abb. 1: a) Scheinbare Fließgrenze τ_y , normiert auf σ/r_{32} und η_L/η_W gegen $\phi - \phi_c$.
 b) Plateauwerte der Speichermoduln normiert auf σ/r_{32} gegen $\phi - \phi_c$ für Schäume aus verschiedenen Proteinen und einer Tensidmischung (geschlossene Symbole 1 % WPI, halbgeschlossene Symbole 0,1 % WPI, offene Symbole Casein und gekreuzte Symbole Tensidmischung) gelöst in verschiedenen Wasser/Glycerin Mischungen (Glycerinanteil ■ 0%, ● 20%, ▼ 30%, ▲ 40%, ◆ 60%).

variiert. Die Verwendung von Substanzen, die in der Lebensmittelproduktion an sich keine Rolle spielen, hat dabei ausschließlich den Zweck, eine möglichst breittragende Erkenntnisbasis zu schaffen. Die Auswirkung der Erhöhung der Flüssigkeitsviskosität auf die scheinbare Fließgrenze ist in **Abb. 1a** dargestellt. Um den Einfluss der mittleren Blasengröße auszuschließen, wurde die Fließgrenze auf den Laplace-Druck normiert. Zusätzlich wurden alle Messdaten mit dem Faktor $(\eta_L/\eta_W)^{-0.3}$ multipliziert, was zu einem Zusammenfall der Datenpunkte auf je einer Masterkurve führt [4,5], wobei η_L die Flüssigkeitsviskosität und η_W die Viskosität von Wasser bei den jeweils zugehörigen Schaumtemperaturen sind. Dieser empirisch bestimmte dimensionslose Faktor beschreibt den Einfluss der Viskosität der kontinuierlichen Phase auf die Fließgrenze eines Schaums, unabhängig von dessen Gasvolumenanteil oder den Grenzflächeneigenschaften des verwendeten Tensids bzw. Proteins. Insgesamt lässt sich die scheinbare Fließgrenze eines Schaums bzgl. der von MARZE et al. [2] vorgeschlagenen Gleichung wie folgt beschreiben:

$$\tau_y = k \frac{\sigma}{r_{32}} \left(\frac{\eta_L}{\eta_W} \right)^{0.3} (\phi - \phi_c)^2 \quad (2)$$

In **Abb. 1b** ist die Auswirkung des Glycerinanteils auf die Plateauwerte der Speichermoduln G_0 , ebenfalls auf den LAPLACE-Druck normiert, dargestellt. Jede Messreihe konnte mit der Gleichung $G_0 = a \cdot (\sigma/r_{32}) \cdot \phi(\phi - \phi_c)$ von MASON et al. beschrieben werden, wobei der Fitparameter vom jeweiligen Schaumsystem

abhängig ist. Für die Tensidschäume und die 0,1% WPI Schäume fielen alle Datenpunkte auf einer Masterkurve zusammen, wobei für die anderen beiden Proteinschäume $G_0(\sigma/r_{32})^{-1}$ mit zunehmendem Glycerinanteil anstiegen. Dieser Anstieg war sehr wahrscheinlich nicht direkt mit dem Anstieg der Flüssigkeitsviskosität verbunden, sondern mit Veränderungen in den Eigenschaften der Grenzflächenadsorptionsschicht aufgrund veränderter intermolekularer Wechselwirkungen durch den erhöhten Glycerinanteil. Die Dielektrizitätskonstante sank mit

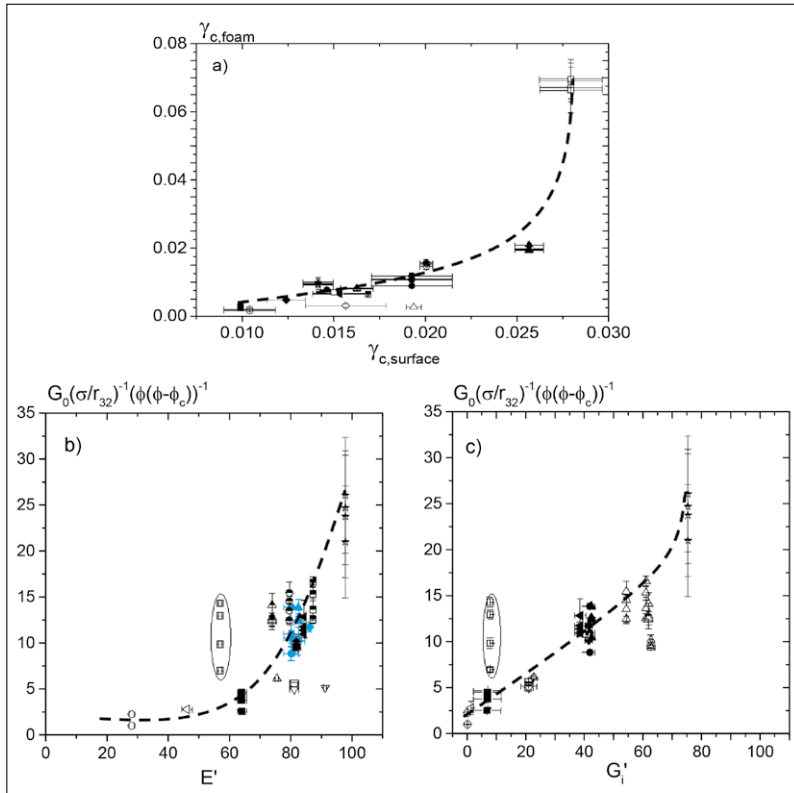


Abb. 2: a) Kritische Deformation der Schäume in Abhängigkeit von der kritischen Deformation der Grenzflächen, b) normierte Speichermodulen der Schäume in Abhängigkeit von E' und c) G'_i aus 1 %igen BLG-Lösungen bei unterschiedlichen Gasvolumenanteilen $\phi = 84 - 94$ %.
 \circ pH 3, \triangleleft pH 4, \square pH 5, \triangle pH 6, \diamond pH 8, ∇ pH 9, pH 6,8 und NaCl: \blacksquare 0 mM, \blacklozenge 30 mM, \blacktriangleleft 50 mM, \bullet 80 mM, \blacktriangle 100 mM, 50 mM \blacksquare KCl, \triangle NH_4Cl , \circ LiCl, \blacklozenge $CaCl_2$, \star $NdCl_3$

zunehmendem Glycerinanteil im Lösungsmittel [6], wodurch die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung ebenfalls sank. Dies könnte zu einer dichteren Packung der Proteine an der Grenzfläche führen. Außerdem erhöhte Glycerin das chemische Potential der Proteine, was deren Löslichkeit verschlechterte [7,8].

Daher wurde vermutet, dass ab einem kritischen Glycerinanteil vermehrt Proteinaggregate auftreten, deren Anzahl mit zunehmendem Glycerinanteil ansteigt. Bei 1% WPI-Schäumen könnten diese Aggregate eine Netzwerkbildung über die Schaumlamellen begünstigen und somit zu einem Anstieg von G_0 führen. Schäume aus 0,1% WPI-Lösungen zeigten diesen starken Anstieg der Elastizität mit zunehmendem Glycerinanteil nicht, wahrscheinlich weil die Löslichkeitsgrenze noch nicht erreicht war und somit keine Proteinaggregation auftrat [8]. Bzgl. des Zusammenhangs von Grenzflächen- und Schaumrheologie wurden für 1%ige β -Lactoglobulin (BLG)-lösungen und -schäume unter Variation des pH-Wertes (pH 3–pH 9), der Ionenstärke von NaCl (0–100 mM) und des Kations des zugegebenen Salzes (K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Nd^{3+}) die Elastizitätsmodulen der Grenzfläche in Dehnung (E') und Scherung (G'_i) gemessen. Aus Grenzflächenschermessungen wurde die kritische Deformation $\gamma_{c,surface}$ bestimmt, die das Ende des linear viskoelastischen Bereiches definiert. Wurde diese Deformation überschritten, so riss die Proteinstruktur an der Grenzfläche auf [9]. Für zugehörige Schäume wurde und die kritische Deformation $\gamma_{c,foam}$ bei verschiedenen Gasvolumenanteilen ϕ (84–94%) bestimmt. In **Abb. 2a** ist die kritische Deformation des Schaums derjenigen der Grenzfläche gegenübergestellt mit dem Ergebnis, dass beide Messgrößen korrelieren. **Abb. 2b** und **2c** zeigen G_0 der Schäume normiert auf alle messbaren Einflussgrößen gemäß Definition von G_0 in Abhängigkeit von E' bzw. G'_i . Auch hier ließ sich ein Zusammenhang erkennen, mit Ausnahme der Messwerte bei pH 5. Hier finden sich hohe Schaumelastizitäten, die nicht aus den grenzflächenrheologischen Messungen vorhersehbar waren. Vermutlich lag die Ursache in der Aggregatbildung, die bei pH 5 aufgrund minimierter elektrostatischer Abstoßung vermehrt auftrat [10]. Die Proteinaggregate können sich in den Schaumlamellen verfangen, wodurch die Netzwerkbildung zwischen zwei angrenzenden Schaumblasen unterstützt werden könnte. Somit würde der Elastizitätsmodul zusätzlich die Schubspannung beinhalten, welche zur Deformation dieser Netzwerke benötigt wird. Die kritische Deformation der Schäume wird offensichtlich nicht durch die Netzwerkbildung beeinflusst. Daher lässt sich schließen, dass letztere bereits bei $\gamma < \gamma_c$ zerstört werden.

Ergebnisse (Arbeitsgruppe Prof. Delgado)

Zum Verständnis der grundlegenden, physikalischen Phänomene, die bei Lagerung und Transport in Erscheinung treten können, wurde ein Literaturmodell [11] studiert und mathematisch weiterentwickelt. Zur Beschreibung der Dynamik eines Zweiphasensystems bestehend aus einer einzelnen, gasgefüllten Blase in einer inkompressiblen, nichtnewtonschen Flüssigkeit, stellt es eine unter radialsymmetrischen Bedingungen fluidmechanische Bewegungsgleichung bereit. Speziell wurde hier eine Entwicklung des Spannungstensors in RIVLIN-ERICKSEN-Tensoren A_1, A_2 verwendet, die für langsame und langsam veränderliche Deformationsprozesse, wie es für lebensmittelrelevante hochviskose, blasenhaltige Medien zutrifft, Gültigkeit hat. Man hat dann $\tau = -pI + \mu A_1 + \alpha_0 A_1^2 + \beta_0 A_2$ für den Spannungstensor, wobei der erste Term auf der rechten Seite den isotropen Druck p enthält, der zweite die viskosen Eigenschaften einer newtonschen Flüssigkeit (mit dynamischer Viskosität μ) sowie die letzten beiden Summanden die viskoelastischen Eigenschaften einer nichtnewtonschen Flüssigkeit (mit Transportkoeffizienten α_0, β_0) widerspiegeln. Unter Isothermie ergibt sich dann aus den physikalischen Erhaltungsgleichungen ein nichtlineares Anfangswertproblem (AWP) für den Radius in dimensionsloser Form:

$$a(0) = 0, \quad \dot{a}(0) = 0, \quad p_\infty(0) = 1$$

$$\left(M^* a^4 + 4B^* a^2\right)\ddot{a} + \left(\frac{3}{2}M^* a^3 - A^* a\right)\dot{a}^2 + 4\mu^* a^2 \dot{a} + 2\Gamma^*(a^2 - 1) + p_\infty a^3 = 1. \quad (3)$$

In Hinblick auf einen Kompressionsvorgang zwischen zwei parallelen Platten wurde für den Druck aus dem Fernfeld, der auf das Zweiphasensystem einwirkt, $p_\infty(t) = 2 - \exp(-t)$ festgelegt. Gleichung (3) enthält darüber hinaus folgende Größen:

$$M^* := \frac{\rho_0 a_0^2}{p_0 t_c^2}, \quad B^* := \frac{\beta_0}{p_0 t_c^2}, \quad A^* := \frac{4\alpha_0 + 2\beta_0}{p_0 t_c^2}, \quad \mu^* := \frac{\mu}{p_0 t_c}, \quad \Gamma^* := \frac{\Gamma}{p_0 a_0}. \quad (4)$$

Dabei ist $t_c \cong a_0^2 v^{-1}$ eine charakteristische Zeit für den diffusiven Impulstransport. Ferner repräsentiert ρ_0 die Flüssigkeitsdichte, Γ die Oberflächenspannung und p_0 den Flüssigkeitsdruck. Das AWP (3) wird hier numerisch mit dem Computeralgebrasystem Maple gelöst. Dies geschieht mit dem adaptiv schrittweitengesteuerten, klassischen RUNGE-KUTTA-Verfahren. Parameterstudien, stets für ansteigende Werte der Größen in (4) durchgeführt, zeigen auf, dass die Auswirkungen von M^* und B^* sich qualitativ ähneln. Sowohl die Amplituden der Oszillationen, deren Wellenlängen und Anzahl nehmen zu. Aufgrund der Schwingungen der Blasenoberfläche verhält sich die Blase bzgl. M^* wie ein elastischer Festkörper. Die Gedächtniseffekte, die neben A^* auch B^* mit in das AWP einbezieht, begründen dies ebenso. In **Abb. 3** (oben) wird deutlich, dass sich allein durch Γ^* der neue Gleichgewichtszustand der Blase kontrollieren lässt. Physikalisch sinnvoll ist hier außerdem, dass die Kompression der Blase mit höherem Γ^* abnimmt. Durch einen Anstieg von μ^* verschwinden alle Oszillationen ab einem bestimmten Wert.

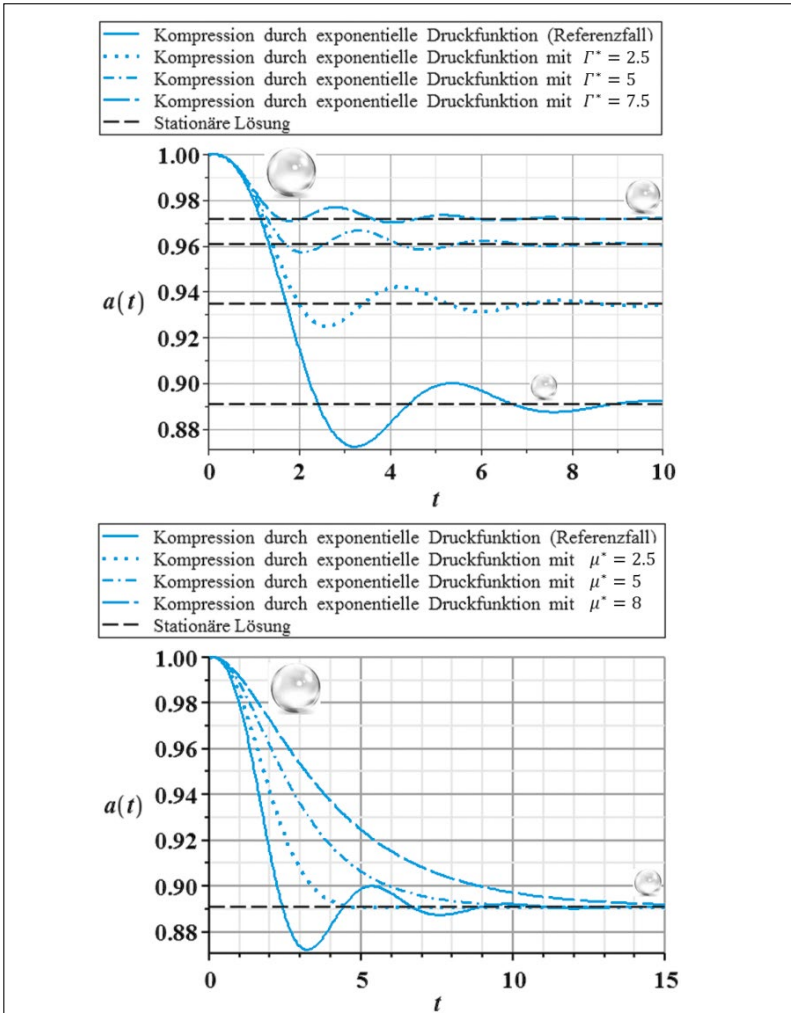


Abb. 3: Einfluss der dimensionslosen Oberflächenspannung Γ^* und dynamischen Viskosität μ^* .

Dimensionsbehaftet gilt für eine Luftblase mit Anfangsradius $a_0 = 1 \text{ mm}$ im Fall von verdickter Milch (Stoffdaten in **Tab. 1**) $\mu > 2.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ als untere Grenze für die dynamische Viskosität (**Abb. 3** unten). Für $a_0 = 0.1 \text{ mm}$ ergibt sich $\mu > 0.29 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. In diesen Bereichen findet eine formstabile Kompression der Blase statt. Die Betrachtung des stationären Problems zu (1) mit $a(t) = k_0 > 0$ und $\lim_{t \rightarrow \infty} p_{\infty}(t) = p_c > 0$ liefert das Polynom $Q(k_0) := p_c k_0^3 + 2\Gamma^*(k_0^2 - 1) - 1$. Allgemeingültig erhält man die obere Schranke $k_0 \leq \sqrt{1 + 1/(2\Gamma^*)}$, die nur von Γ^* abhängt. Linearisierung von (1), d. h.

$$\ddot{a} + \frac{4\mu^*}{M^*k_0^2 + 4B^*} \dot{a} + \frac{4\Gamma^* + 3p_c k_0}{M^*k_0^3 + 4B^*k_0} (a - k_0) = O(|\dot{a}|^2 + |a - k_0|^2) + \frac{(p_c - p_\infty)a^3}{M^*a^2 + 4B^*}, \quad (5)$$

ermöglicht Stabilitätsaussagen über $a(t)$. Die Realteile der Eigenwerte der linken Seite von (5) sind stets negativ, so dass gemäß der Stabilitätstheorie für gewöhnliche DGL asymptotisches Verhalten von $a(t)$ festgestellt werden kann. Es gilt stets Konvergenz von $a(t)$ gegen die stationäre Lösung (siehe **Abb. 3**), d. h. den neuen Gleichgewichtszustand. Für die Gemische in **Tab. 1** zeigten sich der Reihe nach kurzzeitige geringe bzw. starke asymptotische Oszillationen. Das Langzeitverhalten der Blase ist also u. a. in diesen Lösungen bzgl. $p_\infty(t)$ stabil.

Tab. 1: Stoffwerte für mit Natriumalginat verdickte Milch und für eine β -Lactoglobulin-Lösung

Substanz in 100ml Vollmilch	2 % Na-Alginat	1 % β -Lgl.
Dichte $[\rho_0] = \text{kg/m}^3$	1049	998
Dynamische Viskosität $[\mu] = \text{mPa} \cdot \text{s}$	164	1.1
Kinematische Viskosität $[\nu] = 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$	156.3	1.102
Oberflächenspannung $[\Gamma] = 10^{-3} \text{N/m}$	53.5	47.39
Anregungszeit $[\tau_e] = 10^{-3} \text{s}$	6.39	0.907
Flüssigkeitsdruck $[p_0] = \text{Pa}$	10287.12	9786.98
Nichtnewtonscher Materialkoeffizient $[\alpha_0] = 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}^2$	1.179	-
Nichtnewtonscher Materialkoeffizient $[\beta_0] = 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{s}^2$	-6.55	-

Die vorangegangenen Untersuchungen wurden zudem für Blasenwolken [12] durchgeführt. In einem sphärischen Flüssigkeitsvolumen mit Radius $A(t)$ befinden sich kleine, kugelförmige Gasblasen vom Durchmesser $d(t)$ (**Abb. 4**) mit genügend Abstand untereinander, so dass keine Interaktion stattfindet. Dieses Zweiphasensystem strömt bei Isothermie in einer inkompressiblen Flüssigkeit. Die Erhaltungsgleichungen liefern nach Linearisierung eine Wellengleichung in Kugelkoordinaten, aus der sich mittels Separationsansatz der analytische Ausdruck (6) für den Radius der Blase ergibt. Durch Auftragen des dimensionslosen Radius $\mathfrak{R} := |(R(r;t) - R_0)/R_0|$ und $\mathfrak{w} := \omega/\omega_B$, dem Verhältnis der Frequenz der Druckerregung zur Blasen-eigenfrequenz, ergeben sich Stabilitätsgebiete in Abhängigkeit der kinematischen Viskosität ν .

$$R(r, t) = R_0 - \varepsilon \frac{p_0(1 - \alpha_0)}{\rho_l R_0 (\omega_B^2 - \omega^2 + i4\omega\nu/R_0^2)} \frac{1}{\cos(A_0 k) - \alpha_0/(A_0 k) \sin(A_0 k)} \frac{\sin(kr)}{kr} e^{i\omega t}. \quad (6)$$

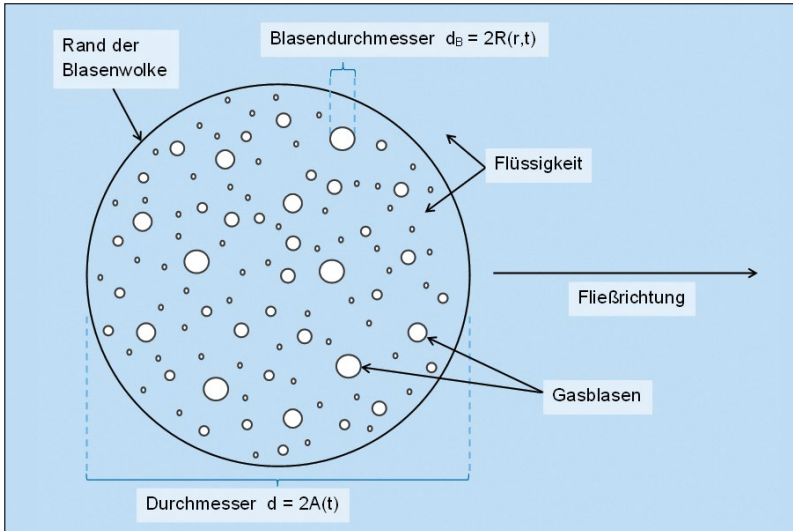


Abb. 4: Modell einer Blasenwolke.

In **Abb. 5** stehen die durchgezogenen blauen Kurven für stabiles Blasenverhalten, die gestrichelten für Instabilität. Es ergibt sich für $R_0 < 1 \text{ mm}$ bei $A_0 = 10 \text{ mm}$ der Stabilitätsbereich: $v > 1 \text{ m}^2/\text{s}$. Für verdickte Milch stellen sich hier die Viskosität der Flüssigkeit ν sowie der Druck $p_x(t) = 1 - \varepsilon e^{i\omega t}$ als wichtige Einflussfaktoren heraus. Die Interaktion zwischen Blasen mit Koordinaten $z_j = (x_j, y_j)^T$, Radien R_j und Geschwindigkeiten $V := gb^2(\rho_o - \rho_i) / 12(\mu_o - \mu_i)$ sowie $\lambda = 2\mu_o / (\mu_o + \mu_i)$ wurde in einer HELE-SHAW-Strömung [13] untersucht. Das zugehörige DGL-System lautet:

$$\frac{dz_j^*}{dt} = iV \left(\sum_{\substack{r=1 \\ r \neq j}}^N \frac{\lambda R_r^2}{(z_j - z_r)^2} - 1 \right), \quad j \in \{1, \dots, N\}. \quad (7)$$

Eine analytische Lösung von (7) erhält man für zwei Blasen, die, mit Polarkoordinaten $(r; \theta)$, unter Anwendung von FOURIER-Reihen durch BESSEL-Funktionen J_n darstellbar ist. Dies führt auf kreisförmige Bewegungsmuster. Numerische Berechnungen erfordert die Betrachtung von mindestens drei Blasen. Zwischen den Platten eingeklemmte Blasen zeigen starke Wechselwirkungen aufgrund von Reibung und Nachlaufströmung der Blasen. **Abb. 6** zeigt Niveaulinien gekoppelter Blasenabstände x und y . Es gilt $F(x, y) := xy(x+y)/(x^2+xy+y^2)$ für drei Blasen. Verkleinert sich einer der Abstände, so vergrößert sich der verbliebene, womit Blasen eine Tendenz zur Paarbildung aufweisen. Blasen, die sich ohne Kontakt mit oberer und unterer Platte befinden, bewegen sich im Wesentlichen geradlinig fort.

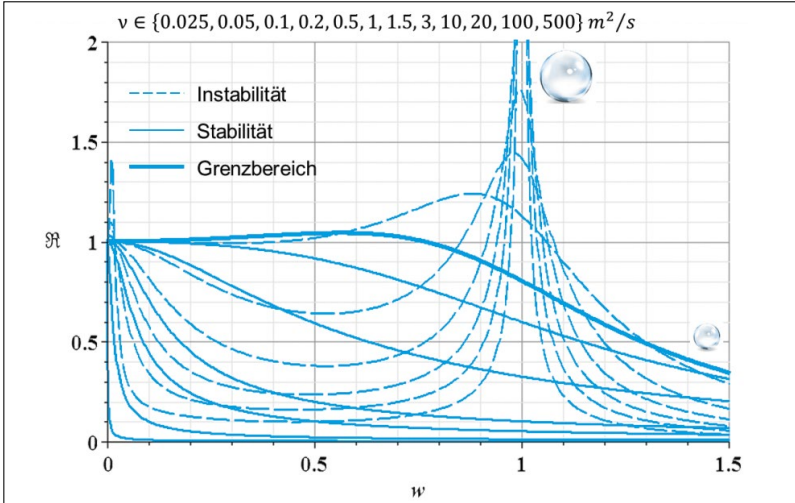


Abb. 5: Einfluss der Viskosität auf Blasenstabilität.

Wenn eine Blase einer abrupten Kompression bzw. Expansion ausgesetzt ist, so kommt es zeitweilig zu Inhomogenitäten in der Belegung der Oberfläche durch Proteine. Da die Proteinadsorptionszeit an die Phasengrenzfläche vom Proteintyp abhängt und kaum Spielraum für eine Angleichung an die Modellzeit zulässt, müssen Modellparameter geeignet angepasst werden. In Anlehnung an [11] konnte p_∞ als signifikant identifiziert werden, was genauer einer Variation der Dehnrates entspricht.

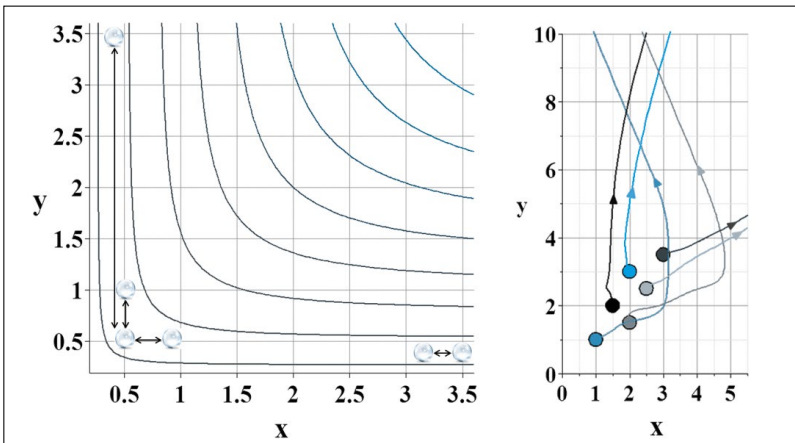


Abb. 6: Niveaulinien und Trajektorien zeigen Blasenpaarbildung.

Experimentelle Untersuchungen

(a) Experimenteller Versuchsaufbau

Die experimentelle Untersuchung konzentrierte sich auf das dynamische Verhalten von Proteinschäumen durch einen rechteckigen Kanal hinsichtlich dessen Transport, Stabilität und Blasengrößenverteilung. Schaumcharakterisierungen wurden für Milchkeisin (95% Reinheit) der Firma FrieslandCampina mit einer Konzentration von 26 g/L durchgeführt und anhand des optischen Verfahrens Particle-Tracking-Velocimetry gescannt und ausgewertet. Die Schaumbildung (Schaumerzeuger in **Abb. 7**) geschah durch Einleiten von Druckluft durch die Membran mit einer Porosität von 40 – 100 μm in die darüber liegende Proteinlösung mit Hilfe der VIP-Plus Tauchpumpe der Firma Comet. In der Standardfritte

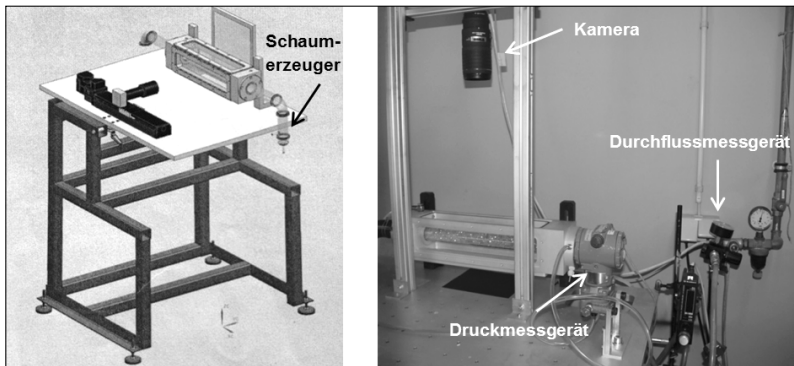


Abb. 7: Experimenteller Aufbau.

wurde der Schaum erzeugt, indem die Proteinlösung seitlich eingeleitet und Luft von unten eingeführt wurde. Dessen Transport erfolgte dann durch einen Plexiglaskanal mit einem quadratischen Querschnitt von $27 \times 27 \text{ mm}^2$ und einer Länge von 1 m. Homogener Schaum konnte entlang des horizontalen Kanals mit unterschiedlichen Gas- und Flüssigkeitsvolumenströmen erzeugt werden. Um das Einströmen des Gases zu bestimmen, wurde ein Durchflussmessgerät der Firma Bronkhorst (MV-104) mit Gasdurchsätzen im Bereich von 0.04-20 l/min verwendet. Der Versuchsaufbau besteht aus verschiedenen Teilen. Die Standard-Fritte ist mit einer rechteckigen Kammer durch eine PVC-Krümmung verbunden. Der Schaum wurde durch das gesamte Rohr transportiert und dann in einem Gefäß gesammelt. Neben der horizontalen Vorrichtung bietet sich zudem die Möglichkeit, die gesamte Anlage auch in der Vertikalen zu verwenden. Kamera und Laser kamen für optische Messungen zum Einsatz. Um das Geschwindigkeitsprofil der Schaumströmung zu untersuchen, wurde die Particle-Tracking-Velocimetry-Methode verwendet. Mithilfe eines grünen Lasers mit einer Leistung von 400 mW wurde eine Schaumschicht innerhalb des Kanals beleuchtet. Eine zylindrische

Linse formt aus dem Laserstrahl einen Lichtschnitt der Dicke von etwa 1 mm und eine Beobachtungsfläche von $27 \times 35 \text{ mm}^2$. Eine Kamera (Modell pco.1200hs der Firma PCO) in senkrechter Position zum Laserlichtschnitt nimmt dann Bilderreihen auf. Ein Hinzufügen von Tracern in den Schaum war nicht erforderlich, da die Blasen bereits als Teilchen betrachtet werden. Das Bildverarbeitungsprogramm Imagej [14] ermöglicht die Blasenerkennung und die Bestimmung ihrer Position, was wichtig bei Auswertung des Geschwindigkeitsfeld durch Verfolgen von Einzelblasen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern ist.

(b) Ergebnisse und Diskussion

In Übereinstimmung mit der Literatur (siehe auch die Experimente der AG Wilenbacher) wurde durch die durchgeführten Experimente bezüglich des makroskopischen rheologischen Schaumverhaltens bestätigt, dass Schaum ein komplexes viskoelastisches Medium mit dominierenden elastischen Effekten darstellt. Dies äußert sich etwa darin, dass es innerhalb der Strömung eines homogenen Schaums Regionen gibt, in denen keine Deformation auftritt, so dass sich der Schaum dort insgesamt wie ein Festkörper verhält. Dieses Verhalten illustrieren die Ergebnisse der Particle-Tracking-Velocimetry, die die Trajektorien von Einzelblasen verfolgt. Das resultierende Profil entspricht dem einer Pfropfenströmung, d. h., dass sich die Blasenabstände in der Schaumstruktur nicht ändern. Durch die Erhöhung des Gasdurchflusses, steigt die Schaumgeschwindigkeit. Bei drei verschiedenen Gasdurchsätzen von 0,1, 0,5 und 1 l/min, konnten Schaumgeschwindigkeiten von 2.15, 7.87 und 15.4 mm/s gemessen werden. Die Schaumcharakterisierung hängt signifikant vom Schaumzustand ab. Die Qualität des Schaums entspricht dem Gasvolumenanteil $\beta = Q_g / (Q_g + Q_l)$ also dem Verhältnis des angelegten Gasdurchsatzes zur Summe desselbigen und dem Volumenstrom der Flüssigkeit. Sie wurde durch Änderung des Volumenstroms von Flüssigkeit und Gas variiert, so dass verschiedene Strömungsarten beobachtet wurden. Bei geringem Volumenstrom bewegte sich der Schaum wie ein Festkörper. Durch Erhöhung des Gasdurchsatzes neigten die Blasen dazu, sich ihrer Größe gemäß in unterschiedliche Ebenen des Kanals zu positionieren. Die kleineren Blasen sammeln sich im oberen Bereich des Kanals, während die größeren Blasen sich zur Unterseite orientieren. Bei höherer Durchflussrate erscheinen vermehrt große Blasen im Schaum, die den Übergang zur Schwallströmung (**Abb. 8**) einleiten. Die Schwallströmung tritt erst ab einem Gasanteil von $\beta > 97\%$ auf.

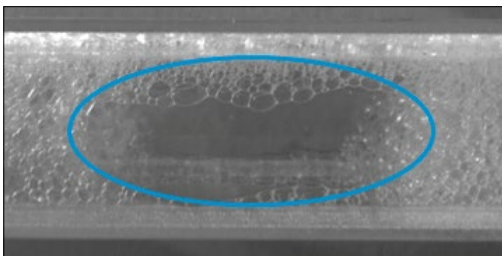


Abb. 8: Schwallströmung beim Gasanteil höher als 97%.

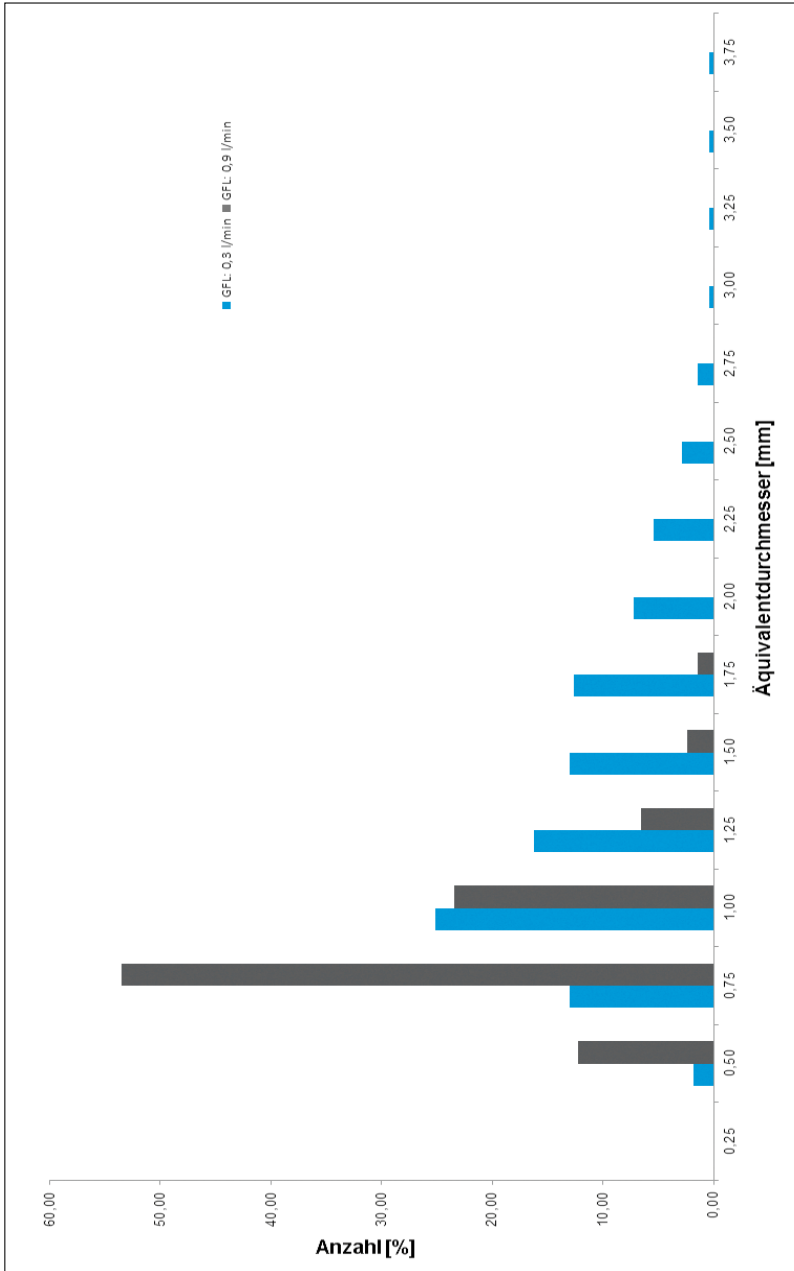


Abb. 9: Blasengrößenverteilung für zwei verschiedene Gasanteile.

Dabei verliert der Schaum an Struktur. **Abb. 9** zeigt die Blasengrößenverteilung für zwei verschiedene Schaumqualitäten. Im ersten Zustand hat der Schaum einen Gasanteil von 88 % und im zweiten, bei Erhöhung des Gasdurchsatzes, sind es 95 %. Der Flüssigkeitsdurchsatz ist während des Versuchs konstant. Die Blasen verkleinern sich bei höherer Scherung, bewirkt durch Erhöhung des Gasvolumenstroms und somit des Druckabfalls. Zur Bestimmung des Geschwindigkeitsprofils an der Wand, wurde Schaum mit 83 % Gasanteil analysiert.

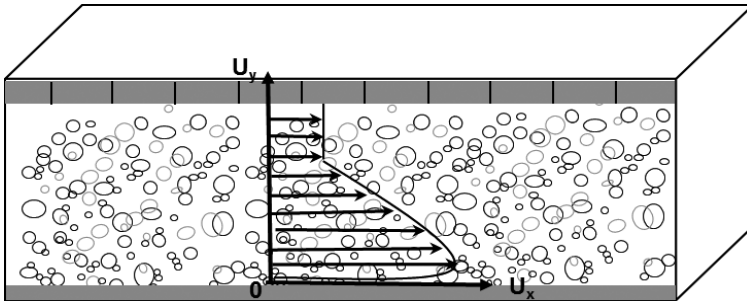


Abb. 10: Schematisches Schaumgeschwindigkeitsprofil im Kanal.

Die Ergebnisse der Particle-Tracking-Velocimetry zeigten, dass die Blasen in der Nähe der Kanaloberseite das Profil einer Pfropfenströmung haben. Es wurde deutlich, dass in den darunterliegenden Schaumschichten die Geschwindigkeit der Blasen anstieg und der Schaum dadurch zu scheren begann. Das Geschwindigkeitsprofil an der Kanalwand ist in **Abb. 10** zu sehen. Die Schaumströmung wird stark von den Eigenschaften des Flüssigfilms an der Wand beeinflusst, der einen "slip"-Effekt verursacht [15,16]. Es besteht ein Druckabfall zwischen Einlass und Auslass des Kanals und eine starke Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom.

Durch Erhöhung des Gasdurchsatzes erhöht sich der Druckverlust. **Abb. 11** (oben) stellt den Einfluss des Gasvolumenstroms auf den Druckverlust entlang des Kanals dar: der Druckverlust nimmt mit dem Gasdurchsatz zu. In **Abb. 11** (unten) ist die entsprechende Abhängigkeit mit zugehörigen dimensionslosen Kennzahlen zu sehen, wobei die EULER-Zahl Eu dem dimensionslosen Druckverlust und die Reynolds-Zahl Re dem dimensionslosen Gasvolumenstrom zuzuordnen sind. Da Re linear mit der Geschwindigkeit zunimmt, Eu aber eine reziproke quadratische Normierung von der Geschwindigkeit beinhaltet, muss Eu mit zunehmender Re abnehmen. Die gesamte Vorrichtung wurde zudem in vertikaler Position angeordnet und analog für die experimentellen Analysen verwendet. **Tab. 2** fasst die gewonnenen Ergebnisse zusammen. Die Struktur und das Strömungsmuster des Schaums können bei erhöhtem Gasvolumenstrom verändert werden. Kleinere Blasen wandern im Kanal aufwärts, größere Blasen hingegen abwärts. Dies ist offenbar eine Folge der Zentripetalkräfte infolge der Geometrie des Krümmers.

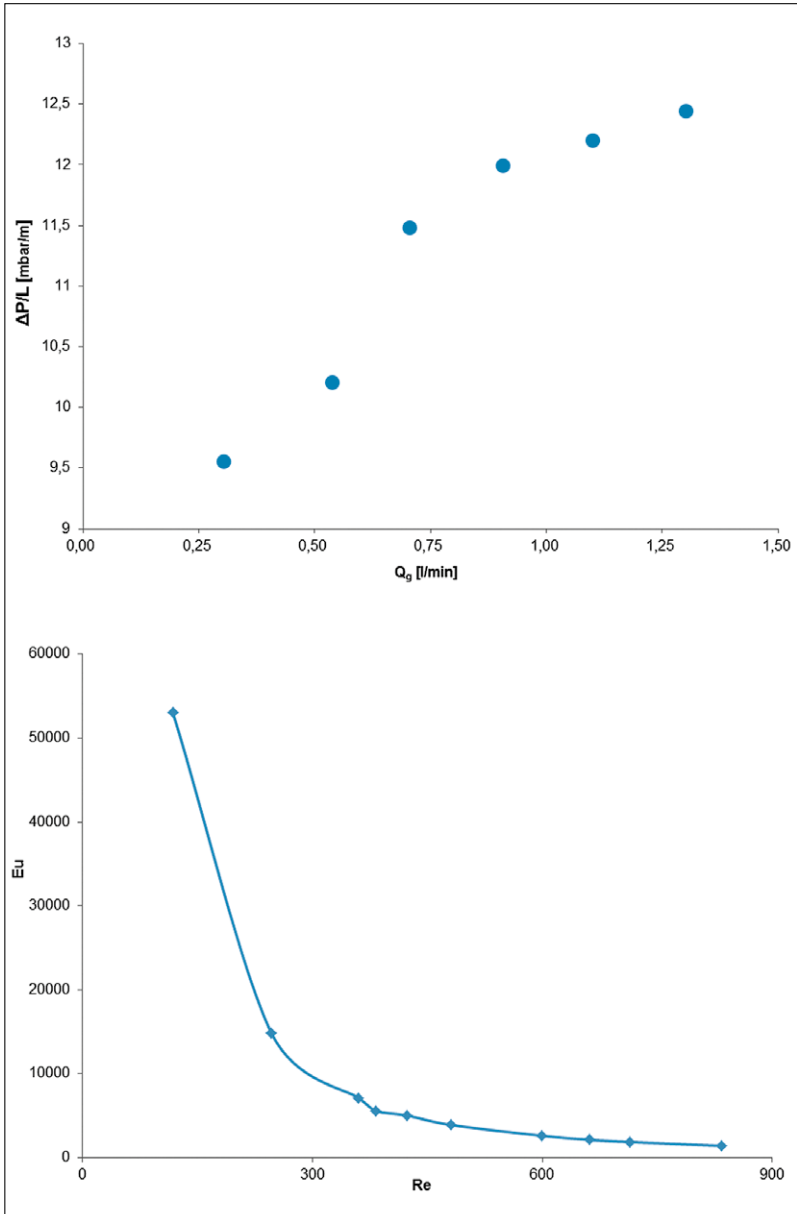


Abb. 11: Einfluss des Gasdurchsatzes auf den Druckverlust.

Tab. 2: Ergebnisse für die horizontale und vertikale Position Schaumstofftransport

	Horizontal	Vertikal
Gasanteil (%)	$\beta < 97$	$\beta < 98$
Gasdurchfluss (l/min)	$0.2 < Q_g < 1.3$	$0.2 < Q_g < 1.8$
EULER-Zahl ($Eu = \Delta p / (\rho u^2)$)	$1410 < Eu < 53000$	$1270 < Eu < 153000$
REYNOLDS-Zahl ($Re = \rho u d / \mu$)	$118 < Re < 850$	$172 < Re < 1080$

Für die Lebensmittelproduktion bieten entsprechende Umstrukturierungen im Schaum Vor- und Nachteile. Es können gezielt bestimmte Lebensmitteleigenschaften mit der Schaumstruktur verbunden werden. Um bestimmte Schaumprodukte mit einer homogenen Schaumstruktur zu charakterisieren, sind stabile Prozessfenster erforderlich. Hinsichtlich der Auswirkungen des Krümmers, empfiehlt sich die dimensionslose FROUDE-Zahl (6)

$$Fr_c = \frac{u_m}{\sqrt{a D_h}} = u_m \left(\sqrt{\frac{u_m^2 D_h}{r}} \right)^{-1} = \sqrt{\frac{r}{D_h}} \quad (6)$$

mit der mittleren Geschwindigkeit u_m , der Zentripetalbeschleunigung a , dem hydraulischen Durchmesser D_h und dem Krümmungsradius r . Diese Beziehung zeigt, dass die Trennung von Blasen aufgrund ihrer Durchmesser auftritt, sobald eine kritische FROUDE-Zahl überschritten wird. Somit können Hersteller von schaumartigen Lebensmitteln die Auswirkungen der Geometrie einer bestimmten Krümmung auf die Schaumstruktur einschätzen. Wenn der Krümmungsdurchmesser mit dem hydraulischen Durchmesser übereinstimmt, ist der konvektive Impulstransport im Gleichgewicht mit der Impulserzeugung durch die Fliehkräfte, d. h. $Fr_c = 1$ und $r = D_h$. Für $Fr_c < 1$ werden aufgrund ihrer lokalen Massendichteverteilung die Blasen im Schaum voneinander getrennt.

Literatur

- [1] R. K. Prud'homme, S. A. Khan, *Foams - Theory, Measurements, and Applications*, surfactant science series vol. 57, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [2] S. Marze, R. M. Guillermic, A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* 2009, (5), 1937-1946.
- [3] R. D. Sudduth, A New Method to Predict the Maximum Packing Fraction and the Viscosity of Solutions with a Size Distribution of Suspended Particles. II, *J. Appl. Polymer Sc.* 48 (1993).
- [4] M. Lexis, N. Willenbacher, Einfluss der Flüssigkeitsviskosität auf das rheologische Verhalten von Schäumen, *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013) 1317–1323
- [5] M. Lexis, N. Willenbacher, Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solutions - the role of continuous phase viscosity and interfacial properties, *J. of Colloids and Surfaces A*, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.030.
- [6] L. Bergmann, C. Schaefer (Eds.), *Lehrbuch der Experimentalphysik: Bd. 2 Elektromagnetismus*, 8th ed., Berlin, New York: de Gruyter, 1999.
- [7] K. Gekko, Timasheff S. N., Mechanism of Protein Stabilization by Glycerol: Preferential Hydration in Glycerol-Water Mixtures, *Biochemistry* 20 (1981) 4667-4676.
- [8] K. Gekko, Timasheff S. N., Thermodynamic and Kinetic Examination of Protein Stabilization by Glycerol, *Biochemistry* 20 (1981) 4677–4686.
- [9] A. Martin, M. Bos, M. Stuart, T. van Vliet (2002) Stress-Strain Curves of Adsorbed Protein Layers at the Air/Water Interface Measured with Surface Shear Rheology, *Langmuir* 18.
- [10] K. Engelhardt, M. Lexis, G. Gochev, C. Konnerth, R. Miller, N. Willenbacher, W. Peukert, B. Braunschweig, pH Effects on the Molecular Structure of β -Lactoglobulin Modified Air-Water Interfaces and Its Impact on Foam Rheology, *Langmuir* 29 (2013) 11646–11655.
- [11] Aksel, N. (1990): Impact of compressibility on flows of non-Newtonian fluids. Elongational flows and stability of shear flows. University of Karlsruhe.
- [12] D'Agostino, L., Brennen, C. E. (1989): Linearized dynamics of spherical bubble clouds. California Institute of Technology, Pasadena, *J. Fluid Mechanics*, Vol. 199, pp. 155-176.
- [13] Pumir, A., Aref, A. 1988: A model of bubble dynamics in a Hele-Shaw cell. *Phys. Fluids* 31.
- [14] <http://imagej.nih.gov/ij/>
- [15] Blondin, E., Doubliez, L., 2002: "Particle imaging velocimetry of a wet aqueous foam with an underlying liquid film", *Experiments in Fluids*, 32, pp. 294–301.
- [16] Calvert, J.R., Nezhati, K., 1986. A rheological model for a liquid–gas foam. *Int. J. Heat Fluid Flow* 7, 164–168.

Summary Sub-Project 2

The research objectives of this sub project were the investigation of the rheological behavior of foam-like foods. In this respect, the main focus was the experimental and mathematical-analytical identification of physical-chemical and rheological parameters to obtain dynamic behavior of foam structure on the hierarchical levels starting from lamellas to bubbles and finally to products. The working hypothesis of the stabilization of foams by inhibition of secondary motions by proteins was valid. In processing the dynamics and stability of gaseous bubbles in foam-like food products with protein content during storage and transport processes represented important issues of product quality. From the manufacturing point of view, it was necessary to mathematically investigate specific, practice-oriented pressure impact on two phase systems in detail. Concerning rheology, the apparent yield stress - the stress below which the foam approximately behaved like a viscoelastic solid and above that foam has similar properties as liquid - played a significant role for the properties of final products. The storage modulus described the solid character of substance. There were different mathematical equations suggested in order to combine these rheological quantities with physical foam material properties. Therefore the gas volume fraction ϕ , surface tension σ and surface-related averaged bubble radius r_{32} should be taken into consideration. Foam, a two phase system of gas bubbles dispersed in a viscous liquid or a solid body, showed similar characteristics as a viscoelastic body under the impact of slight shear stresses, while it behaved like a liquid under high stresses. An experimental study of the effect of solution viscosity, bubble size distribution and surface elasticity on the apparent yield stress and bulk elasticity of foams made from surfactant solutions was performed. For a widely varied knowledge base, a mixture of a non-ionic and an ionic surfactant, micellar casein and β -lactoglobulin (BLG) were used for this study. Based on the equations of MASON, the effect of gas volume fraction and LAPLACE pressure on the apparent yield stress τ_y and on storage modulus G_0 could be described. The increase of G_0 with increasing glycerol content made from 1 % WPI solutions was attributed to the formation of protein aggregates finally inducing the formation of a network structure across the lamellae. BLG solutions and foams were used to study the correlation between surface and foam rheological properties. Surface layer properties were varied by changing solution pH, ionic strength of NaCl and type of salt. The surface elastic moduli of the protein solutions were measured in dilation (E') and in shear (G'_s). Exceeding the critical deformation of the surface layer in shear $\gamma_{c,surface}$ that defined the end of the linear viscoelastic regime, caused a fracture of the protein layer. G_0 correlated with the interfacial elastic moduli E' and G'_s . Both correlations were shown to be valid for various gas volume fractions. Unusually high G_0 values were found for foams at pH 5. Increasingly occurring protein aggregates near the isoelectric point (pH 5) were supposed to be the reason therefore. They supported the formation of a network

bridging the opposing protein layers across the lamellae. The network formation did not affect the yield strain of the foams. In mathematical analyses, slowly varying deformation processes of a small, spherical bubble in an incompressible, non-Newtonian simple liquid were performed based on a literary model. By a second-order approximation for the stress tensor, the conservation equations provided a nonlinear initial value problem (IVP) for the bubble radius. To study the impact of all arising dimensionless coefficients, a numerical examination was performed by a RUNGE-KUTTA method. Variation of the dimensionless quantities and the specific far-field pressure p_∞ showed the nonlinear response of the bubble surface. In the steady case, a cubic function was obtained from the IVP, which disclosed the surface tension Γ and p_∞ as most significant factors. Mathematical properties of this third-degree polynomial yielded an upper bound for the static radius, only depending on Γ . Focusing attention on the stability properties, the mathematical results of the linear theory of ordinary differential equations allowed their transfer to the solutions of the nonlinear system. In this way the stationary solutions to the nonlinear equation enabled a forecast about the long-time behavior of the solutions to the IVP. The non-Newtonian transport coefficients only played a minor role with respect to foods that contain gas and proteins. The impact of p_∞ in the case of thickened whole milk became decisive at high compression rates. Viscosity ranges for a stable bubble behavior could be obtained for single bubbles and bubble clouds. Interactions of bubbles in a HELE-SHAW flow showed diverse flow patterns depending on the distance between the bubbles, their sizes and the plate spacing. The tendency of the bubbles to form pairs was due to their wake flows and the friction between bubble surface and plates. Regarding protein foam transport, the flow patterns of experimentally generated foam in pipes and its associated structures were investigated. The results showed that foam flow, foam velocity, pressure drop and bubble size distribution, foam humidity (dry or wet foam) significantly depend on foaming conditions. Stability of foams could be improved by adding proteins which mainly influence secondary motions in the lamellas. Experimental results were obtained on the effects of thermo-physical properties of the liquid, surfactant type, concentration, and pipe diameter on the velocity profile. In low gas flow rate, the foam exhibited structural homogeneity. But for increasing volumetric flow rates, large bubbles appeared in the foam. This corresponded to the onset point of slug flow. This could be intentionally used for generating foam food with high homogeneity which could be distorted by a single flow element, e. g. a bend. Thus, special interest was devoted to stable process windows that guarantee adequate treatment of the foam food. The velocity profile of the foam delivered information about the characterization of foam stability. The dynamic performance of the foam transport using PTV revealed the existence of plug flow due to the prevailing yield stress in agreement with the expected rheological behavior.

Im Rahmen des DFG/AIF-Clusters „Simulation von Proteinschäumen“ wurde das Teilprojekt 2 über die Deutsche Forschungsgemeinschaft e.V. (DFG), Bonn, gefördert.

Teilprojekt 3 (AiF)

Charakterisierung der Struktur und Dynamik von proteinstabilisierten Schäumen (AiF 17124 N)

Prof. Dr. Ulrich Kulozik¹

Dipl.-Ing. Jannika Dombrowski¹

Prof. Dr. Randolph Hanke²

M.Sc. Anja Eggert²

¹ Technische Universität München, Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL), Abteilung Technologie, Freising

² Fraunhofer-Gesellschaft e.V., Fraunhofer-Institut für Integrierte Schaltungen (IIS), Entwicklungszentrum Röntgentechnik (EZRT), Fürth

Ausgangssituation und Motivation

Geschäumte Produkte, vor allem auf Basis von Milchproteinen, spielen im Lebensmittelbereich eine bedeutende Rolle. Mittlerweile gehört das Aufschäumen sogar zu den wichtigsten Grundoperationen bei der Lebensmittelherstellung. Ein umfassendes Verständnis der Schäumungseigenschaften von relevanten Proteinsystemen ist nützlich, um spezielle Produkteigenschaften durch eine gezielte Auswahl geeigneter Proteine zu erreichen oder um eine ungewollte Schaumbildung angemessen kontrollieren zu können. Milchproteine liegen bei der Herstellung geschäumter Milchprodukte natürlicherweise in Form von Proteingemischen vor, wobei häufig auch Teilisolate, wie z. B. Molkenprotein-konzentrat oder Natriumcaseinat, verwendet werden. Es ist bekannt, dass die verschiedenen Proteine aufgrund struktureller Unterschiede abhängig von den Milieubedingungen unterschiedliche Grenzflächenaktivitäten aufweisen. Das führt dazu, dass beim Schäumungsprozess sowohl positive als auch negative Wechselwirkungen zwischen den Rezepturbestandteilen auftreten können, welche die Eigenschaften der daraus erzeugten Schäume vermutlich beeinflussen. Dies konnte bisher jedoch aufgrund fehlender Grundlagenkenntnisse sowie ausreichend schneller Messtechniken nicht erfasst werden.

Aufgrund der molekularen bzw. strukturellen Komplexität von Proteinen und Schäumen ist die Verbindung zwischen den physikochemischen Eigenschaften der Proteine und den resultierenden Schaumstrukturen zudem noch nicht umfassend aufgeklärt. Voraussetzung ist ferner die Verfügbarkeit von neuen, quantitativen Methoden, wie z. B. der 3D-Mikro-Computertomographie (3D- μ CT), mit denen die Mikrostruktur geschäumter Lebensmittel präzise charakterisiert und daraus resultierend fundierte Struktur-Funktionsbeziehungen abgeleitet werden können [1, 2].

Zielsetzung des Projektes und Vorgehensweise

Im Rahmen des Forschungsvorhabens (Teilprojekt 3 des DFG/AiF-Clusters) wurde von Forschungsstelle 1 (ZIEL) zunächst eine Methode zur reproduzierbaren Herstellung und zerstörungsfreien, makroskopischen Charakterisierung von Milchproteinschäumen entwickelt sowie geeignete Prozessparameter definiert. Im Anschluss daran wurden ausgewählte Milchproteinfraktionen (Caseinmicellen, Natriumcaseinat, Molkenproteinisolat, Caseinomakropeptid und β -Lactoglobulin) in Abhängigkeit von der Proteinkonzentration sowie verschiedener Milieubedingungen (pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur) sowohl in Bezug auf ihr Verhalten in Lösung als auch in Bezug auf ihre Schäumungseigenschaften untersucht. Zudem wurden definierte Mischungen dieser Proteinfraktionen hergestellt und ebenfalls bezüglich ihres Grenzflächenverhaltens charakterisiert. Aufgabe von Forschungsstelle 2 (EZRT) bestand zuerst in der Weiterentwicklung des Messaufbaus der 3D- μ CT hinsichtlich einer Verkürzung der Messzeit bei gleichzeitiger Verbesserung der Bildqualität, um die zu untersuchenden Schaumstrukturen adäquat abbilden zu können. Außerdem wurde die Software MAVI, welche zur Analyse von Blasenkenngößen (z. B. Blasengröße und Blasengrößenverteilung) verwendet wurde, weiterentwickelt und validiert. In Zusammenarbeit beider Forschungsstellen wurde die Aufschäumapparatur in den Messaufbau der 3D- μ CT integriert und ausgewählte Schäume dynamisch im Hinblick auf typische Blasenmerkmale (z. B. Größe, Lamellendicke) untersucht.

Aufschäummethode und Messgrößen

Die entwickelte Methode zur Schaumherstellung und zerstörungsfreien Schaumcharakterisierung basiert auf der Verwendung einer doppelwandigen Glassäule mit integrierter Fritte (Porosität $G4 = 9 - 16 \mu\text{m}$) zur Dispergierung der kontinuierlichen Phase (Druckluft, $p = 0,2 \text{ MPa}$, $\dot{V} = 0,1 \text{ L}_n/\text{min}$, $t_1 = 30 \text{ s}$) in einem definierten Volumen ($V = 60 \text{ mL}$) an vorgelegter Proteinlösung (**Abb. 1**). Die Analyse der verschiedenen Schaumkenngößen zur Beschreibung der Schaumbildung sowie des Schaumzerfalls funktioniert über die Aufnahme der zeitlichen Veränderung der Phasengrenzen Lösung/Schaum sowie Schaum/Luft ($t_2 = 30 \text{ min}$). Zur umfassenden Charakterisierung der hergestellten Schaumstrukturen wurden

vier Faktoren definiert, die zum einen die Schaumbildung und zum anderen den Schaumzerfall abbilden. Zu den Aufschäumparametern zählen die Schäumbarkeit und die Schaumkapazität. Die Schäumbarkeit gibt das Schaumvolumen an, welches während einer definierten Aufschäumzeit aus einem initialen Lösungsvolumen gebildet werden kann, wohingegen die Schaumkapazität ein Maß für den Anteil an kontinuierlicher Phase bzw. der Gasphase in einem bestimmten Schaumvolumen darstellt. Die Zerfallparameter umfassen die Schaumstabilität sowie die Drainage. Als Schaumstabilität wird die zeitabhängige Resistenz einer Schaumstruktur gegenüber Destabilisierungsmechanismen, wie Koaleszenz und Disproportionierung, verstanden. Die Drainage hingegen gibt den Anteil an kontinuierlicher Phase an, der nach einer definierten Zeit aus dem Schaum abgeflossen ist. Zusätzlich wurde die zeitabhängige Blasengrößenverteilung ausgewählter Proteinschäume sowohl mittels zweidimensionaler als auch dreidimensionaler Methoden bestimmt, da diese Daten wesentliche Informationen liefern, um bekannte Destabilisierungsmechanismen, wie z. B. die Koaleszenz oder Disproportionierung von Schaumblasen, nicht nur phänomenologisch, sondern auch quantitativ zu beschreiben.

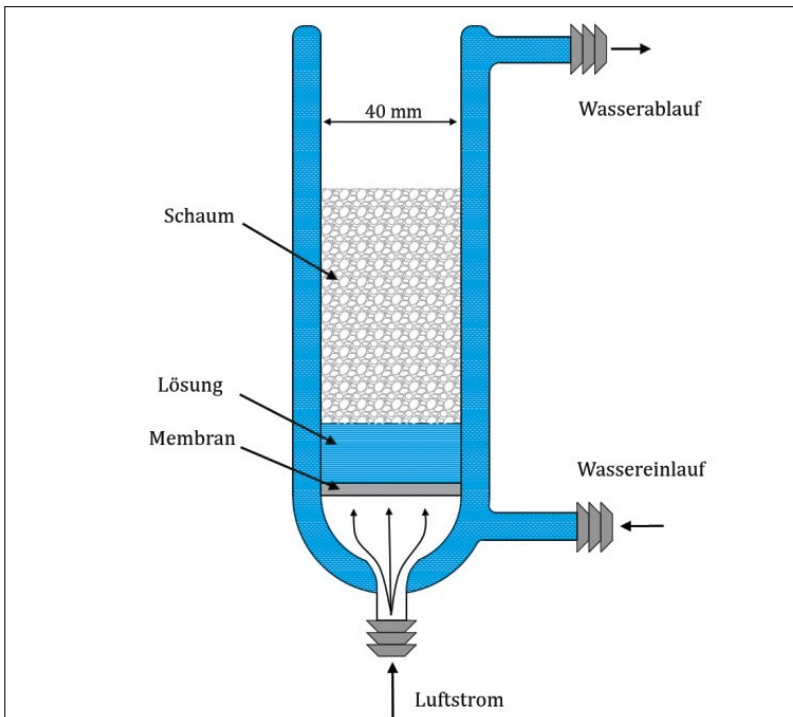


Abb. 1: Schematische Darstellung der verwendeten Schaumsäule.

Einfluss von pH-Wert und Temperatur

Prinzipiell beeinflusst der pH-Wert die Nettoladung von Proteinen, woraus eine Veränderung der Oberflächenspannung, der Proteinstruktur und intermolekularen Wechselwirkungen sowie der Dicke und viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenfilme resultiert. In Bezug auf die ausgewählten Proteinfractionen konnte beispielsweise gezeigt werden, dass der pH-Wert einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die Struktur der Proteine als auch auf die Eigenschaften der resultierenden Schäume hat. Bei β -Lactoglobulin (BLG), einem räumlich komplex aufgebauten Molekül, kommt es in Abhängigkeit des pH-Wertes zu einer signifikanten Veränderung der Quartärstruktur sowie oberhalb von pH 8 auch zu einer Modifikation der Sekundär- und Tertiärstruktur, welche zur Denaturierung der Proteinmoleküle führt. Begründet werden können diese Strukturveränderungen unter anderem mit der pH-abhängigen Nettoladung der Proteinmoleküle unter- und oberhalb des isoelektrischen Punktes, welche das Ausmaß der inter- und intramolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst. Für micellares Casein (MCN), einem Proteinkomplex aus räumlich wenig strukturierten Monomeren, führte eine stufenweise Erhöhung des pH-Werts von 6,0 auf 9,0 zunächst zu einer zunehmenden Hydratisierung sowie einer Lockerung der Struktur. Eine weitere Alkalisierung (pH 9 bis pH 11) resultierte in einer Dissoziation der Caseinmicellen. Dieser Effekt kann zum einen auf die verstärkte elektrostatische Abstoßung der Caseinmoleküle mit zunehmender Nettoladung zurückgeführt werden. Zum anderen spielt aber auch die Demineralisierung der Micellen als Folge der Änderung des Ionisierungszustandes des anorganischen Phosphats eine wesentliche Rolle [3, 4]. Quantifiziert wurde der Einfluss des pH-Werts auf die Strukturveränderungen von micellarem Casein und β -Lactoglobulin anhand zahlreicher Untersuchungen, wie z. B. der Trübung, der dynamischen Viskosität der Lösungen, Partikelgrößenverteilungen, der dynamischen Oberflächenspannung sowie dem Denaturierungsgrad. Im Anschluss daran wurden die Resultate mit den Eigenschaften der hergestellten Schaumstrukturen verknüpft.

Abb. 2 zeigt exemplarisch den Einfluss des pH-Werts zum einen auf die Oberflächenspannung und zum anderen auf die Schäumbarkeit sowie die Schaumstabilität von β -Lactoglobulin. Auffällig war zunächst, dass für pH 3 trotz der geringen Oberflächenspannung, welche mit einer schnellen Diffusion und Adsorption der Proteinmoleküle zur bzw. an die Luft/Wasser-Grenzfläche assoziiert wird, die niedrigste Schaumkapazität bestimmt wurde. Zudem konnten aus den Proben mit den höchsten Oberflächenspannungen die höchsten Schaumvolumina erzeugt werden. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Oberflächenspannung allein keine ausreichenden Hinweise liefert, um die Schaumbildungsfähigkeit von Milchproteinen vorherzusagen. Vielmehr müssen weitere Faktoren, wie z. B. die Oberflächenladung sowie die Oberflächenhydrophobizität, berücksichtigt werden, um die Schaumbildung zuverlässig zu prognostizieren. Allgemein konnte im Bereich des isoelektrischen Punktes (IEP) des β -Lactoglobulins (pH 5,2) sowohl die höchste Schaumkapazität als auch die

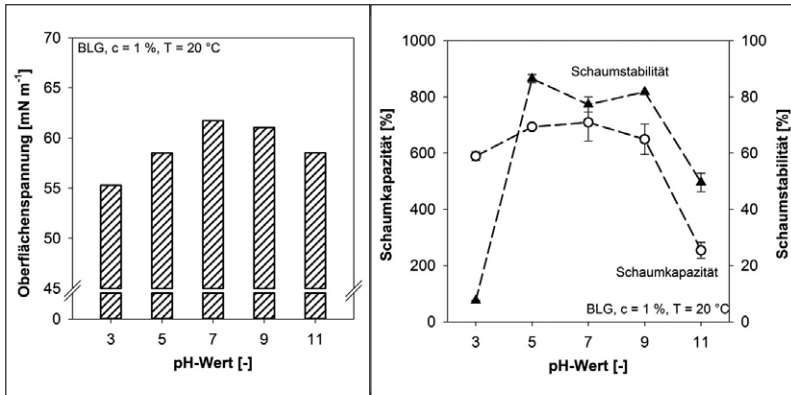


Abb. 2: Einfluss des pH-Werts auf die Oberflächenspannung (links) sowie die Bildung und den Zerfall von Schäumen (rechts) aus β -Lactoglobulin (BLG).

höchste Schaumstabilität erreicht werden. Zurückgeführt werden kann diese Beobachtung darauf, dass die Nettoladung von Proteinen am IEP gegen Null geht. Dies ermöglicht eine hohe Belegungsichte sowie ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche, welche die Ausbildung stabiler Multilayer um die Blasen zur Folge hat [5]. Insgesamt zeigte sich für die Variation des pH-Werts bei β -Lactoglobulin sowohl für die Eigenschaften der Proteinlösungen als auch für die ermittelten Schaumcharakteristika ein klarer Trend, der sich ebenfalls in den Ergebnissen aus den Teilprojekten 1 und 2 widerspiegelte [5]. Somit liefert das Clusterprojekt umfangreiche Ergebnisse, um das Verständnis bezüglich der Eigenschaften des β -Lactoglobulins in Abhängigkeit des pH-Wertes durch Verknüpfung von Erkenntnissen der verschiedenen untersuchten Ebenen (Proteine, Lamelle, Blase und Produkt) zu verbessern.

Neben dem pH-Wert spielt auch die Temperatur eine wesentliche Rolle, wenn es um die Bildung und Stabilisierung von Schäumen geht. Im Allgemeinen nimmt die Temperatur Einfluss auf die Viskosität und die Oberflächenspannung der kontinuierlichen Phase sowie ggf. auf die Struktur der enthaltenen Proteine. Außerdem ist das Auftreten hydrophober Wechselwirkungen temperaturabhängig. Es ist bekannt, dass diese bei Temperaturen unter 5 °C minimal ausgeprägt sind, während bei ca. 50 °C das Optimum erreicht wird. In **Abb. 3** und **Abb. 4** ist der Einfluss der Temperatur, kombiniert mit einer Veränderung des pH-Werts, auf die dynamische Viskosität sowie die Schäumbarkeit von micellarem Casein dargestellt.

In einer Versuchsreihe wurden die Temperatur in einem Bereich von 4 °C bis 70 °C und zusätzlich auch der pH-Wert zwischen 6,0 und 11,0 variiert. **Abb. 3** zeigt den Einfluss der Temperatur auf die dynamische Viskosität für alle untersuchten pH-Werte. Wie zu erwarten, wurden für 4 °C höhere Werte erreicht als beispielsweise

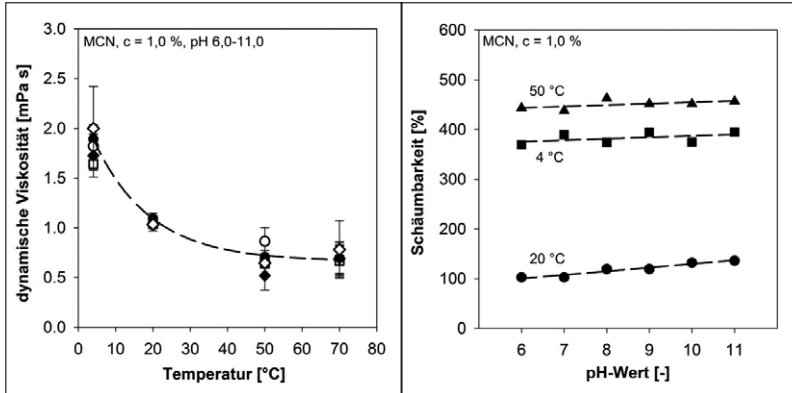


Abb. 3: Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Viskosität von micellarem Casein (MCN).

Abb. 4: Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Schäumbarkeit von micellarem Casein (MCN).

für 20 °C oder 50 °C. Wie aus **Abb. 3** hervorgeht, ist die Temperatur der wesentliche Einflussfaktor auf die dynamische Viskosität der Caseinlösungen, während der pH-Wert eher eine untergeordnete Rolle spielt. Der Einfluss der Temperatur auf die Schäumbarkeit ist in **Abb. 4** am Beispiel von 4 °C, 20 °C und 50 °C dargestellt. Hierbei zeigte sich eine signifikant höhere Schäumbarkeit bei 4 °C als bei einer Temperatur von 20 °C. Für die untersuchten Caseinschäume lässt sich die hohe Schäumbarkeit bei 4 °C auf den im Vergleich zu 20 °C höheren Anteil an freiem β Casein zurückführen. Aufgrund der minimal ausgeprägten hydrophoben Wechselwirkungen bei Temperaturen unterhalb von 5 °C kann das stark hydrophobe β -Casein den Micellverband verlassen und liegt dann z. T. frei im Serum vor. Da es sich um ein kleines, flexibles Molekül mit einer ausgeprägten Grenzflächenaktivität handelt, erfolgte die primäre Besetzung der Grenzfläche vergleichsweise schnell, wodurch unabhängig vom pH-Wert ein hohes Schaumvolumen erreicht wurde. Die Werte für die Schäumbarkeit lagen für eine Temperatur von 4 °C in einem Bereich von 370% bis 390%, für 20 °C wurden hingegen nur Werte zwischen 100% und 130% erzielt. Die bei 50 °C erreichten Schäumbarkeiten lagen nochmal deutlich oberhalb der von 4 °C. Es wurden Werte um 450% erreicht. Dieses Ergebnis lässt sich auf die bei dieser Temperatur signifikant geringere Viskosität der untersuchten Lösungen (vgl. **Abb. 3**) gegenüber 4 °C und 20 °C zurückführen, wodurch die Diffusion der Proteinmoleküle an die Luft/Wasser-Grenzfläche begünstigt wurde [6, 7]. Dementsprechend konnte ein höheres Gasvolumen in der gebildeten Schaumstruktur stabilisiert werden. Die Temperatur stellt demnach einen wesentlichen Einflussfaktor bezüglich der Bildung von Schäumen dar, während der pH-Wert im Gegensatz zu β -Lactoglobulin bei micellarem Casein kaum Einfluss hat.

Einfluss der Ionenstärke

Neben dem Einfluss von pH-Wert und Temperatur wurde der Einfluss der Ionenstärke durch Variation der Konzentration an zugesetztem NaCl auf die Proteinstruktur sowie dessen Schäumungseigenschaften untersucht. Die nachfolgenden Ergebnisse beziehen sich wieder auf β -Lactoglobulin, welches bei der Lebensmittelherstellung nicht nur als natives Molekül, sondern auch in Form thermisch aggregierter Partikel breite Verwendung findet. Das Protein wurde daher einer hitzeinduzierten Denaturierung (80 °C/30 min) unterzogen, mit dem Ziel, Aggregate verschiedener Größe und Grenzflächenaktivität zu erzeugen. Ausgehend vom physiologischen pH-Wert der Milch kommt es während einer thermischen Behandlung bei Temperaturen zwischen 40 °C und 50 °C zunächst zu einer Dissoziation der Dimere. Eine zunehmende Temperaturerhöhung resultiert in einer Auffaltung der nativen Proteinstruktur, wodurch zuvor im Inneren der globulären Struktur versteckte hydrophobe Bereiche sowie eine freie und reaktive Thiolgruppe freigelegt werden. Durch einen weiteren Temperaturanstieg wird eine irreversible Aggregation der reaktiven Moleküle vor allem über hydrophobe Wechselwirkungen sowie Thiol-Austauschreaktionen induziert [8]. Dass es während dieses zweiten Reaktionsschrittes in Abhängigkeit der Milieubedingungen zur Bildung unterschiedlicher Aggregate kam, zeigen die Resultate der Partikelgrößenmessung in **Abb. 5**. Aufgrund der negativen Nettoladung der Denaturate, welche mit zunehmender Konzentration an NaCl zudem stärker ausgeprägt war, blieben die erzeugten Aggregate trotz ihrer Größe in Lösung. Die Löslichkeit der Proteinstrukturen ist eine wesentliche Voraussetzung für deren Diffusion zur und Adsorption an die Luft/Wasser-Grenzfläche und somit die Bildung von Schäumen.

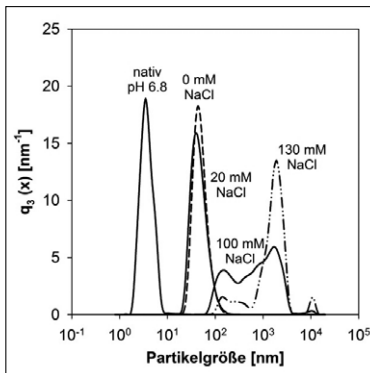


Abb. 5: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die thermisch-induzierte Denaturierung von β -Lactoglobulin.

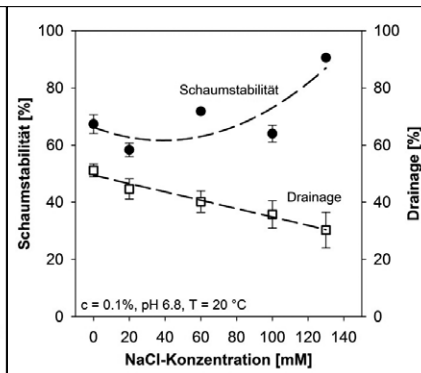


Abb. 6: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Schäumungseigenschaften der gebildeten Denaturate.

Hinsichtlich der schaubildenden Eigenschaften der erzeugten Denaturate konnte unabhängig von der Aggregatgröße kein signifikanter Unterschied für

die Schäumbarkeit (Ergebnisse nicht dargestellt) festgestellt werden. Zurückgeführt wurde dies auf den zwar sehr geringen, aber vorhandenen Restanteil an nativem Protein, wodurch eine schnelle primäre Grenzflächenbesetzung möglich war. Die Moleküle in der Primärschicht wirkten dann als Ankerpunkte für die vergleichsweise großen Denaturate. Bezüglich der Zerfalleigenschaften der gebildeten Schaumstrukturen zeigte sich zunächst ein überraschendes Bild, da die Stabilität der Schäume mit zunehmender Partikelgröße erhöht wurde (**Abb. 6**). Dies spiegelte sich auch in einer reduzierten Drainage wider. Untersuchungen zu den Eigenschaften der Denaturate zeigten eine höhere Oberflächenhydrophobizität sowie einen höheren Anteil an freien Thiolgruppen im Vergleich zum nativen β -Lactoglobulin-Molekül. Die Ergebnisse sprechen für eine hohe Affinität der Aggregate für die Luft/Wasser-Grenzfläche sowie für die Möglichkeit zu ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen. Diese Interaktionen begünstigen die Bildung von Grenzflächenfilmen mit hoher Viskoelastizität, welche in Zusammenhang mit einer höheren Schaumstabilität steht. Weitere Effekte beziehen sich auf die erhöhte Wasserbindung der Aggregate im Vergleich zum nativen Protein sowie auf die Möglichkeit, dass die Denaturate durch Blockierung der Lamellen die Drainage reduzieren, was wiederum das Auftreten von Blasenkoaleszenz verringert.

3D-Mikrocomputertomographie

Um den Effekt der Koaleszenz und auch der Disproportionierung genauer charakterisieren zu können, wurden die Strukturen ausgewählter Schäume auch mittels hochauflösender 3D- μ CT untersucht. Die Schwierigkeit bei Proteinschäumen liegt darin, dass sie thermodynamisch instabil sind und daher ständig strukturellen Änderungen unterliegen. Eine Veränderung der Schaumstruktur während der CT-Messung würde jedoch zu Bildfehlern führen, weshalb zunächst der Messaufbau dieser Methode weiterentwickelt wurde, um eine Verkürzung der Messzeit zu erreichen. Insgesamt konnte die Messzeit für eine komplette 3D-Aufnahme auf 14 s reduziert werden [9], wodurch instabile Strukturen und auch dynamische Vorgänge in den Schäumen (z. B. Koaleszenz und Disproportionierung) reproduzierbar untersucht werden konnten. Zur Charakterisierung der Schaumstrukturen sowie ihrer Veränderungen mit der Zeit wurde mit Hilfe der Software MAVI (Modular Algorithms for Volume Images) und ToolIP (Tool for Image Processing) des Fraunhofer-Instituts ITWM eine Bildverarbeitungskette erstellt und der Prozess anschließend automatisiert. Beide Programme wurden speziell an die quantitative Analyse der Mikrostruktur von Schäumen angepasst und liefern zahlreiche Informationen zur Größe, Form, Durchmesser oder der Position der Blasen. Eingesetzt wurde die Methode auch zur Charakterisierung der Schaumproben aus Teilprojekt (TP) 4.

Während der Projektlaufzeit wurden mehrere Messreihen mit Schäumen aus β -Lactoglobulin und micellarem Casein sowie verschiedenen definierten Prote-

innmischungen durchgeführt. Das Verhalten der Proteine wurde sowohl in Abhängigkeit des pH-Werts als auch des Ionenmilieus untersucht. Die Charakterisierung des dynamischen Verhaltens der hergestellten Schäume erfolgte über eine Messdauer von jeweils 15 min. Der Einfluss des pH-Wertes (pH 3-9) ist im Folgendem am Beispiel von β Lactoglobulin dargestellt (**Abb. 7**). Die dargestellten Schnittbilder zeigen die jeweiligen Schäume nach einer Standzeit von 5 min. Es ist erkennbar, dass bei pH 3 bereits einige große Blasen im Volumen sichtbar sind, was auf eine beginnende Destabilisierung des Schaums hindeutet. Bei Betrachtung der Bildausschnitte der Proben mit pH 7 und pH 9 lässt sich ein deutlicher Trend bezüglich der räumlichen Lage der unterschiedlich großen Blasen erkennen. Im oberen Teil des Bildes befinden sich vermehrt sehr kleine Blasen, während sich die größeren im unteren Teil des Bildes sammeln. Räumlich gesehen, finden sich die kleinen Blasen direkt an der Säulenwand, während sich die großen eher in Richtung Säulenmitte orientieren. Dieses Phänomen konnte unabhängig vom pH-Wert für alle Schäume festgestellt werden. Allgemein zeigen die Schnittbilder in **Abb. 7** nur einen kleinen Ausschnitt der Schaumstrukturen. Zur Beschreibung der Schaumeigenschaften wurde jeweils die Blasenstatistik des kompletten Volumens, d. h. mehr als 100.000 Blasen, verwendet.

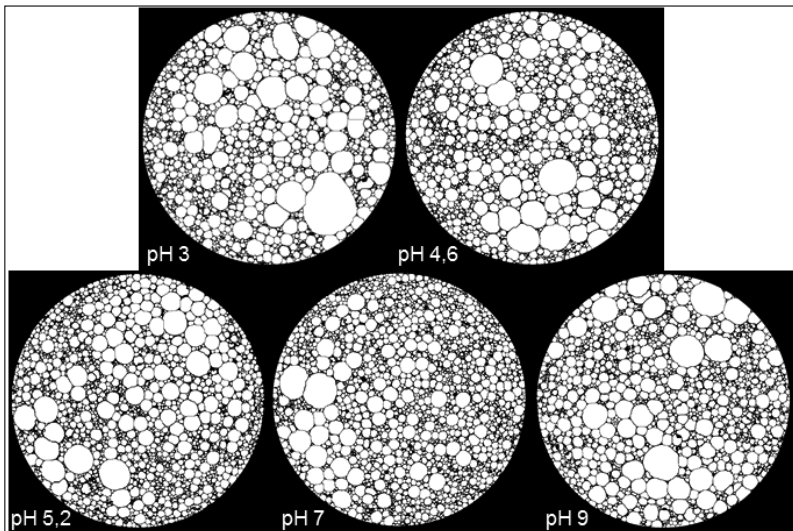


Abb. 7: Schnittbilder von β Lactoglobulin-Schäumen bei verschiedenen pH-Werten.

Wird der Zerfall von Schäumen über einen längeren Zeitraum (z. B. 30 min) beobachtet, lassen sich Aussagen über die Stabilität der Strukturen treffen (**Abb. 8**). Das rechte Diagramm resultierte aus den Versuchen mit der oben genannten

Schaumsäule. Die im linken Diagramm dargestellte Abhängigkeit der Schaumstabilität vom eingestellten pH-Wert der Lösung beruht hingegen auf den generierten CT-Daten und berechnete sich aus der Blasenanzahl im betrachteten Volumen zu Beginn sowie am Ende der Messung. Dass sich das Gesamtvolumen der Schäume während der Messung kaum verringerte, die Blasenanzahl hingegen schon, lässt vornehmlich auf eine auftretende Disproportionierung schließen. Auch wenn sich die mittels Schaumsäule und μ CT ermittelten Schaumstabilitäten in **Abb. 8** absolut deutlich unterscheiden, zeigen die Ergebnisse den gleichen pH-abhängigen Trend.

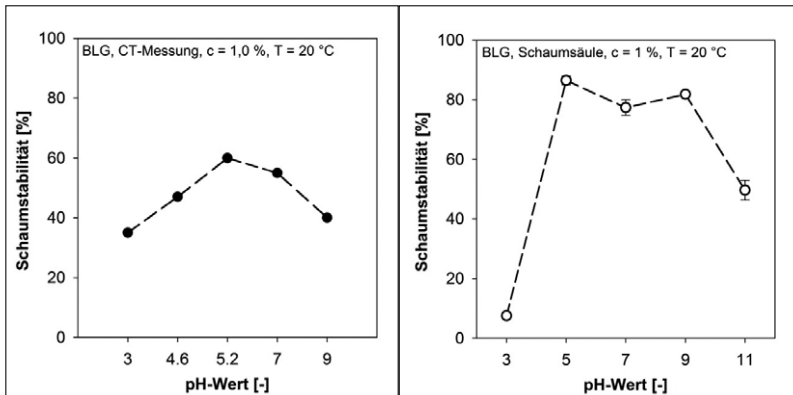


Abb. 8: Vergleich der pH-abhängigen Schaumstabilitäten von β -Lactoglobulin resultierend aus den CT-Messungen (links) und den Messungen an der Schaumsäule (rechts).

Für die Untersuchung von Milchproteinschäumen in stark saurem oder alkalischem Milieu (z. B. pH 3 und pH 11) war eine weitere Reduktion der CT-Messzeit auf wenige Sekunden erforderlich, da die Schäume unter diesen Bedingungen allgemein sehr instabil waren und sich dementsprechend schnell veränderten. Im Rahmen des Projektes wurden daher zusätzlich Aufnahmen an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Die Synchrotronlichtquelle ermöglicht durch ihre besonderen Eigenschaften qualitativ hochwertige Aufnahmen in weniger als einer Sekunde. Die nachfolgende **Abb. 9** zeigt den zeitabhängigen Zerfall eines Schaums, gemessen am ESRF, am Beispiel einer geschäumten 1 %igen β -Lactoglobulinlösung mit einem pH-Wert von 3. Es wurden jeweils CT-Messungen nach 3, 5, 7, 10 und 15 min nach der Aufschäumung durchgeführt. Wie die Schnittbilder in **Abb. 9** zeigen, kam es innerhalb dieses Zeitraums zu einer deutlichen Destabilisierung der Schaumstruktur. Anhand solcher Aufnahmen lassen sich dynamische Prozesse im Schaum analysieren [10].

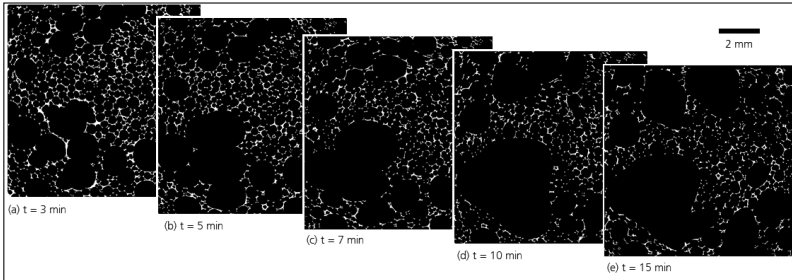


Abb. 9: Zerfall eines β -Lactoglobulinschaums als Bildsequenz.

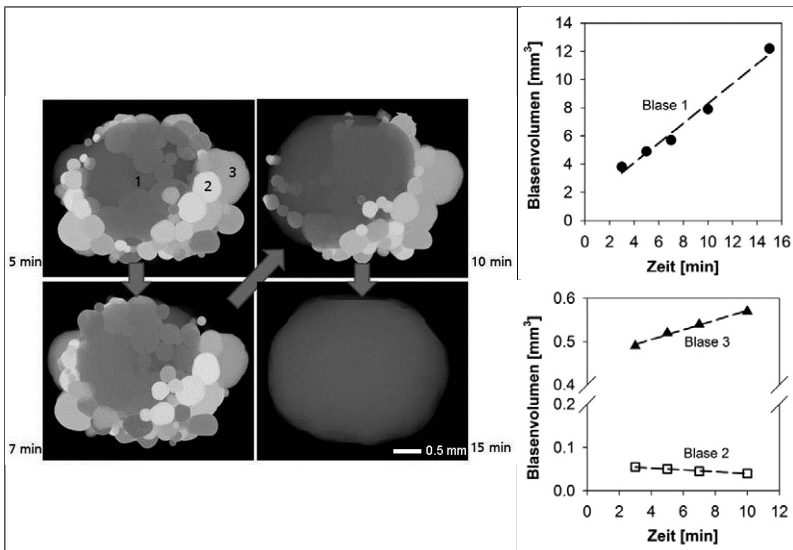


Abb. 10: Zeitabhängige Blasenvolumenveränderung für drei ausgewählte Blasen.

Die Koaleszenz einzelner Blasen ist in **Abb. 9** klar erkennbar und auch der Drainageabfluss aus den Lamellen lässt sich analysieren. Die größte Veränderung im Schaum erfolgte jedoch über Disproportionierung. Um dieses Phänomen genauer beschreiben zu können, wurden zusätzlich Aufnahmen eines kleineren Ausschnittes mit sehr hoher Auflösung gemacht. **Abb. 10** zeigt die individuelle Gasvolumenzunahme und -abnahme für ein Cluster aus wenigen Blasen. Die zentrale Blase 1 hatte nach 15 min alle umliegenden Blasen in sich aufgenommen und erreichte eine Größe von $12,4 \text{ mm}^3$. Das entspricht einem Wachstum von $0,7 \text{ mm}^3/\text{min}$. Die von Beginn an kleinere Blase 2 verringerte ihr Volumen mit der Zeit von $0,054 \text{ mm}^3$ auf $0,039 \text{ mm}^3$. Nach 15 min war sie genauso wie Blase 3

komplett verschwunden bzw. in Blase 1 übergegangen. Im Gegensatz zu Blase 2 wurde für Blase 3 zunächst eine Volumenzunahme um $0,08 \text{ mm}^3$ festgestellt, bevor sie Teil von Blase 1 wurde. Das Beispiel zeigt, dass es wichtig ist, nicht nur einzelne Blasen zu betrachten, sondern auch den Einfluss von Nachbarblasen mit einzubeziehen. Dieses Modell lässt sich auf das gesamte Schaumvolumen übertragen und liefert ganz neue Einblicke in die Schaumdynamik.

Zusammenfassung

Im Rahmen von Teilprojekt 3 wurden auf der einen Seite verschiedene Methoden entwickelt und eingesetzt, um eine zerstörungsfreie Charakterisierung von instabilen Schaumstrukturen zu ermöglichen. Auf der anderen Seite wurden relevante, strukturell und größenbezogen unterschiedliche Milchproteinfraktionen sowohl bezüglich ihres Verhaltens in Lösung als auch an der Luft/Wasser-Grenzfläche analysiert. Diese Untersuchungen fanden zudem in Abhängigkeit verschiedener Einflussgrößen, wie der Proteinkonzentration, dem pH-Wert, der Temperatur und dem Ionenmilieu statt. Hierbei zeigte sich, dass insbesondere der pH-Wert und die Temperatur eine signifikante Rolle hinsichtlich der Schaumbildung und -stabilisierung spielen, da sie direkt Einfluss auf die Struktur der Proteine und somit deren Grenzflächenaktivität nehmen. Eine signifikante Reduktion der Messzeit durch Weiterentwicklung des 3D- μ CT-Aufbaus auf 14 s erlaubte zudem neue Einblicke in die Dynamik des Schaumzerfalls. Die gewonnenen Erkenntnisse konnten mithilfe zusätzlicher Messreihen an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble noch weiter aufgelöst werden, was die quantitative Beschreibung bisher eher phänomenologisch skizzierter Destabilisierungsmechanismen, wie beispielsweise der Koaleszenz und der Disproportionierung, ermöglichte. Zusammenfassend betrachtet, liefern die generierten Ergebnisse, welche zudem erfolgreich in die Arbeiten der Teilprojekte 5 und 6 integriert wurden, in ihrer Gesamtheit einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung des Verständnisses von Bildung und Zerfall milchproteinestabiler Schäume.

Literatur

- [1] Croguennec, T., Renault, A., Bouhallab, S., Pezennec, S.: Interfacial and foaming properties of sulfhydryl-modified bovine β -lactoglobulin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 2006, 32-39.
- [2] Lim, K. S., Barigou, M.: X-ray microcomputed tomography of cellular food products. *Food Research International*, 37, 2004, 1001-1012.
- [3] Vaia, B., Smiddy, M. A., Kelly, A. L., Huppertz, T.: Solvent-Mediated Disruption of Bovine Casein Micelles at Alkaline pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2006, 8288-8293.
- [4] Ahmad, S., Piot, S., Rousseau, F., Grongnet, J. F., Gaucheron, F.: Physico-chemical changes in casein micelles of buffalo and cow milks as a function of alkalisation. *Dairy Science and Technology*, 89, 2009, 387-403.
- [5] Engelhardt, K., Lexis, M., Gochev, G., Konnerth, C., Miller, R., Willenbacher, N., Peukert, W., Braunschweig, B.: pH Effects on the Molecular Structure of β -Lactoglobulin Modified Air-Water Interfaces and Its Impact on Foam Rheology. *Langmuir*, 29, 37, 2013, 11646-11655.
- [6] Dombrowski, J., Eggert, A., Kulozik, U.: From microscale to macroscale: understanding the role of single proteins in complex food foams. *Proceedings der 4th International Conference on Biofoams*, 2013, 218-220.
- [7] Dombrowski, J., Kulozik, U.: Einfluss des pH-Werts auf die Struktur von mizellarem Kasein und dessen schaumstabilisierenden Eigenschaften. *Jahresbericht 2014 der milchwissenschaftlichen Forschungseinheiten am ZIEL*, 56, 2014.
- [8] Schokker, E. P., Singh, H., Pinder, D. N., Norris, D. N., Creamer, L. K.: Characterization of intermediates formed during heat-induced aggregation of β -lactoglobulin AB at neutral pH. *International Dairy Journal*, 9, 1999, 791-800.
- [9] Eggert, A., Nachtrab, F., Salamon, M.: Characterization of food foams using fast laboratory micro CT. *Proceedings der Cellular Materials (Cellmat)*, 2012.
- [10] Eggert, A., Müller, M., Nachtrab, F., Dombrowski, J., Rack, A., Zabler, S.: High-speed in-situ tomography of liquid protein foams. *International Journal of Materials Research*, 105, 2014.

Im Rahmen des DFG/AiF-Clusters „Simulation von Proteinschäumen“ wurde das Teilprojekt 3 des Forschungskreises der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) 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.

Summary Sub-Project 3

Characterization of the structure and dynamics of protein-stabilized foams

The aim of this project was to generate a comprehensive knowledge of the foam forming and stabilizing properties of defined and structurally different milk protein fractions using non-destructive, fast and high-resolution techniques. As a first step, a method for the gentle and reproducible production of foams had to be developed, which also allowed an in-situ characterization of the aerated structures. To describe foam formation and foam decay four parameters were defined that comprised foamability, foam capacity as well as drainage and foam stability. In addition, bubble size distributions and further bubble properties were examined using three-dimensional micro-computed tomography (3D- μ CT), primarily.

In the following, selected milk protein fractions differing in size and structure, e.g. casein micelles, sodium caseinate, whey protein isolate, caseinomacropепptide and β -lactoglobulin, were investigated in relation to their behavior in solution as well as at the air/water-interface. This characterization was done in dependence of protein concentration and various milieu conditions (pH value, ionic strength and temperature). The hypothesis was that the interaction between the proteins' molecular properties and milieu composition, in combination with processing conditions, decides over the behavior of proteins at the bubble interface during foaming and foam characteristics. It was found that especially pH and temperature played a decisive role regarding foam formation and stabilization as they impact on protein structure and hence surface activity, directly. For a better understanding of the complex interplay of the different milk protein fractions in whole milk, the above mentioned proteins were not only examined individually, but also in the form of defined mixtures. The results of these studies helped to clarify synergistic and antagonistic effects concerning surface covering and macroscopic foam properties, allowing recommendations for an improvement of the techno-functionality of commercially available protein formulations.

An important achievement of this project was the reduction of measurement time of the 3D- μ CT down to 14 s. This allowed new and detailed insights into the dynamics of instable foams, i.e. to assess foam properties during foam decay, using the example of the pH-dependent foaming behavior of β -lactoglobulin and casein micelles as well as selected protein mixtures. Furthermore, an image processing chain was created and subsequently automated using the software MAVI (Modular Algorithms for Volume Images) and ToolIP (Tool for Image Processing) from the Fraunhofer-Institute ITWM. Thus, a quantitative analysis of the microstructure even of instable foams was possible, providing time-resolved information about bubble size, diameter, shape and position. The obtained results were supplemented by an additional series of measurements at the European

Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, which allowed the quantitative description of phenomenologically characterized destabilization mechanisms like coalescence and disproportionation.

Within the framework of this collaborative cluster project, the results of the foaming experiments as well as the μ CT measurements could successfully be implemented into the work of TP 5 and TP 6, enabling a substantiated modelling and simulating of milk protein foam behavior. Especially, the findings regarding the pH-dependent surface properties of β -Lactoglobulin, which were produced by the sub-projects TP 1, 2 and 3 have shown a consistent picture over a broad range of length scales (proteins, lamella, bubbles and products). In particular, the obtained results provide an important contribution to enhance the knowledge of formation and decay of milk protein-stabilized foams, allowing a more targeted and reproducible production of aerated products.

Teilprojekt 4 (AiF)

Einfluss von Schaumkomposition und -struktur auf die Aromastofffreisetzung und Aromawahrnehmung gasbeaufschlagter Lebensmittelsysteme (AiF 17126 N)

Prof. Dr. Dr. Jörg Hinrichs¹

Staatl. gepr. LMChem. Katharina Thienel¹

Prof. Dr. Dr. Peter Schieberle²

Dipl.-Ing. Klaas Reglitz²

Dr. Martin Steinhaus²

¹ Universität Hohenheim, Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie, Fachgebiet Lebensmittel tierischer Herkunft (LTH)

² Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Freising-Weihenstephan

TP
4

Ausgangssituation

Zur Aromatisierung entwickelte Kompositionen für Lebensmittel enthalten mehrere, als relevant erkannte Aromastoffe in einem definierten Verhältnis. Der vom Verbraucher erwartete Aromaeindruck kann nur gewährleistet werden, wenn diese Aromastoffkomposition an die jeweiligen Matrixeigenschaften, z. B. fettarm, geschäumt usw., angepasst wird. Während für klassische Milchprodukte, wie Joghurt, bereits eine ausreichende Datenbasis vorhanden ist, um die notwendigen Adaptionsprozesse entlang von Kenngrößen der Milchmatrix-Aromastoff-Interaktion zielgerichtet vorantreiben zu können [1], liegen für geschäumte Systeme bislang keine systematischen Untersuchungen und Erkenntnisse vor. Anpassungen in Hinblick auf die Komposition und Matrix erfolgen bisher rein empirisch, d. h. ohne Kenntnis und Berücksichtigung der für die Aromastoffverteilung und -wahrnehmung entscheidenden Grenzflächen.

Motivation

Geschäumte Lebensmittelsysteme haben einen großen Stellenwert in der Lebensmittelverarbeitung. Durch das Aufschäumen von Lebensmitteln kann das Masse-Volumen-Verhältnis und damit der kalorische Wert von Lebensmitteln reduziert werden. Geschäumte Produkte werden beim Verzehr oft als senso-

risch angenehmer empfunden als nicht aufgeschäumte Produkte gleicher Zusammensetzung [2]. Gleichzeitig steigt die Anzahl aromatisierter Lebensmittel insbesondere im fettreduzierten („low-fat“) Bereich kontinuierlich an, da mit der Herausnahme von Fett ein wesentlicher Aromaträger fehlt. Die Kenntnis der auf die sensorische Wahrnehmung bezogenen Zusammenhänge zwischen Schaumeigenschaften auf der einen sowie Aromastoffeigenschaften auf der anderen Seite ist daher von großem Interesse. Ein tiefergehendes Verständnis der Interaktion von kompositorisch und prozesstechnologisch bedingten Schaumeigenschaften, der daraus resultierenden Aromastoffverteilung zwischen Schaummatrix und Kopfraum sowie der Aromastoffwahrnehmung beim Konsum eröffnet Potential, Schaumstrukturen und Aromakompositionen mit definiertem Verzehrserlebnis zu kreieren und damit den Markterfolg zu sichern.

Zielsetzung des Projektes

Ziel des Vorhabens, Teilprojekt (TP) 4 des DFG/AiF-Clustervorhabens „Simulation von Proteinschäumen“ war es, systematisch zu erfassen, in welche Richtung und in welchem Ausmaß kompositorische und prozesstechnologische Parameter der Herstellung die Aromastoffverteilung und -wahrnehmung beeinflussen. Angestrebt wurde eine Korrelation der stoffspezifischen chemisch-physikalischen Aromastoffeigenschaften mit den Charakteristika der Schaummatrix in Hinblick auf die ortho- und retronasale Aromawahrnehmung. Die Forschungserkenntnisse sollen es ermöglichen, Aromakompositionen neu oder weiter entwickelter geschäumter Produkte schneller und zielgerichtet anzupassen.

Vorgehensweise an der Universität Hohenheim (LTH)

Fraktionierte Gewinnung von micellarem Casein und β -Casein

An Forschungsstelle 1 (LTH) wurden micellares Casein sowie β -Casein für die experimentelle Arbeit der Projektpartner im Technikumsmaßstab hergestellt. Durch eine Kombination aus Mikro- und Diafiltration wurde aus Magermilch (Forschungs- und Lehrmolkerei, Universität Hohenheim) micellares Caseinkonzentrat [3] gewonnen und anschließend getrocknet (wir danken dem Landwirtschaftlichen Zentrum für Rinderhaltung, Grünlandwirtschaft, Milchwirtschaft, Wild und Fischerei Baden-Württemberg (LAZBW) - Milchwirtschaft Wangen im Allgäu - für seine Unterstützung). Aus micellarem Casein wurde anschließend durch Kombination mehrerer Präzipitations-, Separations- und Extraktionsschritte [4, mod.] eine β -Casein-Lösung gewonnen, die wiederum getrocknet wurde. Damit wurden die notwendigen Mengen an β -Casein den Forschungspartnern zur Verfügung gestellt.

Herstellen aromatisierter und stabilisierter Proteinschäume im Labormaßstab

In standardisiert hergestellten, mittels Natrium-Alginat erstarrten Schäumen verschiedener Zusammensetzung (**Abb. 1**) wurde die Aromastoffverteilung und -wahrnehmung untersucht. Dazu wurden micellares Caseinpulver, Molkenproteinisolatpulver und Ultrafiltrationspermeatpulver mit destilliertem Wasser gemischt. Zur Variation des Fettgehalts der Modellsysteme wurde hochehrizter Rahm beigemischt. Die stabilisierten Schäume wurden mittels Rotor-Stator-Prinzip hergestellt. Verwendet wurde ein Rührgerät der Firma Bosch Typ MFQ 4020.

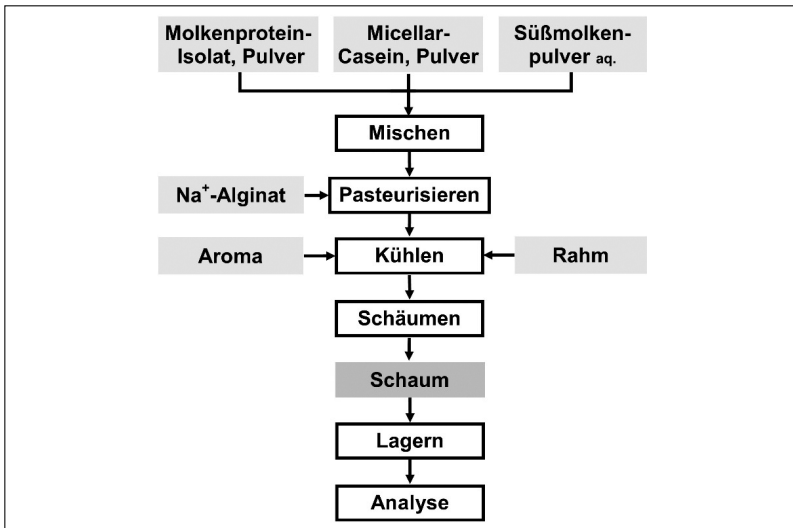


Abb. 1: Fließschema zur Herstellung milchbasierter Modellschäume.

Die im Labormaßstab gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit Teilprojekt 3 als Technikumsversuch umgesetzt. Dazu wurden insbesondere Versuchsreihen mit unterschiedlicher Gasblasengröße bei einem konstanten Gasvolumenanteil durchgeführt.

Begleitende Schaumanalysen

Zur physikalische Charakterisierung der Schäume wurden verschiedene Parameter bestimmt: der Gasphasenanteil der unterschiedlichen Systeme wurde aus der relativen Leitfähigkeit ermittelt; er diente zur Berechnung des Overruns der Schäume. Die Mikrostruktur der Modellschäume wurde über die Parameter Schaumfestigkeit und das rheologische Verhalten beschrieben. Über Bildanalyse

wurde die Gasblasengrößenverteilung (μCT , Teilprojekt 3) der Schäume ermittelt und mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops [5] die Blasen-Matrix-Grenzfläche visualisiert.

Vial-Design und Anfertigung

Für die durchzuführende Aromastoffanalytik mittels HS-Gaschromatographie wurden speziell angepasste Analysenvials entwickelt, da bisher keine entsprechenden experimentellen Arbeiten an Schäumen durchgeführt wurden. Die Abmessungen des entwickelten Vials wurden an Systeme für automatische Probengeber angepasst, um eine reibungslose Analytik für die Gaschromatographie zu gewährleisten. Weiterhin war es Vorgabe, ein einfaches Verfahren beim Einfüllen und Wiederverschließen der Vials zu erreichen, um die Schaumproben möglichst gering zu belasten. Zudem war die Handhabung während der Analytik für den Anwender praktikabel zu gestalten. Das verwendete Material sollte leicht zu bearbeiten, allerdings in Hinblick auf die durchzuführende Aromastoffanalytik möglichst inert sein. Weiterhin sollte es temperaturbeständig sein, um es im Probengeber aufzuheizen sowie leicht reinigen zu können. Die Vials sind, im Gegensatz zum Original-Vial, zum leichteren Befüllen mit Schaum unten über den gesamten Bodendurchmesser ohne Bodenstück. Die „Becher“ wurden aus Aluminium gefertigt und hart eloxiert, was die Oberfläche inert gegenüber Aromastoffen und gegenüber Säuren und Laugen macht. Zum Abdichten wurden Nuten für Silikon-O-Ring-Dichtungen oberhalb des Bodens eingefräst. Das Volumen der angefertigten Vials wurde gravimetrisch über das Auswiegen von auf 20°C temperiertem destillierten Wasser bestimmt. Die genauen Abmessungen des entwickelten Vials sowie der Aluminiumbecher sind **Abb. 2 a,b** zu entnehmen.

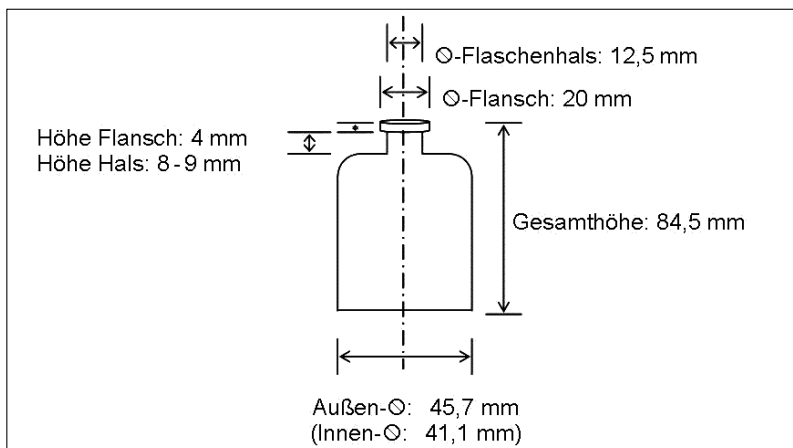


Abb. 2a: Abmessungen Glas-Vial.

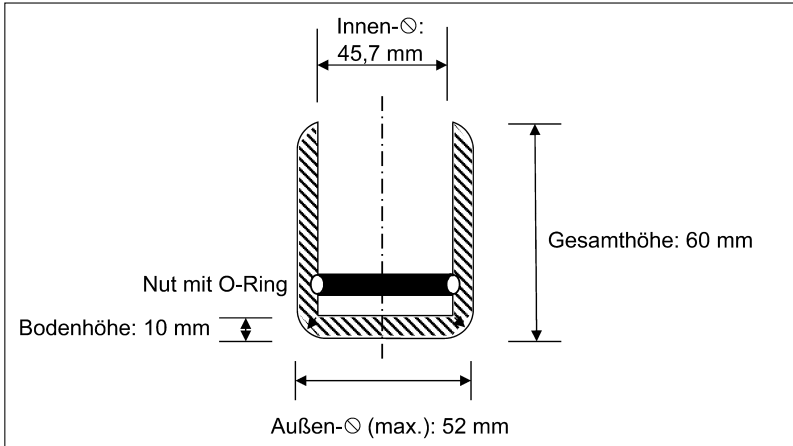


Abb. 2b: Abmessungen Aluminiumbecher.

Untersuchung der Aromastoffverteilung milchbasierter Modellschäume mittels Phase-Ratio-Variation-Methode [6]

Die Phase-Ratio-Variation-Methode (PRV) ist eine gaschromatographische Headspace-Analyse, durch die Matrix-Gas ($K_{M/G}$)- bzw. Gas-Matrix ($K_{G/M}$)-Verteilungskoeffizienten ohne quantitative Kalibrierung bestimmt werden können. Die bereits an Forschungsstelle 1 (LTH) etablierte Methode [7] wurde auf das neue Untersuchungsziel vor allem bezüglich Temperatur, Aromatisierungsdauer und Messzeitpunkt hinsichtlich der empfindlichen Schaummatrix angepasst. Für die Experimente wurden fettfreie und fetthaltige stabilisierte Schaummatrices unterschiedlichen Proteingehalts und verschiedener Casein-Molkenprotein-Zusammensetzungen hergestellt, mit den oben genannten Methoden charakterisiert und die Verteilungskoeffizienten $K_{M/G}$ für die im Projekt eingesetzten Aromastoffe ermittelt. Als Referenz wurden jeweils die nichtgeschäumten Systeme mitgeführt sowie, um den Einfluss des Stabilisators zu analysieren, unstabilmisierte Modelllösungen.

Kernergebnisse der Universität Hohenheim (LTH)

Untersuchung der Aromastoffverteilung mittels PRV-Methode

Mittels der optimierten PRV-Methode wurden die Verteilungskoeffizienten der projekt-relevanten Aromastoffe in Modellschäumen bestimmt. Dabei wurden die Modellschäume hinsichtlich ihres Proteingehalts, des Fettanteils sowie des Casein-Molkenprotein-Verhältnisses variiert. Als Referenz wurden jeweils die nichtgeschäumten Systeme mitgeführt.

Exemplarisch sollen die Ergebnisse der Analyse der Schäume mit unterschiedlichen Protein- sowie Fettgehalten gezeigt werden: Die Aromarückhaltung in Lösung ist dabei stärker ausgeprägt als bei den Schäumen (**Abb. 3a**). Die Arbeitshypothese, dass die Aromarückhaltung in geschäumten Systemen stärker ist als in ungeschäumten, wurde durch die Experimente eindeutig widerlegt.

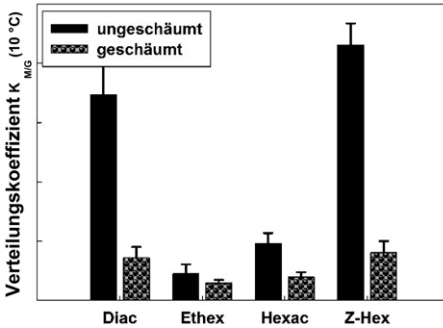


Abb. 3a: Verteilungskoeffizient $K_{M/G}$ für die Aromastoffe Diacetyl (Diac), Ethylhexanoat (Ethex), Hexenylacetat (Hexac) und cis-3-Hexenol (Z-Hex) in Abhängigkeit des Schäumens.

Annahme: Ein Teil der Proteine stabilisiert die Matrix-Luft-Grenzfläche im Schaum (vgl. **Abb. 5**, CLSM) und steht dadurch für die Rückhaltung der Aromastoffe in der Matrix nicht zur Verfügung. Bei steigendem Proteingehalt sowie erhöhtem Fettgehalt überwiegen die Effekte der Matrix gegenüber denen des Aufschäumens, so dass man den Erwartungen entsprechend mit zunehmendem Protein- und Fettgehalt eine erhöhte Rückhaltung der Aromastoffe in der Matrix erhält (**Abb. 3b**).

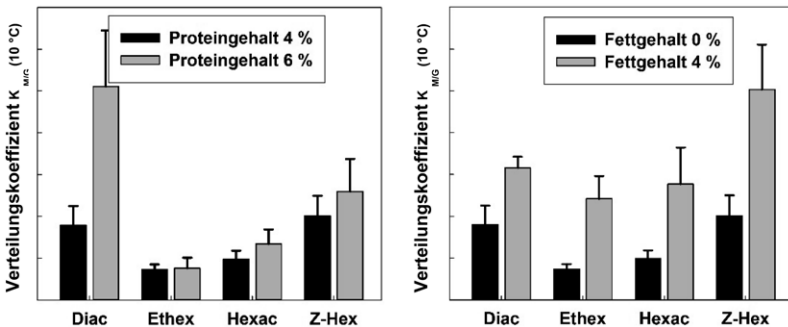


Abb. 3b: Verteilungskoeffizient $K_{M/G}$ für die Aromastoffe Diacetyl (Diac), Ethylhexanoat (Ethex), Hexenylacetat (Hexac) und cis-3-Hexenol (Z-Hex) in Abhängigkeit des steigenden Protein- und Fettgehalts.

Mikrostruktur der Modellschäume mittels CLSM

Untersucht wurden mit Na-Alginat stabilisierte Modellschäume mit einem Milchproteinanteil von 4 und 6% sowie einem Milchfettanteil von 0,5% beziehungsweise 4%. Es galt herauszufinden, wie die unterschiedlichen prozentualen Anteile von Protein und Fett die Mikrostruktur der Schäume beeinflussen.

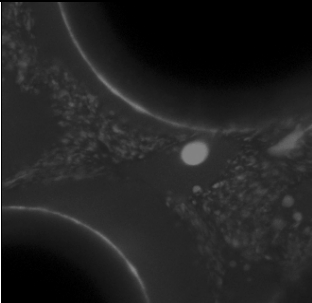
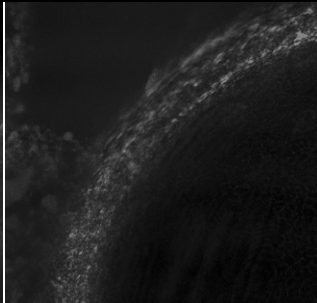
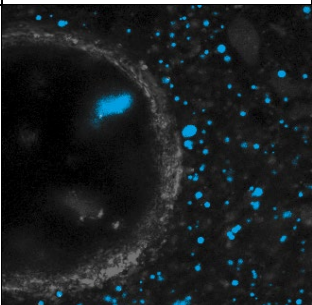
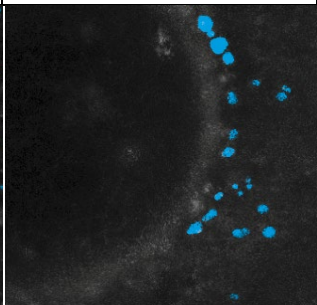
Probenserie	Proteingehalt 4 % Fettgehalt 0 % Alginatanteil 1 %	Proteingehalt 6 % Fettgehalt 0 % Alginatanteil 1 %
Bildanalyse		
Probenserie	Proteingehalt 4 % Fettgehalt 4 % Alginatanteil 1 %	Proteingehalt 6 % Fettgehalt 4 % Alginatanteil 1 %
Bildanalyse		

Abb. 4: Visualisierung der Mikrostruktur von mit Na-Alginat-stabilisierten Modellschäumen unterschiedlicher Zusammensetzung mittels CLSM (Bildkantenlänge = 212 μm).

In **Abb. 4** ist die Gasblase in schwarz, die Proteinmatrix in grau und Fettkugeln in blau dargestellt. Am Gasblasenrand erkennt man eine intensive Graufärbung. Die Intensität korreliert mit der Anzahl der gebundenen Fluorophore; d.h. je intensiver die Färbung erscheint, desto mehr Proteine befinden sich in diesem Strukturabschnitt. Es ist bekannt, dass sich Proteine an der Grenzfläche anlagern, die Grenzflächenspannung reduzieren und damit die Blase stabilisieren [8]. Da-

mit werden die hydrophoben Bereiche der Proteine an die Grenzfläche bzw. der hydrophobe Gasphase ausgerichtet. Damit steht weniger Protein in der Bulklösung für die Matrix-Aromastoffinteraktion zur Verfügung. Diese Konkurrenzsituation ist auch noch bei einem erhöhten Proteingehalt (6%) zu beobachten, da die Proteinschicht an der Blasengrenzfläche gegenüber der 4%igen Proteinlösung noch zugenommen hat. Damit steht weniger Protein in der Bulklösung für die Matrix-Aromastoffinteraktion zur Verfügung. Mit steigendem Fettanteil im Modellschaum werden mehr Fettpartikel in den Proteinfilm in der Grenzfläche integriert, aber das neben dem Protein vorliegende Fett dominiert die Aromastoffrückhaltung. Die ermittelten Daten der Aromastoffanalytik wurden in TP 2 und TP 5 für Modellierungsansätze genutzt.

Kernergebnisse der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA)

Sensorische Analysen

Für die humansensorischen Tests wurden fünf Milchprotein/Polysaccharid-Modelle unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Variiert wurden der Proteingehalt (4%, 8%), der Fettgehalt (0%, 4%) und die Schäumung (**Tab. 1**). Alle fünf Proben enthielten 1% Alginat und wurden einheitlich mit der gleichen Menge eines kommerziellen Erdbeeraromas aromatisiert.

Tab. 1: Milchprotein/Polysaccharid-Modelle für die humansensorischen Tests

Probe	Protein	Fett	Alginat	Schäumung	Aroma
Probe 1	4%	–	1%	normal	Erdbeere
Probe 2	4%	–	1%	ohne	Erdbeere
Probe 3	8%	4%	1%	normal	Erdbeere
Probe 4	4%	–	1%	normal	Erdbeere
Probe 5	4%	–	1%	große Gasblasen	Erdbeere

Um zu klären, ob sich die einzelnen Variationen auf die Aromawahrnehmung auswirken, wurden sensorische Diskriminanzprüfungen durchgeführt. Ein geschultes Sensorikpanel testete dazu die Unterscheidbarkeit der Proben 2 bis 5 gegen Probe 1 als Referenz in orthonasalen Dreiecksprüfungen [9].

Die Ergebnisse zeigten durchweg signifikante Unterschiede (**Tab. 2**). Die geschäumte Referenzprobe 1 konnte von der entsprechenden ungeschäumten Probe 2 sehr hoch signifikant unterschieden werden. Die ungeschäumte Probe wurde als „weniger fruchtig“ und „milchiger“ beschrieben, was auf eine verminderte Aromastofffreisetzung im Vergleich zur geschäumten Probe hinwies. Die Erhöhung des Proteingehalts von 4% (Probe 1) auf 8% (Probe 3) führte zu einem hoch signifikanten Unterschied. Die Probe 3 mit 8% Protein wurde dabei

als „weniger fruchtig“ bewertet, was für eine Bindung von Aromastoffen an das Protein spricht. Noch deutlicher war der Unterschied, wenn der Probe Milchfett zugefügt wurde. Probe 3 mit 4 % Fett konnte sehr hoch signifikant von der Referenzprobe ohne Fettzugabe unterschieden werden, die fruchtige Note war im Vergleich zur Referenzprobe 1 sehr deutlich reduziert. Eine starke Rückhaltung der Aromastoffe durch die lipophile Matrix liegt hier auf der Hand. Aber auch die Gasblasengröße im Schaum beeinflusst die Aromafreisetzung. Probe 5 mit im Vergleich zur Referenz größeren Gasblasen wurde als „fruchtiger“ und „süßer“ im Aroma bewertet, was auf eine bessere Freisetzung der Aromastoffe hindeutet.

Tab. 2: Sensorische Unterscheidbarkeit der Milchprotein/Polysaccharid-Modelle in orthonasalen Dreiecksprüfungen

Probe	Referenz	Anzahl Teilnehmer	richtige Antworten	falsche Antworten	Signifikanz
Probe 2	Probe 1	23	20	3	sehr hoch signifikant
Probe 3	Probe 1	23	14	9	hoch signifikant
Probe 4	Probe 1	19	16	3	sehr hoch signifikant
Probe 5	Probe 1	23	13	10	signifikant

Dynamische Headspace-Analysen

Für die Studien zur Aromastofffreisetzung mittels dynamischer Headspace-Analysen wurden analog zu den sensorischen Analysen Milchprotein/Polysaccharid-Modelle unterschiedlichen Proteingehalts (4 %, 8 %), Fettgehalts (0 %, 4 %) und Gasblasengröße hergestellt. Die Aromatisierung erfolgte jedoch nicht mit der kommerziellen Erdbeeraromastoffmischung, sondern mit den einzelnen Substanzen, um Überlagerungen bei der massenspektrometrischen Messung zu vermeiden. Bei den getesteten Einzelsubstanzen handelte es sich um die, die auch im kommerziellen Erdbeeraroma enthalten waren. Im Folgenden sind exemplarisch die Ergebnisse für den fruchtig riechenden Aromastoff Ethylbutanoat gezeigt.

Die Milchprotein/Polysaccharid-Modelle wurden zunächst gemischt und mit einer identischen Menge Ethylbutanoat aromatisiert. Anschließend wurde die Probe geteilt. Ein Aliquot wurde aufgeschäumt, das andere verblieb ungeschäumt. Jeweils 0,5 g Schaum bzw. ungeschäumte Probe wurden dann in eine Model-Mouth-Apparatur [10] eingewogen, die mit einem beweglichen Stempel zur Kausimulation ausgestattet war und die Apparatur auf 37 °C thermostatisiert.

Die Messung der dynamischen Aromastofffreisetzung erfolgte durch Proton-Transfer-Massenspektrometrie (PTR-MS) [11]. Dabei wurde die Intensität eines für den jeweiligen Aromastoff spezifischen Ions in counts per second (cps) über eine Zeit von insgesamt 200 s ermittelt. Nach Start der Messung wurde zunächst

für 20 s der Hintergrundwert der Umgebungsluft erhoben, dann wurde die Einlasskapillare des PTR-MS mit der Model-Mouth-Apparatur verbunden und für 30 s das Kopfraumgas über der unbewegten Probe gemessen. Ab Sekunde 50 wurde die Kausimulation eingeschaltet. Diese wurde bei Sekunde 175 wieder ausgeschaltet und die Messung nach 200 Sekunden beendet.

Abb. 5 zeigt die Freisetzung von Ethylbutanoat aus einem Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit einem Proteingehalt von 4% im Vergleich zur entsprechenden ungeschäumten Probe. Erkennbar ist eine Abreicherung des Kopfraumgases vor dem Einschalten der Kausimulation, die sich durch den nicht zu vernachlässigenden Fluss von 80 mL/min in das PTR-MS-Gerät ergibt. Nach Einschalten der Kausimulation erfolgt eine schlagartige Freisetzung des Aromastoffs, die beim Schaum deutlich höher ausfällt als bei der ungeschäumten Probe. Im Folgenden findet wieder eine Abreicherung des Aromastoffs im Kopfraumgas statt, die beim Schaum deutlich schneller erfolgt. Insgesamt ist die Aromastofffreisetzung aus dem Schaum im Vergleich zur ungeschäumten Probe intensiver und zeitlich konzentrierter als aus der ungeschäumten Probe.

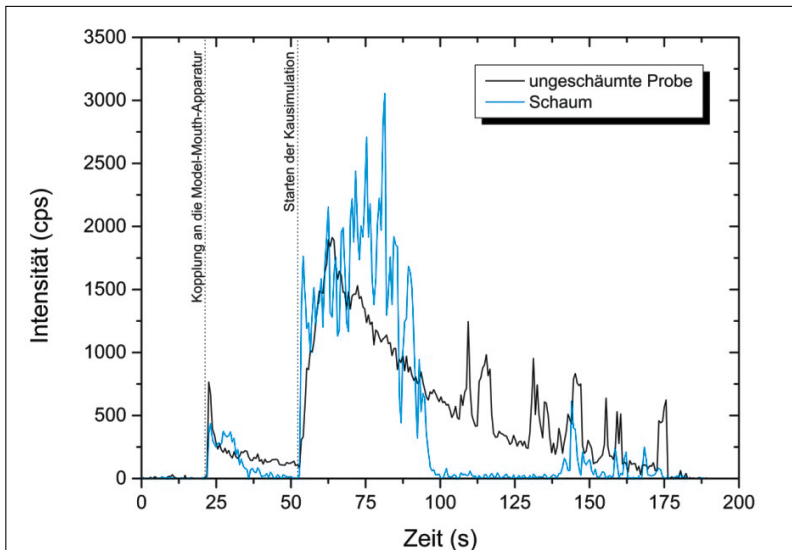


Abb. 5: Freisetzung von Ethylbutanoat aus einem Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit 4% Proteingehalt (blau) im Vergleich zur entsprechenden ungeschäumten Probe (schwarz).

In Übereinstimmung mit den Daten der sensorischen Analyse wurde aus einem Milchprotein/Polysaccharid-Modell mit höherem Proteingehalt von 8% bei der dynamischen Headspace-Analyse eine geringere Freisetzung von Ethylbutano-

at beobachtet (**Abb. 6**). Der Unterschied zwischen Schaum und ungeschäumter Probe fiel deutlicher aus als beim Versuch mit 4% Proteingehalt. Die Freisetzung aus dem Schaum erfolgte schlagartig nach Einschalten der Kausimulation, während bei der ungeschäumten Probe ein eher flacher Verlauf mit einzelnen kleineren Freisetzungsspitzen beobachtet wurde.

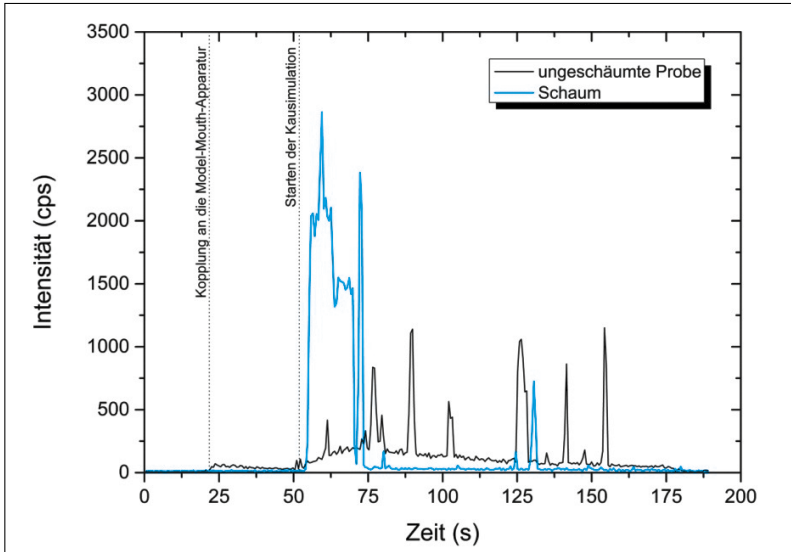


Abb. 6: Freisetzung von Ethylbutanoat aus einem Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit 8% Proteingehalt (blau) im Vergleich zur entsprechenden ungeschäumten Probe (schwarz).

Enthielt der Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit 4% Proteingehalt zusätzlich 4% Fett, war die Freisetzung von Ethylbutanoat verringert (**Abb. 7**). Auch diese Beobachtung korrelierte mit den sensorischen Daten. Zwar zeigte der Schaum im Vergleich zur ungeschäumten Probe eine höhere Aromastofffreisetzung, jedoch erfolgte diese nicht mehr schlagartig, sondern ähnlich wie bei der ungeschäumten Probe eher kontinuierlich.

In einem weiteren Experiment wurde die Gasblasengröße variiert. Ein Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit 4% Proteingehalt wurde mit großen Gasblasen hergestellt und die Aromastofffreisetzung mit einem entsprechenden Schaum mit Gasblasen in der Größe wie bei den bisher diskutierten Modellen verglichen. **Abb. 8** zeigt, dass vor dem Einschalten der Kausimulation die Freisetzung von Ethylbutanoat aus dem Schaum mit den kleineren Gasblasen höher war. Nach Einschalten der Kausimulation kehrte sich die Situation um, so dass mehr Aromastoff aus dem Schaum mit den größeren Blasen gemessen wurde.

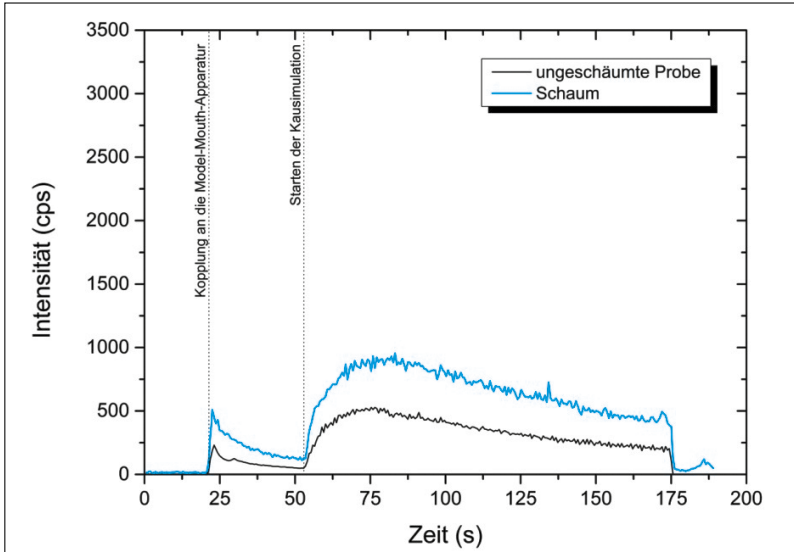


Abb. 7: Freisetzung von Ethylbutanoat aus einem Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit 4 % Proteingehalt und 4 % Fettgehalt (blau) im Vergleich zur entsprechenden ungeschäumten Probe (schwarz).

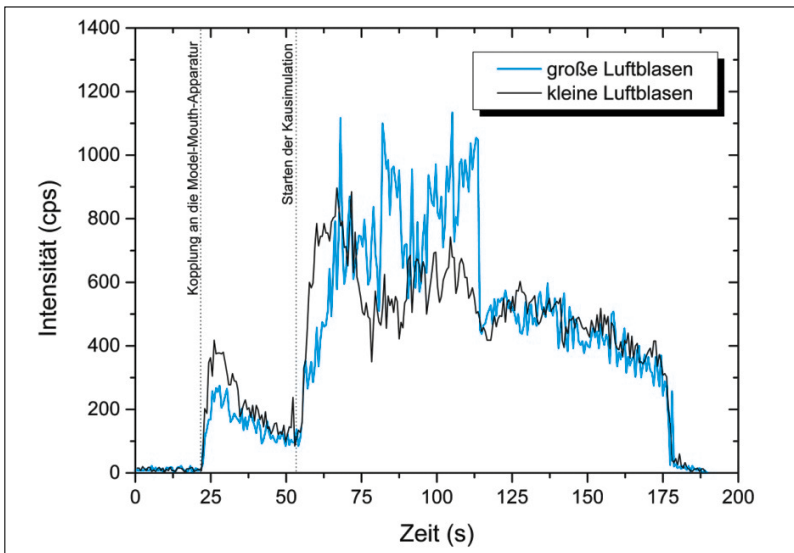


Abb. 8: Freisetzung von Ethylbutanoat aus einem Milchprotein/Polysaccharid-Schaum mit 4 % Proteingehalt und extra großen Gasblasen (blau) im Vergleich zur entsprechenden Probe mit normal großen Gasblasen (schwarz).

Analysen mit Exhaled-Odorant-Measurement (EXOM)

Während PTR-MS-Messungen nur die Bestimmung der relativen Aromastoff-freisetzung bezogen auf eine Referenzprobe erlauben, können durch EXOM absolute Mengen ausgeatmeter Aromastoffe *in vivo* ermittelt werden. Für die EXOM-Messungen wurde die Atemluft eines Probanden nach dem Verzehr einer Probe auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle geleitet und die ausgeatmeten Aromastoffe ausgefroren. Der Inhalt der Kühlfalle wurde anschließend durch Stabilisotopenverdünnungsanalysen quantitativ bestimmt. Die Messungen wurden für verschiedene geschäumte und ungeschäumte Milchprotein/Polysaccharid-Modelle und verschiedene Aromastoffe durchgeführt. Exemplarisch sind die Ergebnisse der Messungen zur Freisetzung von Ethylbutanoat aus Milchprotein/Polysaccharid-Schäumen mit 4% und 8% Proteingehalt im Vergleich zu den entsprechenden ungeschäumten Proben gezeigt (**Tab. 3**).

Tab. 3: Wiederfindung von Ethylbutanoat in der ausgeatmeten Luft nach dem Verzehr von aromatisierten Milchprotein/Polysaccharid-Schäumen mit 4% und 8% Proteingehalt im Vergleich zu den entsprechenden ungeschäumten Proben

Probe	verzehrter Aromastoff (mg)	Aromastoff im Atem (μg)
4% Protein, Schaum	200	96,4
4% Protein, ungeschäumt	200	91,9
8% Protein, Schaum	200	41,2
8% Protein, ungeschäumt	200	39,8

In Übereinstimmung mit den sensorischen Ergebnissen und den Daten der PTR-MS-Messungen wurde bei einem Proteingehalt von 8% weniger Ethylbutanoat im Atem wiedergefunden als für 4% Protein. Dagegen zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen Schaum und entsprechender ungeschäumter Probe. Eine unterschiedliche Aromawahrnehmung von Schaum und ungeschäumter Probe sonst gleicher Zusammensetzung beruht entsprechend nicht auf einer unterschiedlichen Gesamtmenge an freigesetztem Aromastoff, sondern allein auf dem unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Freisetzung, wie er sich in den PTR-MS-Messungen zeigte (vgl. **Abb. 5** und **Abb. 6**).

Zusammenfassung

Im Rahmen des Teilprojekts 4 wurde der Einfluss kompositorischer und prozesstechnologischer Parameter der Herstellung auf die Aromastoffverteilung und -wahrnehmung erforscht. Zur Erfassung kompositorischer Parameter wurden Methoden zur Schaumcharakterisierung entwickelt und etabliert: Zur physikalische Charakterisierung der Schäume wurde der Gasphasenanteils der unterschiedlichen Systeme aus der relativen Leitfähigkeit ermittelt; er diente zur Berechnung des OVERRUNS der Schäume. Die Mikrostruktur der Modellschäume wurde über die Parameter Schaumfestigkeit und das rheologische Verhalten beschrieben. Über Bildanalyse wurde die Gasblasengrößenverteilung (μ CT, Teilprojekt 3) der Schäume analysiert und mit Hilfe des konfokalen Lasermikroskops die Blasen-Matrix-Grenzfläche visualisiert. Für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der Aromastoffe in der Schaummatrix wurden spezielle Analysenvials gefertigt sowie eine Analysenmethode auf das experimentelle Arbeiten mit Schäumen angepasst. Mittels der optimierten PRV-Methode wurden die Verteilungskoeffizienten der im Projekt eingesetzten Aromastoffe in Modellschäumen bestimmt. Dabei wurden die Modellschäume hinsichtlich ihres Proteingehalts, des Fettanteils sowie des Casein-Molkenprotein-Verhältnisses variiert. Als Referenz wurden jeweils die nichtgeschäumten Systeme mitgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Aromaretention entgegen der Hypothese in geschäumten Matrices geringer ist als in ungeschäumten. Basierend auf CSLM-Aufnahme wird postuliert, dass Protein, das die Grenzfläche der hydrophoben Gasblase stabilisiert, für die Aromaretention in der Bulkphase nicht mehr zur Verfügung steht. Durch weitere humansensorische Analysen, dynamische Headspace-Analysen und EXOM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Aromastoffretention in Milchprotein/Polysaccharid-Schäumen vom Proteingehalt, vom Fettgehalt und der Gasblasengröße abhängt. Mit zunehmendem Proteingehalt steigt die Aromastoffretention. Noch stärker wirkt sich der Fettgehalt aus. Dagegen beruhen Unterschiede in der Aromastoffwahrnehmung von Schaum und ungeschäumtem Material bzw. Schäumen unterschiedlicher Blasengröße nicht auf Unterschieden in der Gesamtmenge an freigesetzten Aromastoffen, sondern auf Unterschieden im zeitlichen Verlauf der Freisetzung. Bei Schäumen erfolgt die Freisetzung während des Kauens tendenziell eher schlagartig, bei ungeschäumtem Material eher kontinuierlich.

Literatur

- [1] FEI-Schlussbericht zum IGF-Projekt AiF 15158 N („Interaktion Aromastoff/ Milchmatrix“).
- [2] MINOR, M., VINGERHOEDS, M. H., ZOET, F. D., DE WIJK, R., VAN AKEN, G. A. (2009). Preparation and sensory perception of fat-free foams – effect of matrix properties and level of aeration. *International Journal of Food Science and Technology*, 44, 735-747.
- [3] KERSTEN, M. (2001): Proteinfractionierung mittels Membrantrennverfahren. VDI-Verlag.
- [4] POST, A. E. (2011): Large-scale isolation of food-grade β -casein. *Milchwissenschaft*, 66, 361-364.
- [5] HEILIG, A., GÖGGERLE, A., & HINRICHS, J. (2009). Multiphase visualisation of fat containing β -lactoglobulin- κ -carrageenan gels by confocal scanning laser microscopy, using a novel dye, V03-01136, for fat staining. *LWT - Food Science and Technology*, 42, 646-653.
- [6] ETTRE, L. S., WELTER, C., & KOLB, B. (1993). Determination of gas-liquid partition coefficients by automatic equilibrium headspace-gas chromatography utilizing the phase ratio variation method. *Chromatographia*, 35, 73-84.
- [7] HEILIG, A., CETIN, S., ERPENBACH, K., HÖHN, J., HINRICHS, J. (2010). Inherent and process-induced hydrophobicity influences aroma retention in fat-free dairy matrices. *International Dairy Journal*, 21 (9): 696-702, 2011.
- [8] MURRAY, B. S. (2007). Stabilization of bubbles and foams. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 12, 232-241.
- [9] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB, Methode L 00.90-7.
- [10] VAN RUTH, S.M.; ROOZEN J.P. (2000). Influence of mastication and saliva on aroma release in a model mouth system. *Food Chemistry*. 71, 339-345.
- [11] LINDINGER, W.; JORDAN, A. (1998). Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chemical Society Reviews*. 5, 347-355.

Im Rahmen des DFG/AiF-Clusters „Simulation von Proteinschäumen“ wurde das Teilprojekt 4 des Forschungsbereiches der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) 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.

Summary Sub-Project 4

Influence of foam composition and foam structure on the aroma release and perception of milk protein/polysaccharide foam models

In recent years, aromatising of dairy products has become increasingly important, particularly in the sector of low fat products. Often, these products are foamed by injection of an inert gas. Foaming causes clear changes in the mechano- and thermo-sensory food properties resulting in a preference of the foamed products compared to their non-foamed counterparts by the consumer. However, foaming also causes changes in the aroma perception, which was confirmed in the course of this project by sensory discrimination tests.

The knowledge of the impact of product composition and foam structure on the release of odorants from foamed food is essential to systematically adjust the aromatisation of foamed products. In this research project, dairy foams of different composition and structure were characterised in terms of their rheological and textural properties as well as the bubble-matrix-interface. The release of various aroma compounds with different physical-chemical properties from these foams were analysed under equilibrium conditions and during consumption using both analytical and sensory methods. Selected aroma compounds covered a typical range of polarity and included compounds of high commercial importance.

The air void fraction of the different systems was determined using the relative conductivity to calculate the overrun of the foamed systems. The microstructure of the model foams was characterized by foam firmness and the rheological behaviour. The bubble size distribution was measured by means of computer tomography. The bubble-matrix-interface was visualized by confocal laser microscope. The partition coefficient of the aroma compounds was carried out by HS-gas chromatography. Special vials were designed and adapted to the foamed matrix. The composition of the model foams was varied in terms of protein and fat content as well as casein-to-whey-protein-ratio. Non-foamed systems were used as references. It was found that the flavour retention in the foamed matrices was lower than in the non-foamed systems. In addition, the higher total protein and fat content, the higher were the partition coefficients of the foamed matrix. Different casein-to-whey-protein-ratios did not affect the partition coefficient of the model foams.

Using PTR-MS measurements and EXOM, the release of ethyl butanoate from milk protein/polysaccharide foams was shown to depend on protein and fat content, as well as on gas bubble size. Ethyl butanoate is an important ingredient in commercial fruit flavourings, e.g. strawberry. Aroma release decreased with increasing protein content, and even more with increasing fat content. Howev-

er, the differences in the aroma perception of foams and non-foamed matrix of the same composition as well as of foams with different bubble size could be ascribed to different time courses of the aroma release rather than different total amounts of the released odorant. Foams tend to a sudden odorant release, whereas the release from non-foamed matrices takes place rather continuously.

Teilprojekt 5 (DFG)

Simulation gekoppelter Wärme- und Stoffübergangsprozesse in hochviskosen und festen Lebensmittel-schäumen mittels Lattice-Boltzmann-Verfahren

M. Sc.-Ing. Ahmed Sayed

Dipl.-Ing. Simone Mack

Dr. Mohamed Hussein

Prof. Dr. Thomas Becker

Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW,
Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie

Einleitung

Schaumartige Strukturen spielen in vielen industriellen Bereichen eine wichtige Rolle, insbesondere in der Lebensmittelwissenschaft sind Textur oder Aromafreisetzung wichtige Charakteristika für Geschmack, Produktqualität und Produktakzeptanz durch den Verbraucher. Die Aufklärung der Materialeigenschaften würde dazu beitragen, das Endprodukt sowie die Wärmeübertragung in prote-inbasierten Schäumen zu verbessern. Die komplexe mehrphasige Struktur von Lebensmittelschäumen erfordert das physikalische Verständnis aus einer mikro- und mesoskaligen Perspektive, wofür die LATTICE-BOLTZMANN-Modellierung (LBM) eine zuverlässige Methode darstellt [1]. Verglichen mit klassischen Modellierungstechniken, die Strömungen als eine Kontinuumsbeschreibung betrachten, deckt die LBM Strömungseigenschaften von mikro- bis mesoskaligen Bereichen ab und ist darüber hinaus auch anwendbar, um jedwede Strömungssimulation als Kontinuumsbetrachtung durchzuführen.

Zielsetzung

Ziel des Teilprojektes 5 innerhalb des DFG/AiF-Clusters „Proteinschäume in der Lebensmittelproduktion: Mechanismenaufklärung, Modellierung und Simulation“ war die Bereitstellung hoch entwickelter LATTICE-BOLTZMANN-Algorithmen, um die physikalischen Phänomene zu modellieren und einen tieferen Einblick in die ganzheitlichen Diffusionsvorgänge in Schäumen zu gewährleisten und damit die Möglichkeit zu bieten, das Verhalten von Schäumen und der

Aromafreisetzung zu untersuchen. Die Vorgehensweise beinhaltet die Weiterentwicklung der Materialeigenschaften, wie Diffusionskoeffizienten, von virtuellen Werten innerhalb eines realistischen Bereiches zu experimentell ermittelten Werten mit dem Ziel, optimierte Parameter für einen verbesserten Wärmeübergang auszuarbeiten. Es sollte in diesem Zusammenhang zunächst die Wärme- und Stoffübergangsprozesse im mikroskaligen Bereich modelliert und simuliert werden, um daraus im Weiteren die makroskaligen Diffusionskoeffizienten abzuleiten. Anhand dieser sollten im Anschluss die Aromastofffreisetzung und der Wärmetransport im Anwendungsbeispiel „Cappuccino“ (Flüssigphase, Schaum und Kopfraum) untersucht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden zunächst die physikalischen Annahmen bei der Entwicklung eines Modells für die Blasendynamik und die Kopplung mit dem Diffusionsmodell erläutert sowie die Verbesserung der Computersimulation dieses Modells mittels der OCTREE-Grid-Refinement-Methode dargestellt. Weiterhin werden durch die Modellierung bestimmbare und die durch die Computersimulation visualisierte Aromastofffreisetzung und der Wärmetransport im Anwendungsbeispiel „Cappuccino“ vorgestellt und diskutiert. Zudem wird gezeigt, wie die für Diffusionsvorgänge verwendeten Algorithmen numerisch und die für Phasenübergänge verwendeten Algorithmen mit Literaturwerten, welche experimentell ermittelt worden sind, validiert wurden.

Blasendynamik und die Kopplung mit dem Diffusionsmodell

Um die gekoppelten Wärme- und Stoffübergangsprozesse simulieren zu können, musste zunächst die Variation der Schaumstruktur hinsichtlich der Schaumblasendynamik modelliert werden. Weiterhin wurden die nachfolgenden Dynamiken des Wachstums, des Zusammenfalls, des Verschmelzens und der Bewegung von Blasen untersucht. Ein Solver für die Partikeldynamiken wurde entworfen und mit dem LBM-basierten Diffusionsmodell gekoppelt. Dies umfasste auch das Verdunstungs- und Kondensationsmodell.

Das Blasendynamikmodell beinhaltet verschiedene Aspekte, welche die Struktur der Blasen beeinflussen. Dies beginnt mit der RAYLEIGH-PLESSET-Gleichung, welche die Dynamik einer sphärischen Blase mit dem Radius $r(t)$ (t ist die Zeit), in einem unendlichen Flüssigkeitsvolumen beschreibt. Die Flüssigkeit hat eine konstante Dichte ρ_L und Druck $P_{out}(t)$. Die Änderungsrate der Geschwindigkeit des wachsenden Radius berechnet sich über die Gleichung 1. Hierbei ist σ die Oberflächenspannung des begrenzenden Fluids um die Blase. Diese Gleichung kann infinitesimal dargestellt werden, unter der Annahme, dass der die Blase umgebende dünne Film (Blasenoberfläche) aus kleinen Partikeln besteht, die über die Oberflächenspannung im Gleichgewicht mit ihren Nachbarn (tangen-

tial) stehen; hierbei ist das Gleichgewicht auch vom Differenzdruck zwischen Innen- und Außenseite der Blase beeinflusst.

$$\frac{\Delta P_{in/out}}{\rho_L} - \frac{2\sigma}{\rho_L r} = \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (1)$$

Zusätzlich wurde die Diffusion über die Blasenoberfläche über den Partialdruck der FICK'schen Diffusionsgleichung modelliert. Dies zeigt Gleichung 2.

$$-D \frac{\partial C_{in/out}}{\partial r} = K_c \Delta P_{in/out} \quad (2)$$

Hierbei sind $C_{in/out}$ und $P_{in/out}$ die Konzentration und der Druckunterschied des Wasserdampfes im Inneren und Äußeren der Gasblase, K_c der Korrelationskoeffizient und D der Diffusionskoeffizient.

In einem wirklichen Blasenfluss ist die Blasendichte sehr groß, sodass die Blasen miteinander direkt oder indirekt über Kollisionen oder Turbulenzen, welche von anderen Blasen verursacht werden, interagieren. Die Position und die Struktur der Blasen, welche von der Kollisionskraft F_c betroffen sind, zeigt die nachstehende Gleichung.

$$F = \hat{n} \cdot \nabla \vec{V}_{p,j} \quad (3)$$

Hier ist $\vec{V}_{p,j}$ die Geschwindigkeit aufgrund der Kollision mit Blase j , n der Normalvektor und η die Kollisionselastizität.

Im makroskopischen Maßstab ist die Blasendynamik über konventionelle Körperkräfte ausgeglichen. Diese Kräfte umfassen Auftriebskraft F_b , Schwerkraft F_g und Widerstandskraft F_D .

$$F_b = \rho_L \nabla_B \mathcal{G} \quad (4)$$

$$F_g = \rho_B \nabla_B \mathcal{G} \quad (5)$$

$$F_D = 3\pi\mu\Phi_B \vec{V} \quad (6)$$

ρ_L bezeichnet die Flüssigkeitsdichte, ∇_B das verdrängte Volumen, g die Erdanziehung, ρ_B die Blasendichte, μ die dynamische Viskosität, Φ_B den Zugkoeffizient und \vec{V} den Geschwindigkeitsvektor. Die Gesamtkräfte auf jede Blase im Schaum ergeben sich als Summe von Auftriebs-, Schwer-, Zug- und Kollisionskraft:

$$F_{total} = F_D + F_b + F_g + F_c \quad (7)$$

Wie in **Abb. 1** dargestellt, ist bei einem System, das sich vorübergehend im Gleichgewicht befindet, die Änderung der Gesamtenergie null. Deswegen sollten die Arbeit der Gesamtkraft, um die Gasblasenwand zu verändern und die kinetische Energie, die durch die Bewegung der Gasblasenwand auftritt, im Gleichgewicht stehen. Daher werden die zuvor beschriebenen Kräfte, die inneren Druckkräfte (im Gleichgewicht mit dem inneren Diffusionsflux), die Oberflächenkräfte (Oberflächenspannung) und die Oberflächenschubspannung des Fluids in dieser Energiebilanz berücksichtigt.

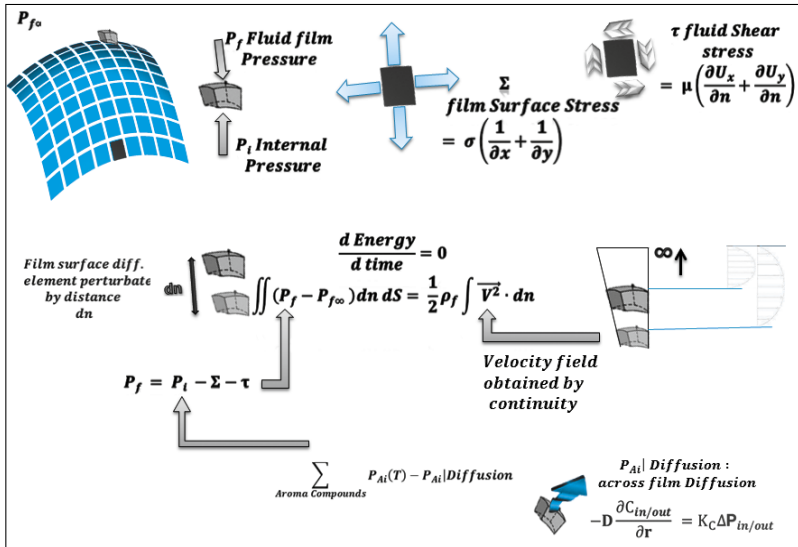


Abb. 1: Zusammenfassung der verschiedenen Kräfte und Parameter, die die Struktur der Schaumblase beeinflussen.

Die aus dem LB-Diffusionsmodell erhaltenen Ergebnisse, wie beispielsweise die Diffusion von Wasserdampf aus der Lamelle im Inneren der Gasblase, wurden verwendet, um die Konzentration und den Druck im Inneren und Äußeren jeder Blase zu berechnen. Die Konzentrationen und Drücke wurden verwendet, um das Blasendynamikmodell, das die Blasen deformation und Verdrängung berechnet, zu aktualisieren.

Die Entwicklung einer Reihe von Schaumblasen wurde numerisch untersucht, wie in **Abb. 2**, **Abb. 3** und **Abb. 4** gezeigt. Nach der Betrachtung der initialen Blasenbildung identifiziert die Simulation nachfolgende Blasenbewegungen, Wachstum und Zusammenfall basieren auf den zuvor beschriebenen Modellierungssystemen für Blasendynamiken.

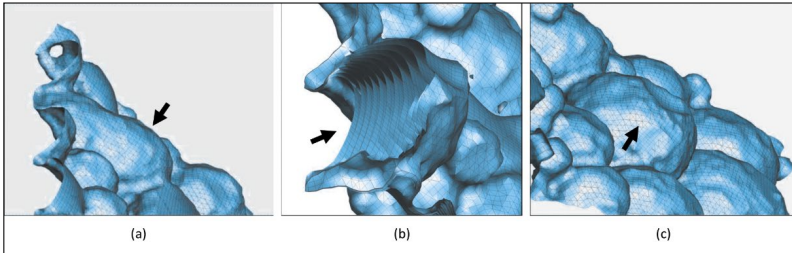


Abb. 2: Blasenwachstum während des Wärme- und Massentransports. (a) Initiation der Blasenbildung, (b) Blasenwachstum, (c) Ende Blasenwachstum.

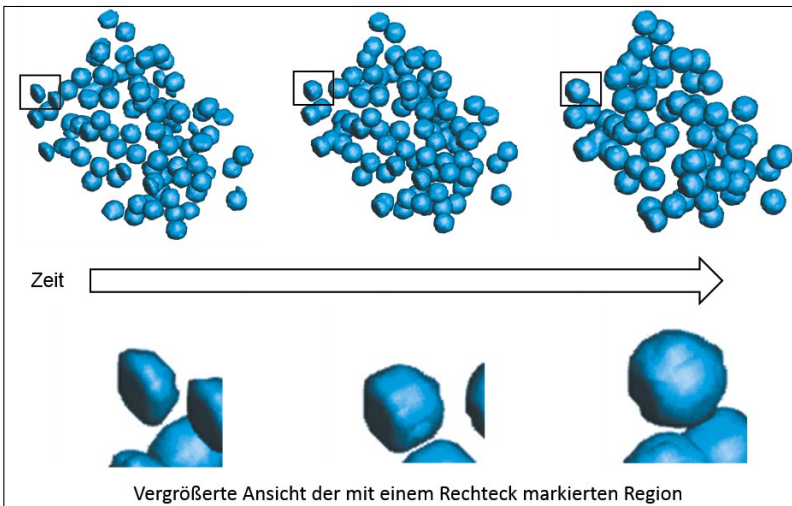


Abb. 3: Ergebnisse einer numerischen Simulation der Blasendynamiken. Dargestellt ist die Änderung der Schaumstruktur mit der Zeit aufgrund von Blasenbewegungen und -wachstum.

Die Struktur von Schaum ändert sich kontinuierlich mit der Zeit aufgrund der Verdunstungs- und Kondensationsprozesse, welche über das LATTICE-BOLTZMANN-Modell für Massen- und Wärmeverteilung beurteilt werden (**Abb. 3**). Die modifizierte Schaumstruktur wurde verwendet, um die Geometrieingangsdatei zu aktualisieren. Diese wird vom LB-Modell verwendet, um die Massen- und Wärmeberechnungen basierend auf der neuen Geometrie durchzuführen.

Darüber hinaus zeigt **Abb. 4** das Wachstum und Verschwinden multipler, verschmelzender Blasen. Sobald Blasen verschmelzen, erhöhen sich kurzzeitig die Frequenz und die Amplitude. In Abhängigkeit der Bewegungsgeschwindigkeit vereinigen sich die Blasen entweder schnell zu größeren oder verbinden sich zu Haufen aus vielen kleinen Blasen.

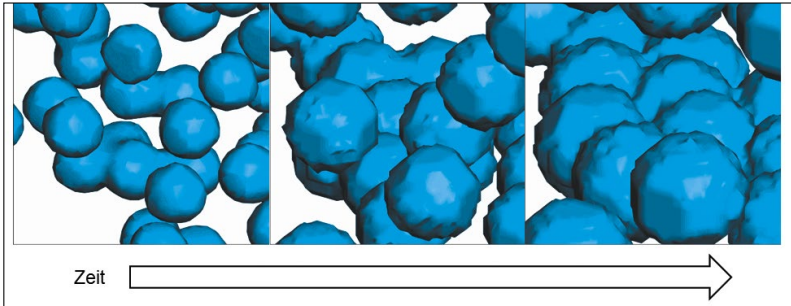


Abb. 4: Vergrößerte Ansicht der Simulationsergebnisse, die die kontinuierliche Veränderung der Schaumstruktur über die Zeit aufgrund von Blasenwachstum, -kollision und -verschmelzung zeigen.

Verbesserung der Modellgenauigkeit mittels OCTREE-Grid-Refinement-Methode

Um bei der Modellierung der Massen- und Wärmediffusion in Schaumstrukturen die Modellgenauigkeit zu verbessern und den Rechenaufwand durch die Optimierung des Modellgitters zu minimieren, wurde die OCTREE-Grid-Refinement-Methode angewandt.

Die OCTREE-Struktur ist eine baumartige Datenstruktur, in welcher jeder interne Knoten genau acht Nachkommen besitzt. Die Methode wird verwendet, um einen dreidimensionalen Raum aufzuteilen, indem dieser, wie in **Abb. 5 a** dargestellt, in acht Oktanten unterteilt wird. Das resultierende Modellierungssystem mit dem OCTREE-Gitter ist in der Lage, kleinste Merkmalsänderungen in der Schaumbblasenstruktur zu erkennen. Der Grund dafür ist die deutliche Erhöhung der Anzahl an Gitterpunkten in den kritischen Zonen. **Abb. 5 b** zeigt beispielhaft den Wärmeübergang durch eine Gasblase und verdeutlicht, wie die komplette Anzahl an Gitterpunkten im Inneren der Blase erhöht wird, um das Wärmeübergangsmodell präziser zu gestalten.

Aromastofffreisetzung

Als Beispiel für die Untersuchung der Wärme- und Stoffübergangsprozesse in Lebensmittelschäumen wurde die Schaumkrone von Cappuccino gewählt. Die im Cappuccino enthaltenen Aromastoffe diffundieren hierbei gekoppelt an den Wärmeübergangsprozess von der Flüssigphase über den Schaum in den Kopfraum (Luft).

Die Aromastofffreisetzung wurde anhand des Anwendungsbeispiels „Cappuccino“ bislang unter Berücksichtigung virtueller Werte in einem realistischen Bereich modelliert. Für die Makroebene existieren keine Diffusionskoeffizienten für das Schaummodell. Daher bestand die Herausforderung darin, die vorherigen

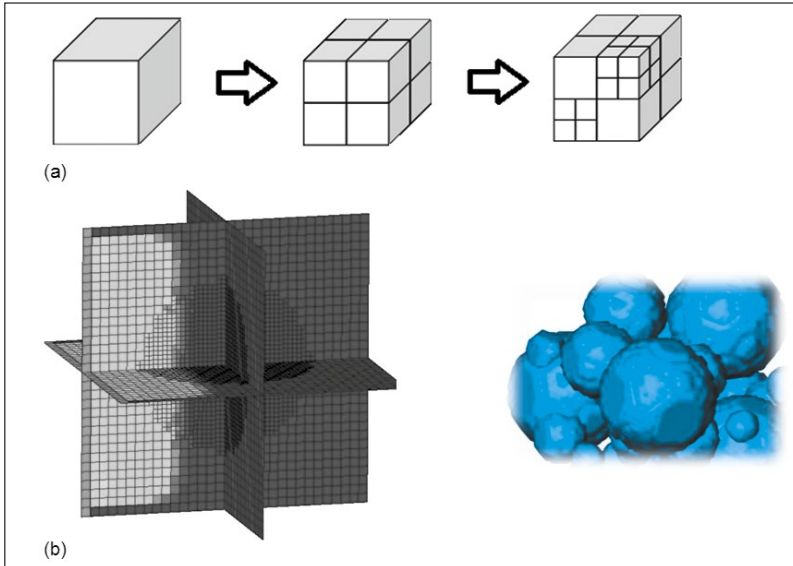


Abb. 5: OCTREE-Grid-Refinement-Methode zur Erhöhung der Modellpräzision und zur Verbesserung der Modellierungsergebnisse. (a) Aufteilung in acht Oktanten; (b) Beispielhafter Wärmeübergang durch eine Gasblase.

Modellergebnisse zur Aromastofffreisetzung in der Mikroebene für die Abschätzung der Diffusionskoeffizienten in der Makroebene zu verwenden. Um diese Vorgehensweise zur Modellierung der realitätsnahen Freisetzung mehrerer Komponenten anwenden zu können, musste das numerische LB-Diffusionsmodell verbessert und die LB-Diffusionsgleichung für Mehrkomponentensysteme angepasst werden. Hierzu musste ein Term zur Repräsentation der gemeinsamen Interaktion zwischen den verschiedenen Komponenten eingefügt werden.

Diffundieren mehrere Arten von Komponenten gleichzeitig, kann sich eine Kopplung von jeder einzelnen Komponente ergeben, da die unterschiedlichen Komponenten miteinander sowie mit dem flüssigen Medium interagieren. Die Mehrkomponenten-Diffusionsmatrix D_{jk} besitzt diagonale Terme, welche die Diffusion ins Fluid repräsentieren und nicht-diagonale Terme, welche die Kopplungsinteraktion zwischen verschiedenen Komponenten darstellen. Die nachstehende Gleichung zeigt ein Beispiel einer eindimensionalen Diffusion in x-Richtung. Hierbei sind C_i und C_k die Konzentrationen der unterschiedlichen Komponenten i und k .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x} \right] \quad (8)$$

Die LBM-Gleichung für die Diffusion von Mehrkomponentensystemen wird um einen Term modifiziert, der die Kopplungsinteraktion zwischen den Komponenten darstellt. In Gleichung 9 bezeichnet v die makroskalige Geschwindigkeit, τ_j die Relaxationszeit der Aromakomponente j bei der Diffusion, τ_{jk} dieselbe Zeit bei zwei Komponenten und C_j^{equ} die Konzentration der Komponente im thermodynamischen Gleichgewicht.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + v \cdot \nabla C_j = \frac{1}{\tau_j} (C_j - C_j^{equ}) - \sum_{k \neq j} \frac{1}{\tau_{jk}} (C_k - C_k^{equ}) \quad (9)$$

Wie in Gleichung 10 dargestellt, besitzt die Interaktions-Relaxionszeit-Gleichung den Kopplungsdiffusionskoeffizient D_{jk} zwischen Komponente j und k . D_j beschreibt den Diffusionskoeffizienten der Aromakomponente j .

$$\tau_{jk} = \frac{\left(3D_j + \frac{1}{2}\right)^2 - (3D_{jk})^2}{-3D_{jk}} \quad (10)$$

Dieses Multikomponenten-LATTICE-BOLTZMANN-Modell wurde in Kooperation mit Teilprojekt (TP) 4 verwendet, um testweise die Diffusion der sechs Aromakomponenten, die in **Tab. 1** aufgeführt sind, in den Kopfraum über dem Proteinschaum zu simulieren.

Tab. 1: Eigenschaften der unterschiedlichen Aromakomponenten zum Test des LB-Multikomponenten-Diffusionsmodells

Aromastoff	CAS-Nr.	Duft	Substanzklasse	Siedepunkt [°C bei 1.013 hPa]	Dampfdruck [hPa bei 25°C]	Log P _{o/w}
(Z)-3-Hexenol	928-96-1	grün, grasig	Alkohol	157	1.38	+ 1.61
Ethylbutanoat	105-54-4	fruchtig	Carbon- säureester	121	17.0	+ 1.85
Ethylhexanoat	123-66-0	fruchtig	Carbon- säureester	167	2.21	+ 2.83
Ethyl-2- methylbutanoat	7452-79-1	fruchtig	Carbon- säureester	133	10.4	+ 2.12
(Z)-3-Hexenyl- Acetat	3681-71-8	fruchtig, grün	Carbon- säureester	166	1.62	+ 2.42
Limonen	138-86-3	limonen- artig	Zyklisches Terpen	175	2.06	+ 4.57

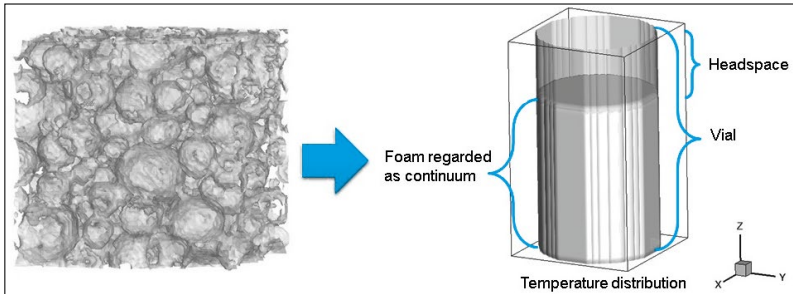


Abb. 6: Das Testgefäß enthält den Proteinschaum, der für die Simulation der Wärme- und Aromadiffusion verwendet wurde.

Das Testgefäß (**Abb. 6**) wurde für die Simulation der Wärme- und Aromadiffusion verwendet. Der äußere Teil des Gefäßes besteht aus Aluminium (AlSi1MgMn) mit einem Außendurchmesser von 31,2 mm und einer Dicke von 5,0 mm. Der innere Teil des Testgefäßes besteht aus Duran-Glas mit einem Außendurchmesser von 22,9 mm und einer Dicke von 2,0 mm.

Die Ergebnisse der Freisetzung der sechs Komponenten in einem Lebensmittelschaum, die mit Hilfe des Testgefäßes ermittelt wurden, sind in **Abb. 7** dargestellt. **Abb. 7 a** und **b** zeigen qualitativ, wie die Geschmackskomponenten aus dem Schaum freigesetzt werden und in den Kopfraum diffundieren. Die Anteile der Konzentrationen der verschiedenen Komponenten – normiert über den KMG-Koeffizienten – sind in **Abb. 7 c** dargestellt. Diese Konzentrationsanteile, die sich im Gleichgewicht im Kopfraum einstellen, wurden bei der Modellierung als Randbedingung verwendet.

Abb. 7 d zeigt qualitativ die zeitliche Veränderung der Konzentrationen der verschiedenen Komponenten im Kopfraum, die anhand des LB-Modells bestimmt wurden. Die normierten Konzentrationen der sechs Komponenten (Ethylbutanoat, Ethylmethylbutanoat, Limonen, Ethylhexanoat, (Z)-3-Hexenol, (Z)-3-Hexenylacetat) nehmen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bis zur Sättigungskonzentration zu, wobei Limonen schneller in den Kopfraum diffundiert als Ethylbutanoat. Dieses Ergebnis deckt sich mit den durch TP 4 durchgeführten Messungen. Die Konzentrationen von Limonen und Ethylbutanoat wurden im Schaum und in der Flüssigphase (Matrix) des Testgefäßes gemessen. Durch diese zeitlich aufgelöste Messung in beiden Phasen war zum einen ein Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Aromakomponenten (in **Abb. 7 e** und **f**: Limonen und Ethylbutanoat; bestimmt durch TP 4) möglich und zum anderen die zeitlichen Unterschiede der Verteilung der Komponente in Schaum und Matrix. Beim Vergleich zwischen Limonen und Ethylbutanoat lässt sich bezüglich der Diffusionsgeschwindigkeit erkennen, dass die Konzentrationszunahme (Intensität) bei Limonen höher ist als bei Ethylbutanoat; dies

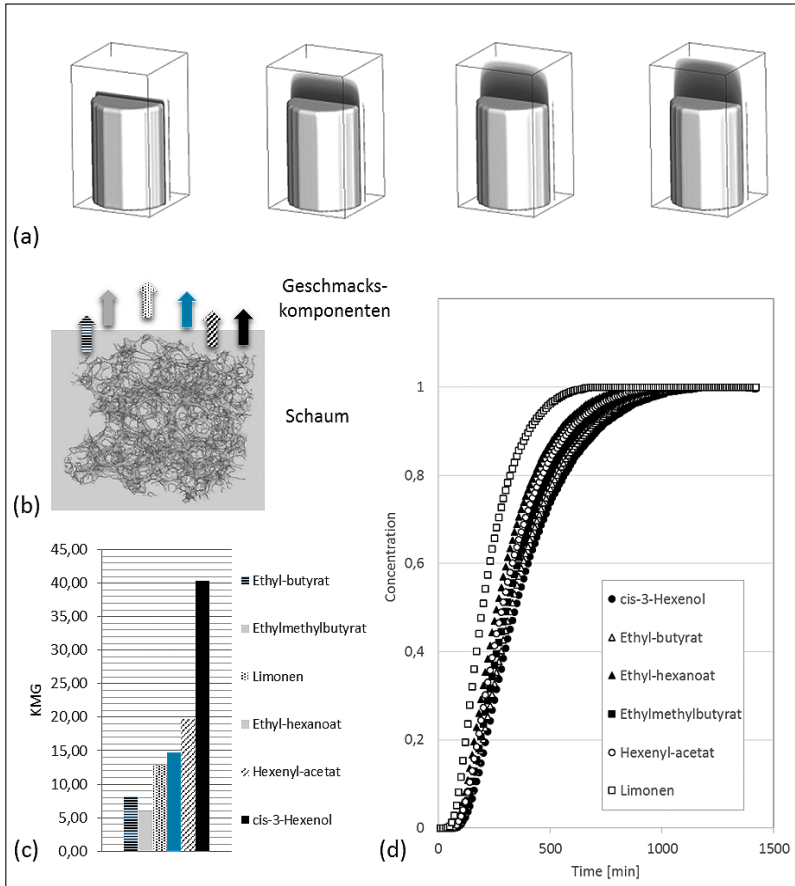


Abb. 7: (a) Veränderung der Aromastoffverteilung mit fortschreitender Zeit; (b) Freisetzung von sechs Komponenten in einem Lebensmittelschaum; (c) KMG-Koeffizienten für sechs Aromakomponenten; (d) Zeitliche Veränderung der Konzentration im Kopfraum der verschiedenen Komponenten.

spiegelt die Erkenntnisse aus der modellgestützten Bestimmung der Konzentrationszunahme (**Abb. 7 d**) wider.

Mit dem LB-Modell sind derzeit hinsichtlich der Konzentrationsbestimmung nur qualitative Aussagen möglich. Derzeit wird in Verbindung mit TP 4 eine quantitative Validierung in Echtzeit entwickelt, wobei neben Limonen und Ethylbutanoat weitere Aromakomponenten mit einbezogen werden.

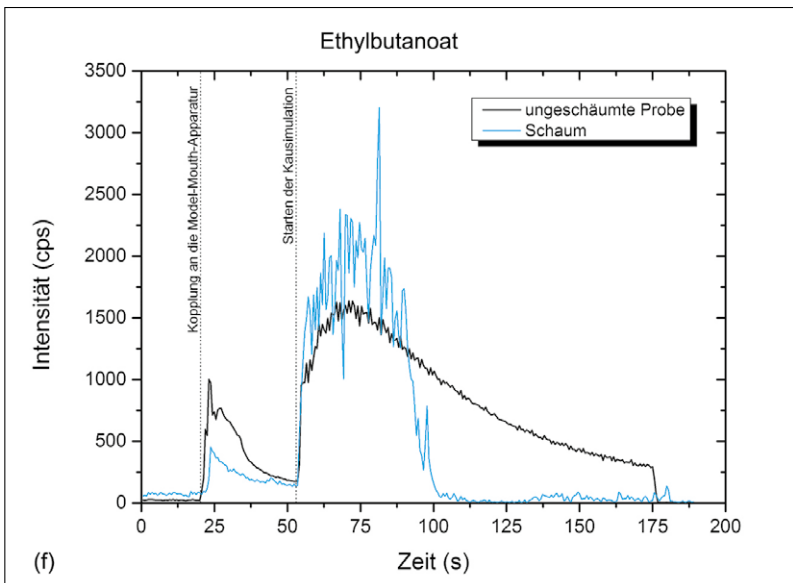
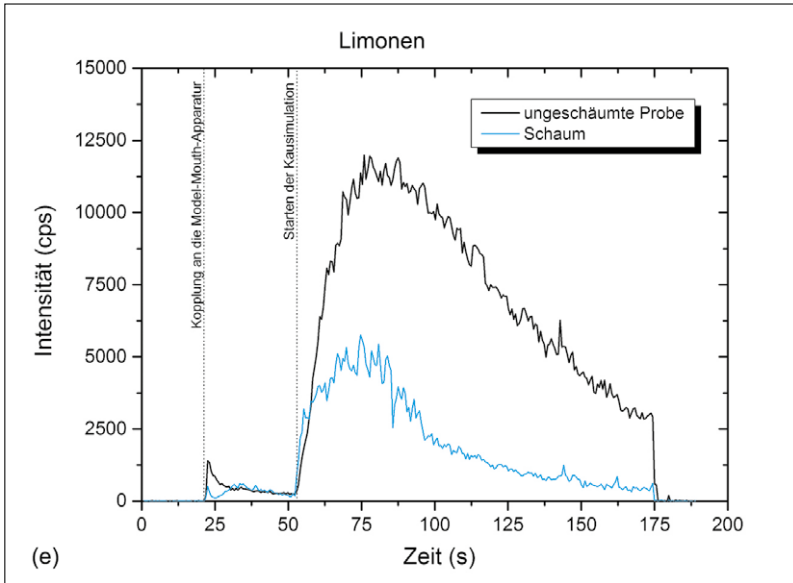


Abb. 7: (e, f) Vergleich der Messwerte für Limonen und Ethylbutanoat im Schaum und der ungeschäumten Probe, bestimmt durch TP 4. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf TP 4 verwiesen.

Wärmediffusion

In demselben Testgefäß wurde ebenfalls für das Anwendungsbeispiel „Cappuccino“ die Wärmediffusion untersucht. Auch hier existierten für die Makroebene keine Diffusionskoeffizienten, weshalb die Wärmediffusion zunächst für eine einzelne Blase simuliert (mikroskalig, **Abb. 8**) und die Ergebnisse daraus anschließend für die Schätzung des makroskaligen Diffusionskoeffizienten für Wärme im gesamten Schaum verwendet wurden. Für das Testgefäß (**Abb. 9 a**) konnte so der zeitliche Verlauf der Wärmeausbreitung für die Flüssig- und Schaumphase simuliert werden (**Abb. 9 b, c**).

Abb. 8 zeigt die entsprechenden Simulationsergebnisse mit zunehmenden Zeitschritten. Auf der linken Seite ist die Wärmeverteilung an der Blasenoberfläche dargestellt. Auf der rechten Seite ist die Wasserdampffreisetzung aufgrund Verdampfung von der Lamelle zur Gasblase dargestellt. Mit zunehmender Erhitzungsdauer verdampft Wasser von der Lamelle, diffundiert durch die Gasblase und kondensiert abhängig von den lokalen Bedingungen an der inneren Blasenoberfläche.

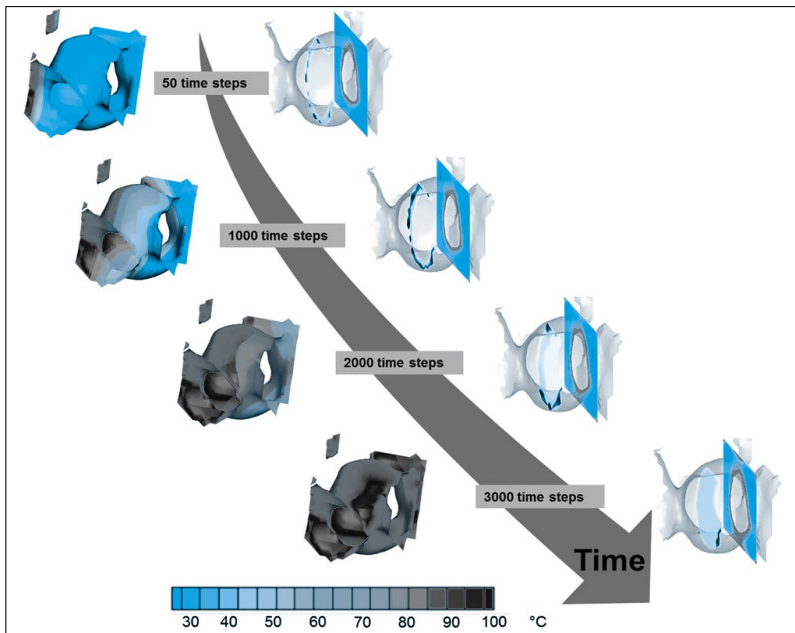


Abb. 8: Simulationsergebnisse der Wärme- und Wasserdampfdiffusion in Kombination mit Verdampfung und Kondensation mit zunehmenden Zeitschritten. Links Wärmeübertragung, rechts Wasserdampffreisetzung aus der Lamelle, Diffusion durch die Gasblase und Kondensation.

Abb. 9 b stellt die Wärmediffusion durch das Testgefäß mit Proteinschaum und Luftkopfraum dar, wobei die Unterschiede in der Erwärmungsrate aufgrund der unterschiedlichen Medien (Schaum und Luft) mit ihren unterschiedlichen thermischen Diffusionsvermögen verdeutlicht werden.

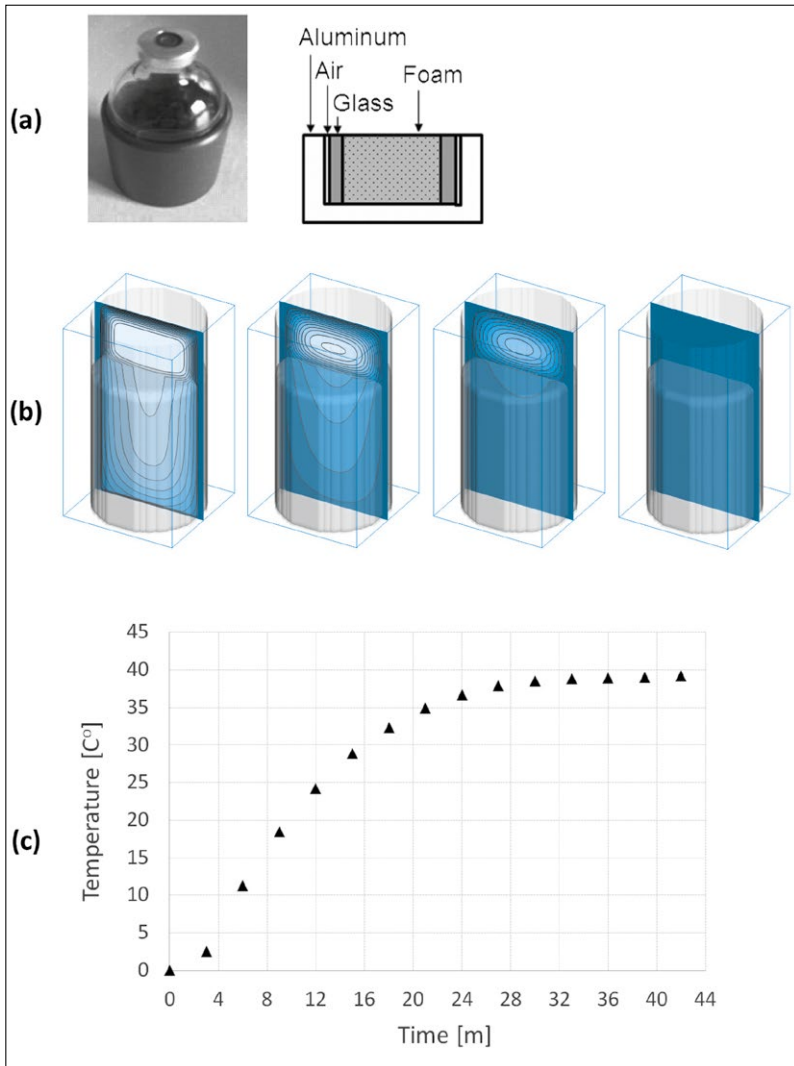


Abb. 9: (a) Testgefäß mit den verwendeten Materialien; (b) zeitlicher Verlauf der Wärmeverteilung im Testgefäß; (c) zeitlicher Verlauf der Temperatur im Mittelpunkt des Luftkopfraumes.

Validierung

Bei der Validierung der entwickelten Algorithmen handelt es sich um einen der wichtigsten Schritte, bevor die eigentlichen Simulationen erfolgreich durchgeführt werden können. Sie geben Aufschluss über die Glaubwürdigkeit der Simulationsergebnisse. Die Validierung kann numerisch erfolgen oder basierend auf Experimenten. Ersteres verifiziert die exakte numerische Lösung, zweites erlaubt durch den Vergleich mit experimentellen Messungen eine physikalische Validierung. Um die entwickelten Algorithmen zu validieren, wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen betrachtet. Der Diffusions-Solver wurde numerisch validiert, wohingegen der Algorithmus für Phasenübergänge mit experimentell ermittelten Literaturwerten validiert wurde.

Validierung der Diffusionsprozesse

Die numerische Validierung des Diffusions-LATTICE-BOLTZMANN-Modells (LBM) erfolgte entsprechend der numerischen Beschreibung eines GAUß-Impulses, der in einem Quader initiiert wurde [2]. Die exakte Lösung, siehe Gleichung 11, wurde mit der simulierten Ausbreitung des Impulses verglichen und erzielte eine durchschnittliche Abweichung von $1,78 \cdot 10^{-09}$ (normalisierter L^2 -Fehler), somit liefert das Diffusions-LBM exakte Ergebnisse. Hierbei beschreiben D_x und D_y die Diffusionskoeffizienten, u und v die Geschwindigkeiten der Quelle der Diffusion jeweils in x - und y -Richtung sowie x_0 und y_0 die Anfangs- und x und y die Endkoordinaten.

$$C(x, y, t) = \frac{1}{4t + 1} \exp \left(-\frac{(x - ut - x_0)^2}{D_x(4t + 1)} - \frac{(y - vt - y_0)^2}{D_y(4t + 1)} \right) \quad (11)$$

Validierung der Phasenübergangsprozesse

Das Phasenübergangsmodell wurde mit Literaturwerten bezüglich zwei verschiedenen experimentell ermittelten Datensets eines verdampfenden Wassertropfens validiert.

Der erste Testfall befasst einen verdampfenden Wassertropfen in stillstehender, trockener Luft. Der Wassertropfen hat zu Beginn einen Durchmesser von $d = 0,1$ cm, eine Temperatur von $T_{\text{Tropfen}} = 9,11$ °C und die Umgebungsluft eine Temperatur von $T_{\text{Luft}} = 24,9$ °C. Die Abnahme des Tropfendurchmessers wurde über die Zeit gemessen und der quadrierte Tropfendurchmesser mit den Simulationsergebnissen verglichen, siehe **Abb. 10 a**.

Die experimentell ermittelte Reduktion des quadrierten Tropfendurchmessers folgte einem linearen Kurvenverlauf. Im Vergleich dazu lief die Verdampfung des Tropfens in der Simulation schneller ab, allerdings nicht linear, sondern näherte sich gegen Ende Null. Trotz dieser Abweichung waren experimentell ermittelte und simulierte Ergebnisse vergleichbar.

Um die Anwendbarkeit des entwickelten LATTICE-BOLTZMANN-Modells zu bekräftigen, wurde ein weiterer Testfall durchgeführt. Simuliert wurde wieder ein verdampfender Wassertropfen, allerdings mit umgekehrten Bedingungen verglichen mit dem ersten Testfall. Der Wassertropfen hatte einen Durchmesser von $d = 1,2$ mm und die Anfangsbedingungen $T_{\text{Tropfen}} = 24^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Luft}} = 14^\circ\text{C}$ [4]. Die Simulationsergebnisse und der Vergleich mit Literaturmesswerten sind in **Abb. 10 b** dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Messwerte mit den Simulationsergebnissen gut übereinstimmen. Somit zeigten beide Validierungstestfälle, dass das entwickelte Verdampfungs-Kondensations-Modell realistische Ergebnisse für die Verdampfung eines Wassertropfens liefert.

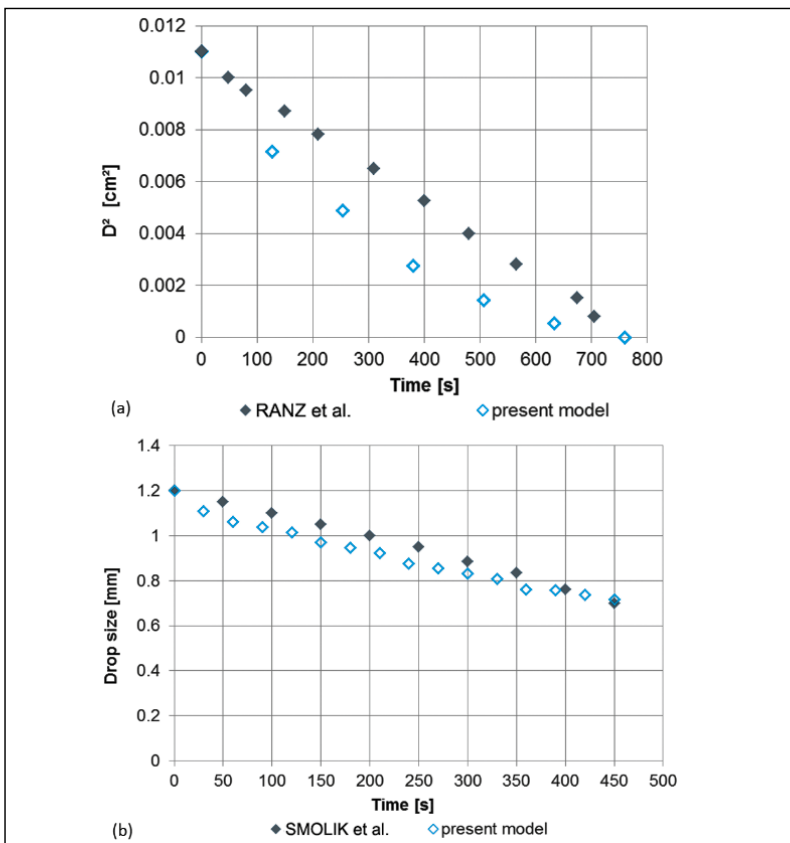


Abb. 10: Vergleich der Simulationsergebnissen mit Literaturmesswerten eines verdampfenden Wassertropfens, mit a) Anfangsdurchmesser $d = 0,1$ cm, $T_{\text{Tropfen}} = 9,11^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Luft}} = 24,9^\circ\text{C}$ [3] und b) Anfangsdurchmesser $d = 1,2$ mm, $T_{\text{Tropfen}} = 24^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Luft}} = 14^\circ\text{C}$ [4].

Zusammenfassung

Schaumartige Strukturen spielen in vielen industriellen Bereichen eine wichtige Rolle. Insbesondere in der Lebensmittelwissenschaft sind Textur oder Aromastofffreisetzung wichtige Charakteristika für Geschmack, Produktqualität und Produktakzeptanz durch den Verbraucher. Ziel von Teilprojekt 5 war die Bereitstellung hoch entwickelter LATTICE-BOLTZMANN-Algorithmen, um die physikalischen Phänomene zu modellieren und einen tieferen Einblick in die ganzheitlichen Diffusionsvorgänge in Schäumen zu gewährleisten und damit das Verhalten von Schäumen und der Aromastofffreisetzung zu untersuchen. Die Aufklärung der Materialeigenschaften trägt dazu bei, das Endprodukt sowie die Wärmeübertragung in proteinbasierten Schäumen zu verbessern.

Es wurden in diesem Projekt die gekoppelten Wärme- und Stoffübergangsprozesse mittels der LATTICE-BOLTZMANN-Methode simuliert. Dabei wurde mittels Bilanzierung der auf eine einzelne Blase wirkenden Kräfte ein mikroskaliges Modell für die Blasendynamik entwickelt und mit dem Diffusionsmodell gekoppelt. Mittels der OCTREE-Grid-Refinement-Methode konnte die Genauigkeit des Modells weiter verbessert werden. Die Aromastofffreisetzung am Beispiel eines Testgefäßes mit Schaum und Kopfraum (Cappuccino) wurde unter Berücksichtigung von thermischen und stofflichen Diffusionsprozessen sowie Phasenübergangsprozessen simuliert. Die Ergebnisse konnten erfolgreich numerisch und anhand von Literaturmesswerten validiert werden.

Literatur

- [1] Wolf-Gladrow, D.A., *Lattice-gas cellular automata and lattice Boltzmann models: An Introduction*. 2000: Springer.
- [2] Noye, B. and H. Tan, *Finite difference methods for solving the two-dimensional advection-diffusion equation*. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 1989. **9** (1): p. 75-98.
- [3] Ranz, W. and W. Marshall, *Evaporation from drops*. Chem. Eng. Prog, 1952. **48** (3): p. 141-146.
- [4] Smolík, J., et al., *Evaporation of ventilated water droplet: connection between heat and mass transfer*. Journal of aerosol science, 2001. **32** (6): p. 739-748.

Summary Sub-Project 5

Simulation of coupled heat and mass transfer processes in highly viscous and solid food foam using Lattice-Boltzmann-methods

Foam-like structures play an important role in many industrial sectors. Especially in life sciences, texture or flavor release are important characteristics for taste, product quality and consumer acceptance. The aim of the project was the provision of advanced Lattice Boltzmann algorithms to model the physical phenomena and to ensure a deeper insight into the holistic diffusion processes in foams and thus to offer the possibility to investigate the behavior of foams and the aroma release. By providing information about the material properties the final product and the heat transfer in protein-based foams can be improved.

The problem for both heat and mass transfer was that no diffusion coefficients existed for modeling the diffusion processes inside the foam. The approach was therefore to first model the bubble dynamics in a micro-scale by balancing the forces acting on a single bubble and couple the results with the diffusion model for heat and mass.

The Lattice Boltzmann method was used in this project, to simulate the coupled heat and mass transfer processes in highly viscous and solid food foams. By means of OCTREE grid refinement method, the accuracy of the model could be further improved. The flavor release was simulated for the example of a test vial (cappuccino) with foam and an air head space taking into account thermal and material diffusion processes and phase transition processes. Finally, the Lattice Boltzmann model was successfully validated for diffusion and phase transition processes.

When more aroma components diffuse at the same time, it is possible that these diffusion processes become coupled due to interactions between each other and the liquid phase. Therefore, a multi-component diffusion matrix was included in the Lattice Boltzmann model, encompassing diagonal and non-diagonal diffusion processes. Diagonal terms hereby represent the diffusion into the fluid and non-diagonal represent coupling reactions between the components. This multi-component Lattice Boltzmann model was used to model the diffusion of six aroma components ((Z)-3-hexenole, ethyl butanoate, ethyl hexanoate, ethyl-2-methylbutanoate, (Z)-3-hexenyl acetate, diacetyl, limonene) into the cappuccino headspace. Limonen diffused fastest into the headspace, which was verified by experiments conducted at sub-project TP 4. Further, by these experiments the model could be evaluated for limonen and ethyl butanoate. Accordingly, qualitative conclusions may be drawn from model results, like the time of maximal diffusion intensity. However, short comings in model accuracy were shown according to these experiments. A future task is the improvement of the

model so that not only qualitative but quantitative results can be obtained for mass diffusion processes.

Further, the heat diffusion and phase transition processes were simulated for the application example "cappuccino". Just as for mass diffusion, no diffusion coefficients existed for the macro scale. Therefore it was again necessary to draw conclusions from the micro scale, which was simulated before by means of LATTICE BOLTZMANN method. The spatially and temporally resolved heat diffusion could thereby be simulated for single bubbles by taking into account heat transfer as well as release of water vapor from the lamella, diffusion through the gas bubble, and condensation. The simulation of heat diffusion illustrated the differences in heat distribution due to different materials inside the cappuccino test vial (cappuccino, foam, and air).

Teilprojekt 6 (AiF)

Experimentell validierte Simulation strömungsinduzierter Effekte auf Proteinschäume mittels Lattice-Boltzmann-Methoden (AiF 17125 N)

Prof. Dr. Antonio Delgado¹

Prof. Dr. Cornelia Rauh¹

Dipl.-Math. Katharina Gladbach¹

M. Sc. Daniela Anderl¹

Dr. Lucia Diez Robles¹

Prof. Dr. Ulrich Rüde²

M. Sc. Martin Bauer²

¹ Universität Erlangen-Nürnberg, Department für Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl für Strömungsmechanik

² Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Informatik (Systemsimulation)

Einführung

Teilprojekt 6 innerhalb des DFG/AiF-Clusters "Simulation von Proteinschäumen" hat sich mit der Modellierung und Simulation von strömungsinduzierten Effekten auf Produkte und Prozesse von Proteinschäumen beschäftigt. Dabei bildeten die simulative Abbildung der strömungsinduzierten Aspekte beim Transport und der Lagerung die Grundlage für das virtuelle Produkt- und Prozessdesign und bündelten die physiko-chemischen und rheologischen Mechanismen sowie die technologischen und prozesstechnischen Bedingungen.

Zielsetzung

Ziel des Forschungsvorhabens waren das virtuelle Design schaumartiger Lebensmittel und ihre Prozessierung mittels validierter Simulationen. Dabei wurde auf den gesamten Prozess von (i) der Entstehung eines Schaumes, über (ii) den Transport von Schäumen bis zum (iii) Zerfall durch Drainage oder (iv) Zerstörung durch mechanische Einwirkung und auf (v) die Stabilisierung durch Proteine und andere oberflächenaktive Substanzen eingegangen. Im Folgenden ist ein Teil der Ergebnisse zu den verschiedenen Arbeitspaketen zu finden.

Ergebnisse und Diskussion

1. Simulation der Schaumerzeugung an Membranen

Das Framework waLBerla (widely applicable LATTICE BOLTZMANN solver from Erlangen) ist hochparallel und ließ zu Projektbeginn bereits die effektive und effiziente Simulation von freien Oberflächen zu. Es wurde für die Simulation der Proteinschäume während des ganzen Projekts verwendet und erweitert. Eine erste Erweiterung war für die Simulation der Schaumerzeugung an Membranen nötig und beinhaltete die Implementierung eines Algorithmus zur Auftrennung von Blasen [1]. Damit wurde zunächst die Ablösung einer Einzelblase von einer Pore simuliert und anschließend zu repräsentativen Ausschnitten einer Membran übergegangen.

Die Schwierigkeit für das Auftrennen besteht darin, dass zu jedem Zeitpunkt das Blasenvolumen bekannt sein muss, da aus diesem der Blaseninnendruck berechnet wird. Der Blaseninnendruck bestimmt die komplette Blasendynamik und ist daher für die Methode sehr wichtig. Bei einer Auftrennung sind die Volumina der entstehenden neuen Blasen zunächst unbekannt. Außerdem bestehen die Blasen aus simulativer Sicht möglicherweise über Prozessorgrenzen hinweg, was eine komplizierte Parallelisierung nötig macht.

Der Algorithmus beginnt mit der Erkennung einer möglichen Blasentrennung. Dazu werden die Oberflächennormalen ausgewertet. Sind diese antiparallel, ist eine vorangegangene Trennung möglich. Anschließend wird ein Region-Growth-Algorithmus ausgeführt, der die Gasregionen entsprechend ihrer Nachbarschaft färbt. Für die Parallelisierung geschieht die Färbung prozessorlokal und wird iterativ mit den benachbarten Prozessoren abgeglichen.

Um diesen Algorithmus zu validieren, wurde ein analytisches Modell für das Ablösevolumen bei der Blasenentstehung an einer Pore verwendet [2]. Hier traten zwei verschiedene Fälle auf, die eng mit der Fragestellung nach der Existenz von Grenzflächen verknüpft sind. Sie hängen vom Young-Kontaktwinkel, also der Benetzungseigenschaft der Pore ab. Für kleine Kontaktwinkel blieb der Blasenfuß an der Pore (**Abb. 1**), für größere Kontaktwinkel spreitete der Blasenfuß über den Rand der Pore (**Abb. 2**).

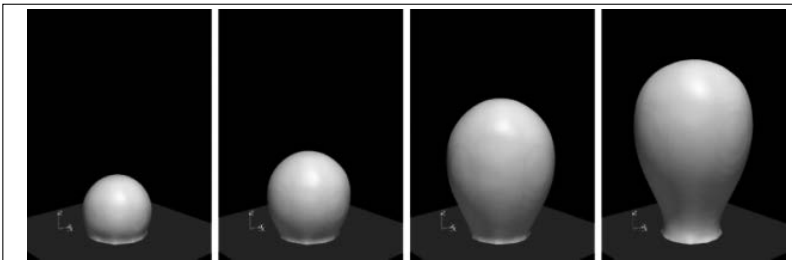


Abb. 1: Entstehung einer Blase bei einem kleinen Kontaktwinkel. Der Blasenfuß bleibt an der Pore.

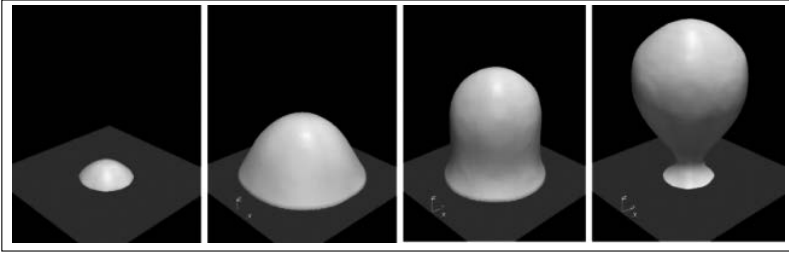


Abb. 2: Entstehung einer Blase bei einem großen Kontaktwinkel. Der Blasenfuß spreitet über den Porenrand und erreicht im Verlauf einen maximalen Radius.

Die simulativen Ergebnisse stimmten gut mit den Werten aus der Literatur überein (Abb. 3 und Abb. 4).

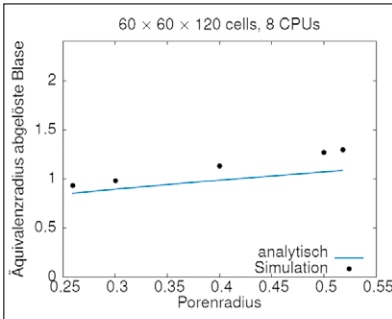


Abb. 3: Ergebnisse der Simulation (schwarze Punkte) und analytische Lösung [2] (blaue Linie) für den Fall eines kleinen Kontaktwinkels. Ablösevolumen in Abhängigkeit vom Porenradius.

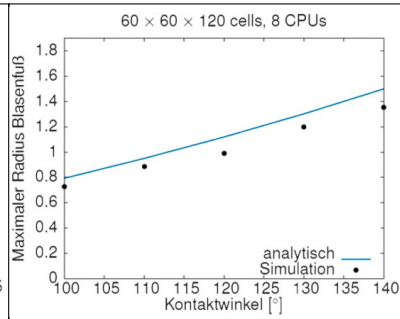


Abb. 4: Ergebnisse der Simulation (schwarze Punkte) und analytische Lösung [2] (blaue Linie) für den Fall eines kleinen Kontaktwinkels. Ablösevolumen in Abhängigkeit vom Porenradius.

Für die Simulation der Schaumentstehung an Membranen demonstriert **Abb. 5** das festgelegte Rechengebiet. Um die physikalischen Gegebenheiten der Membran, die in der Standardfritte projektübergreifend verwendet wurde, korrekt abzubilden, lag die Bondzahl etwa bei eins und Kapillar- und Weberzahl viel kleiner als eins. Damit waren die Kräfte durch Oberflächenspannung und die Gravitationskraft balanciert und die Oberflächenkräfte dominierten über viskose Kräfte und Trägheitskräfte.

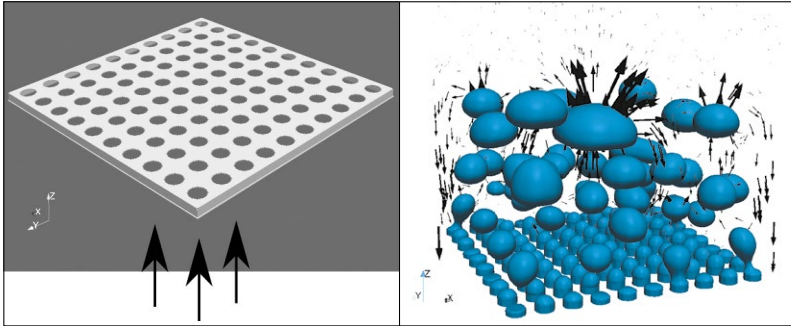


Abb. 5: Simulationsgebiet mit verwendetem Gitter, in das von unten Gas einströmt. Das Gitter ist mit 300 Zellen in x - und y -Richtung aufgelöst.

Abb. 6: Resultierende Blasenentstehung. Blau zeigt die entstehenden Blasen und die Pfeile das Geschwindigkeitsfeld.

In den Simulationen wurden verschiedene Parametervariationen durchgeführt und deren Auswirkung auf die Blasenentwicklung während und direkt nach dem Ablösen untersucht. Das Ergebnis einer solchen Simulation illustriert **Abb. 6**. Dabei hat sich gezeigt, dass der Einschnürvorgang direkt an der Pore für kleine Kontaktwinkel am schnellsten ist, die Blasen allerdings bereits zu Beginn verschmelzen. Eine kleinere Oberflächenspannung bedingte ein schnelleres Ablösen und weniger Koaleszenz der Blasen. Anschließend wurden noch die Porenabstände variiert. Hier zeigte sich, dass durch eine geringere gegenseitige Beeinflussung der Blasen das Ablösen und Aufsteigen bei einem größeren Porenabstand schneller geschieht.

2. Simulation der Oberflächenstabilisierung

Die Oberflächenstabilisierung in Proteinschäumen hängt stark von der Proteinzusammensetzung in der Flüssigkeit ab. Aus dieser diffundieren die Proteine an die Oberfläche und beeinflussen dort die Oberflächenspannung. Ein wichtiger Schritt in der numerischen Umsetzung war daher die Simulation der Oberflächenbelegung und deren Auswirkung auf die Oberflächenspannung.

Um den Effekt der Proteindiffusion an die Oberfläche abzubilden, wurde das WARD-TORDAI-Modell [3] untersucht. Zusammenfassend liefert das WARD-TORDAI-Modell mit Hilfe des Adsorptionisotherme und einer statischen Geometrie die zeitabhängige Oberflächenbelegung und damit die Änderung der Oberflächenspannung. Die Einschränkung des Modells auf einfache, statische Geometrien konnte aufgehoben werden, wenn die Diffusionsgleichung direkt verwendet wird. Diese ließ sich bei einer vorhandenen Strömung außerdem auf eine Advektions-Diffusionsgleichung erweitern. Diese konnte mit der LATTICE-

BOLTZMANN-Methode gelöst werden und eine spezielle Randbehandlung hergeleitet werden. Bei dieser werden der Fluss über den Rand und die damit verbundene Änderung der Oberflächenbelegung berechnet und anschließend ein neuer Randwert für das Simulationsgebiet bestimmt. Der Algorithmus ist in [4] zu finden.

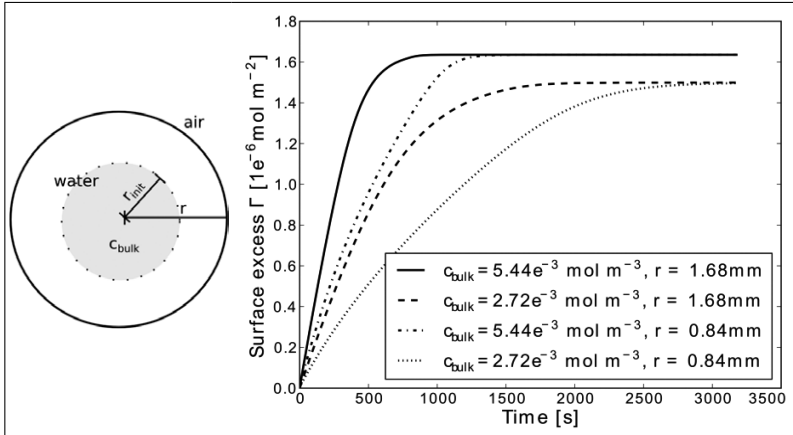


Abb. 7: Simulationsgebiet für die Validierung. Im grauen Bereich liegt eine initiale Konzentration vor. Die Oberfläche (durchgezogene Linie) ist zu Beginn leer.

Abb. 8: Ergebnis der Simulation. Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Validierung des Verfahrens erfolgte mit einer einfachen LANGMUIR-Isotherme und ein sphärischer Tropfen diente als Simulationsgebiet, siehe **Abb. 7**.

Das Ergebnis der Oberflächenbelegung in Abhängigkeit der Zeit veranschaulicht **Abb. 8**. Es wurde für zwei verschiedene Radien simuliert und die initiale Konzentration variiert. Ist diese geringer, steigt auch die Oberflächenbelegung langsamer an und erreicht einen kleineren finalen Wert. Die Gleichgewichtsverteilung ist unabhängig vom Radius.

In diesem Kontext ergab sich als entscheidendes Ergebnis, dass sich bei den in der Praxis üblichen Proteinkonzentrationen die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen hinreichend vieler Proteine an der Oberfläche als so hoch erweist, dass Proteindiffusion mangels Konzentrationsgradienten nicht stattfindet.

3. Mesoskopische Simulation von Schaumlamellen

Die Beschreibung und Simulation von Schaumlamellen beruht auf einem mathematisch-physikalischen Modell der Literatur [5], das im nächsten Abschnitt näher erläutert wird, da insbesondere Blasenwechselwirkungen mit diesem Modell untersucht wurden. Das Modell beschreibt den Schäumprozess einer (hoch)viskosen Flüssigkeit, in die gasförmige Stoffe unter Druck eingebracht wurden und die anschließend bei Unterdruck und Stofftransport aufschäumt. Die Grundlage des Modells bildet die Unterteilung der strömungsmechanischen Vorgänge in zwei zeitlich aufeinanderfolgende Modellphasen Kugelschaum und Polyederschaum. Es ist mit der Software MATLAB der Firma MathWorks programmtechnisch umgesetzt worden. Das Schaumwachstum wird berechnet, indem die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie gelöst werden. Die partiellen Differentialgleichungen werden in jedem Zeitschritt getrennt voneinander gelöst: Zuerst werden die Konzentrationsgleichungen mit den zugehörigen Massenbilanzen, dann wird die Temperaturgleichung mit der Energiebilanz gelöst. Zuletzt wird die Lösung der Bewegungsgleichung numerisch berechnet. Ihre Lösung beschreibt die Radiusentwicklung der Kugelblasen in der ersten Modellphase bzw. die Entwicklung der Flüssigkeitslamellen in der zweiten Modellphase. Stabilitäts- und Konvergenzanalysen ergeben, dass das Verfahren mit der Ordnung 2 im Raum und mindestens mit der Ordnung 1 in der Zeit konvergiert. Die Schichtdicke der Flüssigkeitslamellen beträgt zum Zeitpunkt des Modellwechsels 100 μm und nach 60 Sekunden bereits 10 μm .

4. Simulation der Blasendynamik und der Blasenwechselwirkungen

Zur Beschreibung der Blasendynamik und der Blasenwechselwirkungen wurde ein mathematisch-physikalisches Modell der Literatur [5] verwendet. Das Modell beschreibt den Schäumungsprozess einer (hoch)viskosen Flüssigkeit mit der Unterstützung dispergierter, gasförmiger Stoffe und dem überlagerten Stofftransport von in der Flüssigkeit gelösten, flüchtigen Komponenten, zum Beispiel von Luft oder Aromastoffen. Berücksichtigung findet dabei die Änderung der Blasen von der Kugel- zur Polyederform und die gegenseitige Beeinflussung der Blasen im Zellverbund. Ziel ist die Berechnung des zeitlichen Verlaufs des Schaumvolumens und der Konzentration der gelösten, flüchtigen Komponenten in Abhängigkeit der Prozess- und Stoffgrößen. Das Schaumwachstum wird berechnet, indem die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie sowie die Konzentrationsgleichungen und Massenbilanzen für die gelösten, flüchtigen Komponenten, die in die Blasen während des Schäumprozesses diffundieren, gelöst werden. In Hinblick auf das rheologische Verhalten der Flüssigkeit wird zwischen newtonschen und viskoelastischen Stoffeigenschaften unterschieden und das entsprechende Materialgesetz in die Bewegungsgleichung integriert. Das vorgestellte Modell ist mit der Software MATLAB der Firma MathWorks

programmtechnisch umgesetzt worden. Die Konzentrations- und Temperaturgleichung, die partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung sind, werden mit Finite-Differenzen-Verfahren und ausgewählten Einschritt- θ -Verfahren im Raum und in der Zeit diskretisiert und auf diese Weise durch lineare Gleichungssysteme approximiert, die dann mit direkten Verfahren gelöst werden. Die Bewegungsgleichungen der Phasengrenze, die die Entwicklung des Kugel- und Polyederschaums in den Modellphasen beschreiben, sind gewöhnliche Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die sich auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung zurückführen lassen. Unter der Annahme, dass die Flüssigkeit hochviskos ist, erweisen sich diese Systeme bei der Integration als sehr steif. Geeignete Verfahren für die Integration steifer Differentialgleichungen leiten sich aus den impliziten Verfahren ab, da nur diese Verfahren eine rationale Stabilitätsfunktion und damit ein geeignet großes Stabilitätsgebiet besitzen und die Wahl größerer Zeitschritte erlauben. Besonders geeignet sind implizite Verfahren, die absolut stabil bzw. A-stabil sind. Die numerische Zeitintegration der Bewegungsgleichungen in den Modellphasen erfolgt daher mit einem A-stabilen impliziten RUNGE-KUTTA-Verfahren, und zwar mit dem TR-BDF2-Verfahren der Ordnung 2 bzw. 3. Stabilitäts- und Konvergenzanalysen ergeben, dass das gesamte numerische Verfahren mit der Ordnung 2 im Raum und mindestens mit der Ordnung 1 in der Zeit konvergiert. Im Folgenden werden die Bewegungsgleichungen der Phasengrenze der Modellphasen kurz beschrieben. Weitere Ausführungen finden sich in [6].

Modellgleichungen des Kugelschaums

Die mathematische Formulierung der Erhaltungsgleichungen der Flüssigkeit erfolgt in Kugelkoordinaten (r, φ, θ) . Es wird vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit, die eine Blase gedanklich schalenförmig umgibt, die Bewegung der Phasengrenze in der ersten Modellphase nicht beeinflusst. Nach Einsetzen der Kontinuitätsgleichung in die Impulsgleichung in radialer Richtung und Integration der Impulsgleichung in den Grenzen der Radien einer Blase und des umgebenden Flüssigkeitsvolumens erhält man die Bewegungsgleichung der Phasengrenze. Sie wird einer Lagrangeschen Koordinatentransformation $y = (r^3 - r_B^3) / 3$ unterzogen und in eine dimensionslose Form überführt. Die Bewegungsgleichung der Phasengrenze lautet

$$R_B^2 \cdot \left(\frac{1}{R_B} - \frac{1}{R_S} \right) \cdot \frac{d^2 R_B}{dT^2} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{R_B^4}{R_S^4} - 4 \cdot \frac{R_B}{R_S} + 3 \right) \cdot \left(\frac{dR_B}{dT} \right)^2$$

$$= P_g - \frac{2\pi_1}{R_B} - P_\infty + 2 \cdot \int_0^{Y_S} \frac{T_{YY} - T_{\theta\theta}}{3Y + R_B^3} dY$$

mit den Anfangsbedingungen $R_B(T=0)=1$ und $dR_B/dT(T=0)=0$. Hierbei bezeichnen R_B den Radius der Kugelblase und R_S den äußeren Radius des umgebenden Flüssigkeitsvolumens. Das Integral auf der rechten Seite der Gleichung kennzeichnet die von den Stoffeigenschaften abhängigen viskosen Dehnspan-

nungen um die Blase. In Hinblick auf das rheologische Verhalten der Flüssigkeit wird zwischen newtonschen und viskoelastischen Stoffeigenschaften unterschieden. Für eine inkompressible newtonsche Flüssigkeit mit der konstanten Nullscherviskosität η_0 wird das rheologische Stoffgesetz für newtonsche Fluide verwendet. Zur Beschreibung einer viskoelastischen Flüssigkeit kommt das verallgemeinerte kontravariante MAXWELL-OLDROYD-Modell zur Anwendung. Die Normalspannungen T_{YY} und $T_{\theta\theta}$ ergeben sich dabei jeweils aus der Summe der Partialspannungen $T_{YY,k}$ und $T_{\theta\theta,k}$ auf der Basis eines diskreten Relaxationszeitspektrums, das die Relaxationszeiten $\lambda_{R,k}$ und die Scherviskositäten η_k enthält, wobei $\eta_0 = \sum \eta_k$. Die Gleichungen für die Partialspannungen $T_{YY,k}$ und $T_{\theta\theta,k}$, die Differentialgleichungen erster Ordnung sind, werden zusammen mit der Bewegungsgleichung, die sich auf ein System von zwei Differentialgleichungen erster Ordnung zurückführen lässt, zu einem Differentialgleichungssystem erster Ordnung zusammengefasst. Da die Partialspannungen nicht eliminiert werden können, muss ein großes nichtlineares Differentialgleichungssystem gelöst werden, in dem neben dem Radius R_B der Kugelblase und der ersten Zeitableitung dR_B/dT auch die Partialspannungen $T_{YY,k}$ und $T_{\theta\theta,k}$ als Variablen auftreten. Der numerische Aufwand nimmt insbesondere in der ersten Modellphase erheblich zu, da die Gleichungen für die Partialspannungen und die Bewegungsgleichung, die die Entwicklung des Kugelschaums in der ersten Modellphase beschreibt, auch Terme mit der Ortsvariablen Y enthalten. Die numerische Zeitintegration erfolgt mit dem A-stabilen TR-BDF2-Verfahren der Ordnung 2 bzw. 3. Ferner wird der Blaseninnendruck P_g und der Umgebungsdruck P_∞ in jedem Zeitschritt neu berechnet.

Modellgleichungen des Polyederschaums

Die mathematische Formulierung der Erhaltungsgleichungen der Flüssigkeitlamellen erfolgt in Zylinderkoordinaten (r, φ, h) . Nach Einsetzen der aus der Kontinuitätsgleichung abgeleiteten Beziehung für die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}(t)$ in die Impulsgleichung in z -Richtung und Integration der Impulsgleichung in den Grenzen $z = 0$ und $z = h(t)$ erhält man die Bewegungsgleichung der Phasengrenze. Sie wird den Koordinatentransformationen $x = h - z$ und $q = xa^2_D$ unterzogen, die die konvektiven Terme in den Erhaltungsgleichungen eliminieren, und in eine dimensionslose Form überführt. Die Bewegungsgleichung der Phasengrenze lautet

$$\frac{H}{2} \cdot \frac{d^2 H}{dT^2} = -P_g + P_\infty - (T_{ZZ} - T_{RR})$$

mit den entsprechenden Anfangsbedingungen. Im Unterschied zu den Gleichungen in der ersten Modellphase sind die Gleichungen des kontravarianten MAXWELL-OLDROYD-Modells und die Bewegungsgleichung, die die Entwicklung des Polyederschaums in der zweiten Modellphase beschreibt, nun Differentialgleichungen, die nur noch von der Zeit T abhängen. Sie werden zu einem Differentialgleichungssystem erster Ordnung zusammengefasst und mit dem TR-BDF2-Verfahren der Ordnung 2 bzw. 3 numerisch integriert.

Diskussion der numerischen Ergebnisse

Die Ergebnisse der mathematischen Berechnungen werden in den **Abb. 9** und **10** für einen Zeitraum von 60 Sekunden graphisch dargestellt. Dargestellt werden der normierte Radius R_B der Kugelblasen (schwarz), die normierte Schichtdicke H der Flüssigkeitslamellen (schwarz) und das normierte Schaumvolumen (blau) als Funktion der Zeit. Entsprechend der Modellvorstellung nimmt der Blasenradius R_B in der ersten Modellphase zu, die Schichtdicke H der Lamelle in der zweiten Modellphase ab und das Schaumvolumen stetig zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Beim Modellwechsel hat der schwarze Graph einen Sprung bzw. eine Unstetigkeitsstelle, da zuerst der Radius der Kugelblasen und dann die Schichtdicke der Lamellen beschrieben werden. Dieser Sprung ist jeweils durch eine schwarze gestrichelte Linie gekennzeichnet. Beim Vergleich von zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten fällt auf, dass sich bei der newtonschen Flüssigkeit schneller ein Gleichgewichtszustand einstellt als bei der nichtnewtonschen Flüssigkeit, die viskoelastische Eigenschaften besitzt und deren elastischen Eigenschaften sich hier auswirken.

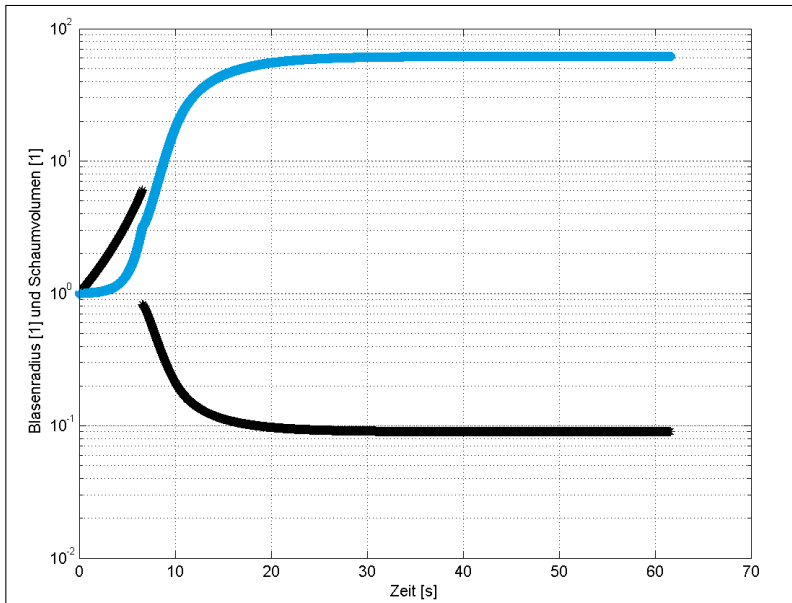


Abb. 9: Radius R_B der Kugelblasen und Dicke H der Flüssigkeitslamellen (schwarz) sowie das Schaumvolumen (blau) als Funktion der Zeit bei einer newtonschen Flüssigkeit.

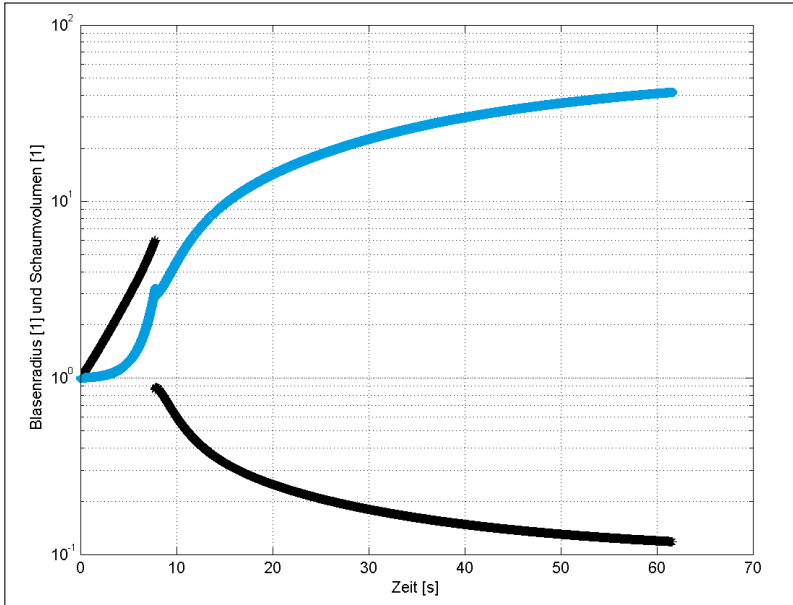


Abb. 10: Radius R_B der Kugelblasen und Dicke H der Flüssigkeitslamellen (schwarz) sowie das Schaumvolumen (blau) als Funktion der Zeit bei einer viskoelastischen Flüssigkeit.

5. Simulation von Lagerung und fluidmechanischer Transport

In [7] werden zur Beschreibung einer blasenhaltigen nichtnewtonschen Flüssigkeit, die aufgrund der Gasblasen Kompressibilitätseffekte aufweist, zwei Materialgesetze auf der mikroskopischen und der makroskopischen Ebene vorgestellt. Als mikroskopisches Modell wird eine inkompressible Flüssigkeit zweiter Ordnung mit Gasblasen, als makroskopisches Modell entsprechend eine Flüssigkeit zweiter Ordnung für den kompressiblen Fall verwendet. Die Flüssigkeit zweiter Ordnung stellt eine Approximation für das einfache Fluid bei langsamen und langsam veränderlichen Deformationsprozessen dar. In [7] werden Beziehungen für die Materialfunktionen durch Vergleich der Deformationsleistungen der Modelle bei einer Dehnströmung hergeleitet. Im Folgenden sollen analog die Materialfunktionen bei einer stationären Scherströmung charakterisiert werden. Einerseits wurde die stationäre Scherströmung einer blasenhaltigen Suspension untersucht, die aus Gasblasen in einer newtonschen Flüssigkeit besteht. Die blasenhaltige Suspension wird durch die Materialgleichung beschrieben, die von FRANKEL und ACRIVOS [8] für verdünnte blasenhaltige Suspensionen hergeleitet wurde, oder durch das modifizierte OLDROYD-Modell für konzentrierte blasenhaltige Suspensionen [9], [10]. Andererseits wurde die stationäre Scherströmung einer kompressiblen nichtnewtonschen Flüssigkeit untersucht. Die

Flüssigkeit wird durch das rheologische Stoffgesetz für viskosimetrische Strömungen viskoelastischer Flüssigkeiten

$$T = -P(\rho, \dot{\gamma}^2) \cdot I + \mu(\rho, \dot{\gamma}) \cdot A_1 + \alpha(\rho, \dot{\gamma}^2) \cdot A_1^2 + 2 \cdot \beta(\rho, \dot{\gamma}^2) \cdot A_2$$

beschrieben, wobei T den Spannungstensor und A_1 und A_2 die beiden ersten RIVLIN-ERICKSEN-Tensoren bezeichnen und P die Druckfunktion und μ , α und β die Materialfunktionen sind, die sowohl von der Scherrate $\dot{\gamma}$ als auch von der Dichte ρ der Flüssigkeit abhängen. Die Scherviskosität ergibt sich zu $\eta(\rho, \dot{\gamma}) = T_{12} / \dot{\gamma} = \mu(\rho, \dot{\gamma})$, und die Normalspannungsfunktionen ergeben sich zu

$$\frac{T_{11} - T_{22}}{\dot{\gamma}^2} = -2 \cdot \beta(\rho, \dot{\gamma}^2), \quad \frac{T_{22} - T_{33}}{\dot{\gamma}^2} = \alpha(\rho, \dot{\gamma}^2) + 2 \cdot \beta(\rho, \dot{\gamma}^2).$$

Die mittlere Deformationsleistung der blasenhaltigen Suspension und die entsprechende lokale Deformationsleistung der viskoelastischen Flüssigkeit wurden berechnet. Einen Vergleich der beiden Deformationsleistungen lieferte die Scherviskosität und die Normalspannungsfunktionen als Funktion der Scherrate und der Dichte. Der Deformationszustand der Blasen während einer stationären Scherströmung ist eine Funktion der Kapillarzahl N_{Ca} , die das Verhältnis von Viskositätskräften zu Oberflächenspannungskräften beschreibt. Aus diesem Grund wurde die Kapillarzahl N_{Ca} in den relevanten Rechnungen betrachtet.

Zur Validierung von waLberla in Bezug auf Scherströmungen wurde zunächst eine Einzelblase zwischen zwei bewegten Platten geschert. Dabei wurde die Kapillarzahl variiert und die Blasendeformation $D = \frac{L-B}{L+B}$ und der Winkel der Hauptachse ausgewertet, wie in **Abb. 11** dargestellt. Die Ergebnisse wurden mit [11] verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung (**Abb. 12**).

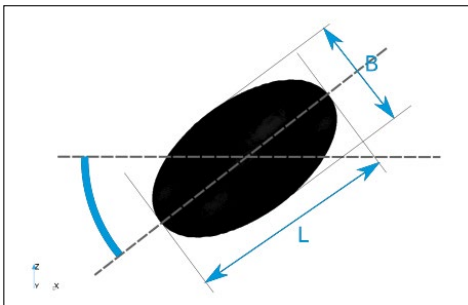


Abb.11: Schematische Darstellung einer gescherten Einzelblase. Ausgewertet werden das Längenverhältnis aus L und B und der Winkel der Hauptachse zur Kanalmittellinie.

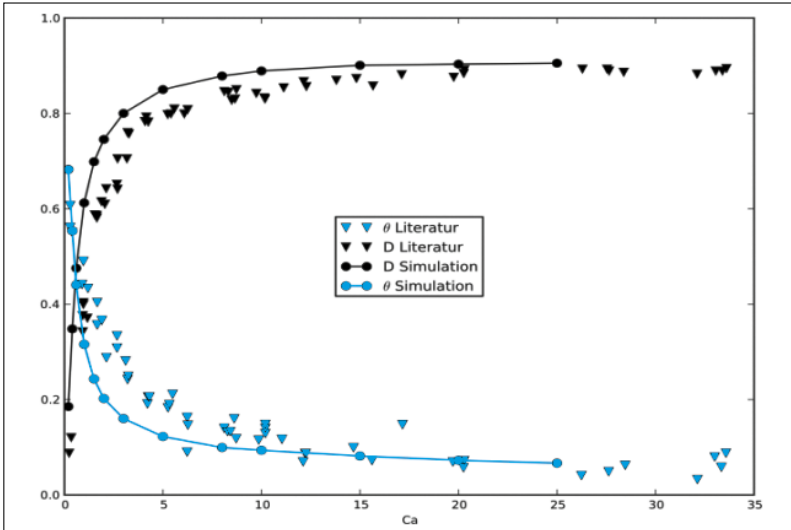


Abb. 12: Ergebnis der Auswertung für verschiedene Kapillarzahlen im Vergleich zu [11].

Anschließend wurde ein Blasenhaufen betrachtet und Rotationen um den Winkel α zur Anströmrichtung, wie in **Abb. 13** zu sehen, untersucht. Dabei blieb die Kapillarzahl konstant.

Ausgewertet wurde als Maß für die Deformation des Blasenhaufens $\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\kappa - \kappa_{\text{exakt}})^2}$. Dabei ist N die Anzahl der Oberflächenzellen, κ die tatsächliche Krümmung und κ_{exakt} die Krümmung einer perfekten Kugel. Das Ergebnis ist in **Abb. 14** zu sehen. Da sich die Deformation für die verschiedenen Rotationswinkel kaum unterscheidet, ist der Effekt von sterischen Kräften zwischen den Blasen auf Grund der geometrischen Anordnung zu vernachlässigen. Diese Ergebnisse sind auch in [12] zu finden.

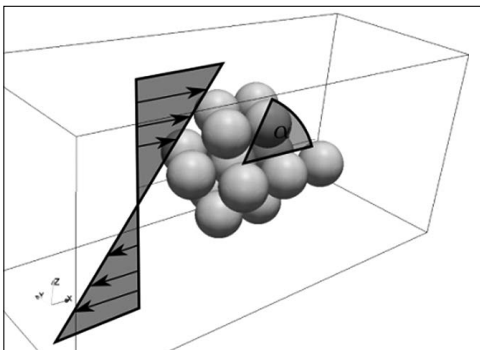


Abb. 13: Schematische Darstellung der Simulationsgebiets. Der Blasenhaufen wird rotiert und mit einem Couette-Profil angeströmt.

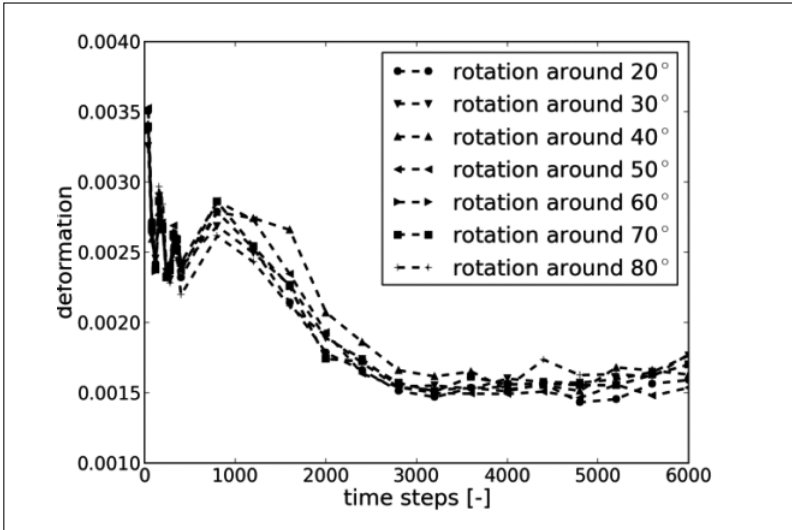


Abb. 14: Ergebnis für verschiedene Rotationswinkel. Alle Verläufe der Deformation sind ähnlich.

Anschließend an diese kleineren Simulationen wurde ein ganzer Schaum mit 528 Blasen in einem periodischen Rechengebiet simuliert. Dabei wurde der obere Rand mit einer bestimmten Geschwindigkeit über das Gebiet bewegt, siehe **Abb. 15**. Die Geschwindigkeiten wurden entlang der z-Richtung ausgewertet und logarithmisch in **Abb. 16** dargestellt. Der logarithmische Verlauf wurde auch in [13] gefunden.

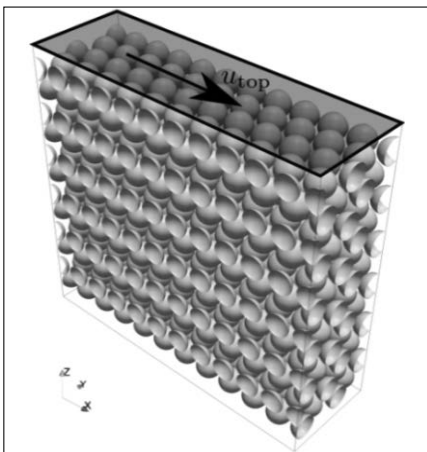


Abb. 15: Simulationsgebiet für Schaumscherung. Die obere Wand wird bewegt. Der Schaum besteht aus 528 Blasen.

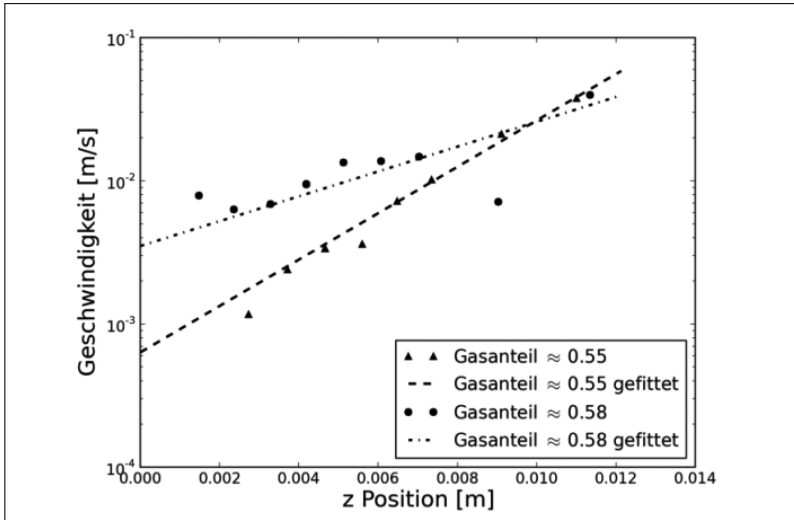


Abb. 16: Ausgewertete Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Gasanteile. Es ist ein logarithmischer Verlauf erkennbar.

Neben der Schaumscherung wurde auch der Schaumtransport durch einen Kanal mit Simulationen untersucht. Der Schaum im rechteckigen Kanal aus **Abb. 17** wurde mit einem Druckgradienten angetrieben und es herrschte zusätzlich die Erdgravitation. Der Schaum besteht aus 1.720 Blasen und die Simulation hat insgesamt etwa 50 Millionen mal 19 Freiheitsgrade.

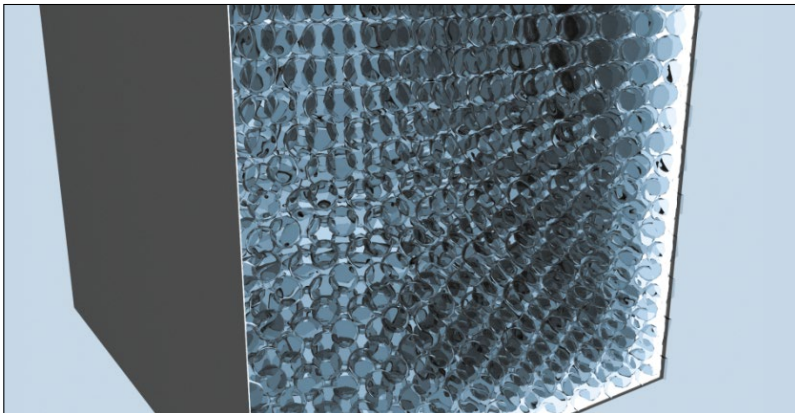


Abb. 17: Schaum im Kanal. 1.720 Blasen werden mit einem Druckgradienten angetrieben, so dass eine Kanalströmung entsteht.

Es konnte ein Blockprofil beobachtet werden (**Abb. 18**) mit einem Flüssigkeitsfilm als Unterlage (**Abb. 19**). Dieser bildet sich auf Grund von Gravitation durch das Abfließen von Drainage. Äquivalente Beobachtungen wurden auch in [14] gemacht.

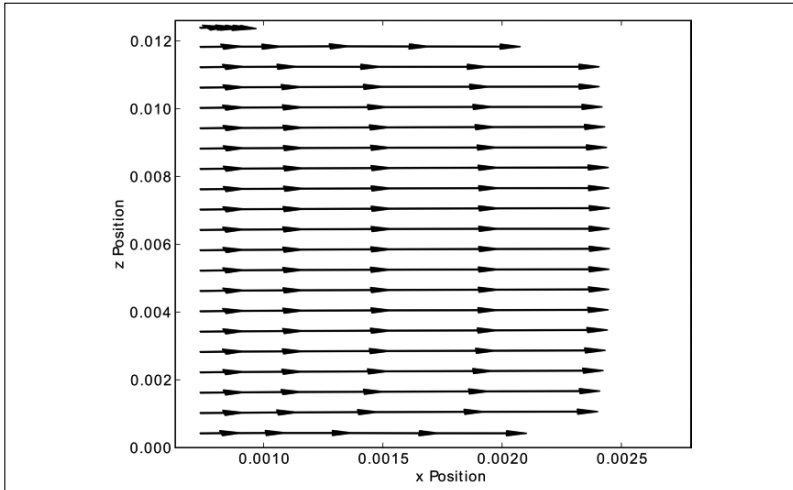


Abb. 18: Mittelebene in Gravitationsrichtung. Eine Reihe einzelner Blasen wird verfolgt.

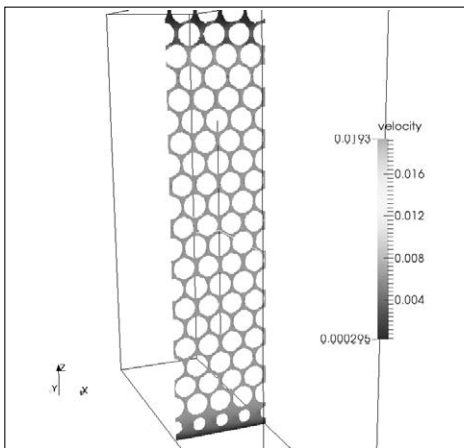


Abb. 19: Schnitt durch das Simulationsgebiet in Gravitationsrichtung. Am Boden des Kanals befindet sich ein Flüssigkeitsfilm.

6. Daten- und Modellreduktion

Die aus den umfangreichen Experimenten sowie ganz besonders aus den numerischen Simulationen entstammenden Datenmengen erreichten eine Größenordnung, welche bei weitem die in der Produktionspraxis vorliegenden Speichermedien überschreitet. Darüber hinaus liegt in der Praxis für gewöhnlich nicht die notwendige Computerausstattung vor. Somit bestand eines der wichtigsten Ziele dieses Vorhabens darin, die Nutzung der erarbeiteten Erkenntnisse durch Daten- und Modellreduktion in der Lebensmittelproduktion zu ermöglichen. Die Literatur schlägt hierzu verschiedene Methoden vor. Dieses Vorhaben hatte sich zum Ziel gesetzt, die diesbezüglichen Potentiale von Künstlichen Neuronalen Netzen (KNN) auszuschöpfen, siehe auch [15,16,17]

KNN stellen lernfähige, nichtlineare Universalapproximatoren dar, die Ausgaben durch die Einführung von Eingaben über Verbindungen durch gewichtete Funktionen voraussagen können. KNN haben ihren Ursprung im menschlichen Nervensystem und sind in der Lage, das Verhalten eines Systems vorherzusagen, Muster zu erkennen sowie eine Optimierung und Speicherkontrolle durchzuführen. Im Projekt werden sie als Funktionseinheit eingesetzt, die Datenmengen aus experimentellen oder numerischen Berechnungen approximieren. Hierzu wird die Software Neural Network Toolbox der Firma MathWorks eingesetzt. KNN werden zuerst trainiert in einer Phase, in der das System lernt, d.h. Abweichungen in ihrer Ausgabe im Vergleich zu der Verfügung gestellten Datenmenge minimiert. Dabei werden die KNN validiert, damit sichergestellt ist, dass die Genauigkeit der Vorhersage für eine andere Datenmenge gleich ist. Schließlich werden die KNN getestet, indem sie unbekannte Daten auf die Güte der Aussagen bewerten.

In diesem Vorhaben wurden die KNN zunächst trainiert, um mit experimentellen Daten von Teilprojekt (TP) 1 den Zusammenhang zwischen einer Proteinkonzentration von 10 μMol bis 50 μMol und einem pH-Wert von 3 bis 7,1 und der Oberflächenspannung approximativ abzubilden. Dabei zeigte sich, dass die KNN den gesuchten Zusammenhang mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,006 und 0,034 und einer minimalen Korrelation zwischen den Ausgaben des Netzes von 99% und 98% die Oberflächenspannung vorherzusagen.

Des Weiteren fanden spezifische KNN Verwendung, um die experimentellen Daten von TP 3, die Schäumbarkeit, Schaumstabilität, Schaumkapazität und die Drainage für Lösungen mit Natriumcaseinat, β -Lactoglobulin und micellarem Casein vorherzusagen. Dabei liegt die Proteinkonzentration zwischen 0,1 und 7,5, der pH-Wert der Lösung zwischen 6,0 und 11,0 und die Temperatur zwischen 4°C und 50°C. Die Prädiktion der Schäumbarkeit von Natriumcasein-Lösungen erfolgt mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,0025 und einer minimalen Korrelation von 97%. Die Prognose der Schaumstabilität weist indessen einen maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,048 und eine minimale Korrelation von 89% auf. Die Vorhersage der Schaumkapazität besitzt einen maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,024 und eine minimale

Korrelation von 94%. Für die Natrium-Caseinlösungen liegt der Fehler bezüglich der Drainage ähnlich gering. Demgegenüber offenbart die Prädiktion der β -Lactoglobulin-Lösungen in den meisten Fällen größere Abweichungen, deren Ursache aber weniger algorithmisch als konstitutionell vermutet wurde.

Die KNN ermöglichten es auch, die Prozesse beim Transport eines Schaums durch Innegeometrien, wie Rohre oder Kanäle, vorauszusagen. Hier bestand die Strategie der Daten- und Modellreduktion darin, einen Fingerprint der konvektiven Transportprozesse zu generieren. Zu diesem Zweck wurde das Rohr in Eingabe-, mittleren und Ausgabe-Bereich eingeteilt. Jeder Bereich wurde in einen inneren, oberen und seitlichen Bereich unterteilt, so dass sich 12 Gebiete für die Vorhersage ergaben. Das Verhalten des Transports in jedem Bereich wurde durch die drei Komponenten der Geschwindigkeit, den Gasvolumenanteil und die Scherspannung beschrieben. Diese drei physikalischen Eigenschaften erhielt man für verschiedene Viskositäten und Oberflächenspannungen der flüssigen Phase des Schaums. Der mittlere Bereich umfasste 6-mal den mittleren Blasen-durchmesser in Strömungsrichtung, da sich die Blasen dann nicht mehr gegenseitig beeinflussen. TP 6 führte die Simulationen des Schaumtransports in einem Kanalabschnitt mit Hilfe der LATTICE-BOLTZMANN-Methode durch. Die Anfangsbedingungen der Simulation definierten den Eingabebereich des Kanals. Der letzte Zeitschritt definierte den Ausgabebereich und der Zwischenschritt definierte den mittleren Bereich. Dementsprechend konnte die Geschwindigkeitskomponente in Transportrichtung mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,2 und einer minimalen Korrelation von 82% vorhergesagt werden, mit Ausnahme eines Bereichs. Die Geschwindigkeitskomponenten normal zur Strömungsrichtung können mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,028 bzw. 0,07 und einer minimalen Korrelation von 95% bzw. 75% definiert werden, mit Ausnahme von vier bzw. zwei Bereichen. Der Gasvolumenanteil ergibt sich mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,25 und einer minimalen Korrelation von 89%, die Scherspannung ergibt sich mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,02 und einer minimalen Korrelation von 97% für alle Bereiche des Kanals.

Folglich konnten die physikalischen Eigenschaften eines Schaums durch KNN vorhergesagt werden, die mit Hilfe der experimentellen Daten trainiert worden sind. Auf die gleiche Weise erlaubten die Ergebnisse numerischer Simulationen (Viskositätswerte von 5 mPa s bis 20 mPa s und eine Oberflächenspannung von 0.051 N/m bis 0.072 N/m) die prädiktive Abbildung des Schaumtransports in einem quadratischen Abschnitt.

Literatur

- [1] Anderl, D., Bogner, S., Rauh, C., Rde, C. and Delgado, A. (2014): Free surface lattice Boltzmann with enhanced bubble model. *Computers & Mathematics with Applications* 67: 331-339.
- [2] Gerlach, D., Biswas, G., Durst, F. and Kolobaric, V. (2005): Quasi-static bubble formation on submerged orifices. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48: 425-438.
- [3] Ward, A. F. H. and Tordai, L. (1946): Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. *The Journal of Chemical Physics* 14: 453-461.
- [4] Anderl, D., Bauer, M., Rauh, C., Rde, U. and Delgado, A. (2014): Numerical simulation of adsorption and bubble interaction in protein foams using a Lattice Boltzmann method. *Food & Function* 5: 755-763.
- [5] Piesche, M., Nonnenmacher, S. und Schütz, S. (2008): Modelluntersuchungen zur Restentgasung von Kunststoffschmelzen mit gasförmigen Schleppmitteln in einem statischen Entgasungsapparat. 1. Teil: Modellierung des Wachstums eines geschlossenzelligen Polymerschaums. *Chemie Ingenieur Technik* 80: 659-675.
- [6] Gladbach, K., Delgado, A. and Rauh, C. (2014): Modeling and Simulation of the Transport of Protein Foams, PAMM, accepted.
- [7] Aksel, N. (1990): Einfluss der Kompressibilitt auf Strömungen nichtnewtonscher Fluide. Habilitationsschrift fr das Fachgebiet Mechanik. Fakultät fr Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe, 67.
- [8] Frankel, N. A. and Acrivos, A. (1970): The constitutive equation for a dilute emulsion. *Journal of Fluid Mechanics* 44: 65-78.
- [9] Llewellyn, E. W., Mader, H. M. and Wilson, S. D. R. (2002): The rheology of a bubbly liquid. *Proceedings of the Royal Society of London A* 458: 987-1016.
- [10] Pal, R. (2004): Rheological constitutive equation for bubbly suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43: 5372-5379.
- [11] Mller-Fischer, N., Tobler, P., Dressler, M., Fischer, P. and Windhab, E. J. (2008): Single bubble deformation and breakup in simple shear flow. *Experiments in fluids* 45: 917-926.
- [12] Anderl, D., Bauer, M., Rauh, C., Rde, U. and Delgado, A. (2014): Numerical Simulation of Bubbles in Shear Flow, PAMM, accepted.
- [13] Debregeas, G., Tabuteau, H. and Di Meglio, J.-M. (2001): Deformation and flow of a two-dimensional foam under continuous shear. *Physical review letters* 87: 178305.

- [14] Blondin, E. and Doubriez, L. (2002): Particle imaging velocimetry of a wet aqueous foam with an underlying liquid film. *Experiments in fluids* 32: 294-301.
- [15] Arnold, S., Becker, T., Delgado, A., Emde, F. and Enenkel, A. (2002): Optimizing high strength acetic acid fermentation in an unsteady state process with cognitive methods. *Journal of Biotechnology* 97: 133-145.
- [16] Kurz, T., Fellner, M., Becker, T. and Delgado, A. (2001): Observation and control of the beer fermentation using cognitive methods. *J. Institute Brewing* 107: 241-252.
- [17] Rauh, C., Singh, J., Nagel, M. and Delgado, A. (2012): Objective analysis and prediction of texture perception of yogurt by hybrid neuro-numerical methods. *International Dairy Journal* 26: 2-14.

Summary Sub-Project 6

Experimentally validated simulations of flow phenomena of protein foams with the Lattice-Boltzmann-Method

The content of this part of the project was the modelling and simulation of flow phenomena of foams and their effect on process and product. Those simulations especially of transport and storage built the basis for virtual process and product design. They focused on the physico-chemical and rheological mechanisms.

Virtual design of food foams and their processing by validated simulation tools were the main target of the science in this part of the project. The whole process from (i) foam development to (ii) transport and also (iii) mechanically and (iv) gravitationally induced foam destruction as well as the (v) stabilization due to surface active materials was covered. In the following, a part of the results is summarized.

The framework *waLBerla* (widely applicable Lattice Boltzmann solver from Erlangen), which is massively parallel, enables basically to handle free surfaces. It was used for the simulation of protein foams and extended during the whole project. A first extension was the implementation of an algorithm to split bubbles. As a first validation, a single bubble which detaches from a pore was simulated. Subsequently, representative parts of a membrane have been simulated and different parameters, e.g. surface tension, contact angle of the membrane and pore size have been varied to elucidate the influence on the foam quality immediately after detachment from the membrane.

In order to simulated surface stabilization, the diffusion of proteins to the surface and their influence on the surface tension have been modeled. To describe the effect of protein diffusion to the surface, the Ward-Tordai-Model from literature was used. The model describes the surface excess and therefore the surface tension as a function of time with respect to very simple and limited geometries. By using a general diffusion equation, this limitation to spheres or plane surfaces could be cancelled. Also the modeling with an advection-diffusion equation is possible in case of an additional flow field in the liquid phase. This equation can be solved with the LATTICE-BOLTZMANN-Method together with a special boundary condition which computes the flow of the solvent over the boundary and from this the new surface excess and the next boundary value for the simulation. To validate this algorithm, a spherical droplet was used and the results agree excellently with literature. Nevertheless, with respect to foam food production it must be stated that the protein concentration takes on values as high as no substantial concentration gradient is practically present. Thus protein diffusion does not take place.

Mesoscopic simulations of foam lamellae and their interaction have been done by investigating the development process with a mathematical-physical model. This model describes the foaming process of a highly viscous fluid with the support of dispersed gaseous materials and the transport of solute volatile components such as aroma and air. The model describes the change of the bubble shapes from spheres to polyhedrons and their influence on each other. The target is the computation of the foam volume and the concentration of the components over time with respect to process and material parameters.

In literature two material laws are introduced on the microscale and on the macroscale. They describe a non-Newtonian fluid with bubbles, which is due to those bubbles compressible. The microscopic model is an incompressible fluid of second order with gas bubbles and the macroscopic model is a compressible fluid of second order, respectively. The fluid of second order is an approximation for a simple fluid regarding slow and slowly changing deformation processes. In this work, material functions for a stationary shear flow were characterized.

To validate waLBerla with respect to shear flow, a single bubble was sheared between two plates. The capillary number was varied and the corresponding deformation of the bubble and the angle between the bubble and the main flow direction were compared to literature and exhibited coincidence. Afterwards a bubble assembly was sheared and rotated around a certain angle in order to investigate the geometrical influence of the bubbles. For every angle, a deformation from a perfect sphere was computed over time and almost no difference between the different simulations can be observed. Therefore, no steric forces between the bubbles are significant.

Subsequently to those small scale simulations, complete foams were sheared by moving the top lid of a foam volume containing 528 bubbles. Those bubbles were arranged as close as possible to each other such that a gas fraction of approximately 50% was reached. A logarithmic flow profile in the normal to the shear direction was the result which could also be found in literature.

In addition to foam shearing, also foam transport through a channel was handled by simulations with waLBerla. Herein, a rectangular channel was filled with 1.720 bubbles and a pressure gradient was introduced. With this huge amount of bubbles and a sufficient resolution, 50 million times 19 degrees of freedom had to be computed. This was already very challenging regarding computational power. The result was in accordance to literature and own experimental observations a block profile with an underlying liquid film.

To reduce the huge amount of information to a single tool working on a normal Laptop, Artificial Neuronal Networks (ANNs) were the method of choice. ANNs are non-linear universal approximators in which the output can be previewed by the introduction of inputs through their connections by weighted functions. These processing devices are inspired in the biological nervous system and are able to predict the behavior of a system, recognize patterns, optimization, as-

sociative memory and control. In the case in question here, the ANNs were employed as a functional approximation of data collections from experimental or numerical origin.

ANNs have been trained with experimental data from sub-project (TP) 1 to obtain the relationship between a protein concentration and the surface tension or the surface pressure. Also the experimental results from TP 3 concerning foamability, foam stability, foam capacity and drainage for solutions with Natriumcaseinat, β -Lactoglobulin and micellar Casein provided the basis for an ANN able of predicting the cited foam properties from a certain protein concentration, a pH of the solution and a temperature. The minimal correlation and the maximal mean square error show in most of the cases superior agreement.

Also the fluidic transport of foam through channels could be predicted by ANN from out the simulation results with waLBerla. The corresponding prediction strategy consisted of a data reduction by using a finger print of the flow. For this purpose, the channel was divided into several characteristic flow regions. The flow behavior could be described by three velocity components, a gas fraction and the shear stress. For this output the surface tension and the viscosity of the liquid phase of the foam was varied. Also for the data reduction with the numerical results, good results could be achieved.

Ziele und Ergebnisse des Clusterprojektes (Zusammenfassung)

Hintergrund, Motivation und Ausgangslage

In der Produktion von Lebensmitteln kommen zahlreiche stoffliche Systeme vor, bei welchen ein Gas in dispergierter Form vorliegt. Vielfach erweist sich der Gas-einschluss als erwünscht. Mit ihm lassen sich nämlich die Eigenschaften z.B. so beeinflussen, dass das Produkt eine geringere Dichte annimmt, einen angenehmen sensorischen Eindruck oder gar bis zu einem gewissen Grad einen verbesserten ernährungsphysiologischen Nutzen bewirkt. Diese Produkteigenschaften assoziieren die Endverbraucher der Gegenwart ohne weiteres mit dem Attribut „leicht“, welches zugleich eine hohe Kundenakzeptanz nach sich zieht. Eine besonders hohe Wertschätzung von Lebensmitteln mit dispergiertem Gas lässt sich auch geschichtlich belegen, wie das nachfolgende Zitat aus der Literatur [1] zeigt: *„Historically, aerated foods represent the height of the culinary art: soufflés, mousses, raised bread, Champagne wine and Cappuccino are considered exemplars and the best testimony to the chef’s skill and the host’s regard for his guests.“*

Die zu Beginn des Clusters – national, aber auch international – vereinzelt laufenden, über die Forschungslandschaft verstreuten Forschungsbemühungen stützten die systematische Ausschöpfung der besonderen Vorzüge von Lebensmitteln mit dispergiertem Gas völlig unzureichend. Die vorliegende Cluster-Initiative motivierte sich in erster Linie aus dem Ziel, durch neuartige Impulse aus engverzahnter grundlagen- und anwendungsorientierter Forschung zum verbesserten Verständnis der wesentlichen Phänomene beizutragen und der Wirtschaft die Ausschöpfung von produkt- und prozesstechnischen sowie von ökonomischen Potentialen zu erleichtern.

Für die im Cluster vorzunehmende Beurteilung schaumhaltiger Produkte und ihrer Prozessierung erwies sich als entscheidend, dass sich Schäume inhärent instabil verhalten. Hieraus resultierte unmittelbar die Frage nach den stofflichen und prozesstechnischen Randbedingungen sowie nach dem Existenzbereich eines Schaums. Dieser Aspekt lieferte nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht einen wichtigen Motivationskeim der Cluster-Initiative, sondern es bestand darüber hinaus erhebliches praktisches Interesse, die Stabilität von Schäumen vorauszusagen sowie gezielt zu beeinflussen. Dies war schlichtweg notwendig, da von einigen Schäumen ein stabiles Verhalten für einige Minuten (z.B. Schlagsahne) und von anderen Schäumen (z.B. ready-to-eat Desserts) für mehrere Wochen oder Monate erwartet wurde.

Die aus diesen Erläuterungen unmittelbar folgenden Motivationsmomente für eine intensive wissenschaftlich-technische Auseinandersetzung mit Gasdispersionen und Schäumen in der Lebensmittelproduktion bildeten indessen keinen isolierten Aspekt. Vielmehr bezog die vorliegende Cluster-Initiative eine grund-

legende Zusatzmotivation aus den großen Fortschritten im Bereich der Modellierung und Simulation in den letzten Dekaden. Erstmals erschien ein virtuelles Produkt- und Prozessdesign mittels Computersimulation im Rahmen des Möglichen. In der Literatur gab es nur vereinzelte Arbeiten, welche sich der Modellierung und Simulation von Lebensmittelschäumen zuwendeten. Dies begründete sich nicht nur aus der biotechnologischen Herkunft sowie der daraus resultierenden stofflichen Komplexität der verwendeten Materialien, sondern es spielten insbesondere auch die sich überlagernden spatiotemporalen, d.h. zeitlichen und räumlichen Effekte beim Transport von Masse, Impuls und Energie in den Produktionsanlagen, die hohe Instabilität sowie die damit eng verbundene Stochastik und die Multiskaligkeit der zu studierenden Systeme eine gewichtige Rolle.

Die Ausgangslage des Clusters ließ sich wie folgt zusammenfassen: Es existierte ein dringender Bedarf, (i) die materialdynamische Mechanismenaufklärung zu forcieren, (ii) verbesserte und neuartige mesoskalige Modellierungsansätze zur Abbildung der vielfältigen, mit der Entstehung und Prozessierung von Schäumen verbundenen Phänomene, Mechanismen und Strukturen zu erarbeiten und (iii) simulative Werkzeuge für ein verbessertes Produkt- und Prozessdesign bereitzustellen. Nur diese vom vorliegenden Cluster angestrebte Ganzheitlichkeit in enger interdisziplinärer Zusammenarbeit schafft einen wissenschaftlich-technischen und ökonomisch verwertbaren Mehrnutzen gegenüber Forschungsbemühungen aus dem Blickwinkel einzelner Disziplinen.

Um eine ohnehin nicht zu bewältigende Breite bei der Erkenntnisgewinnung sowie den anwendungsorientierten Fragestellungen zu vermeiden, fokussierte sich diese Cluster-Initiative auf (i) stofflich gut charakterisierte Proteinschäume, (ii) einige wenige, stofflich einheitliche Beispiele für nicht-erstarnte, durch Proteinfractionen hoher Reinheit stabilisierte Grenzflächen, (iii) zusätzlich mit einzelnen Hydrokolloiden, Fetten und Partikeln stabilisierte bzw. erstarnte (im Sinne einer Stabilisierung über den für Lebensmittel interessierenden Zeitraum von mehreren Wochen oder Monaten) Grenzflächen, (iv) die Beeinflussung der Freisetzung von Aromastoffkomponenten aus schaumartigen Lebensmitteln im Vergleich zu ungeschäumten, (v) die Schaumerzeugung mittels Einblasen durch poröse Medien und Gasdiffusion sowie (vi) LATTICE-BOLTZMANN-Verfahren (LBV) als einziger numerischer Simulationsmethode. Um die Übertragung der Simulationsergebnisse in die Praxis kleiner und mittelständischer Unternehmen (KMU) zu vereinfachen, wurde eine konsequente Modell- bzw. Datenreduktion betrieben. Diese sollte es ermöglichen, eigene Berechnungen auf kommerziellen PCs durchzuführen. Die vorgesehenen Modellprodukte wiesen eine unmittelbare Nähe zur Produktion von Milchprodukten auf und standen somit einer der größten Lebensmittelbranchen nahe, der in großem Umfang KMU angehören.

Arbeitshypothese, Organisation und Ziele des Clusters

Die Hauptarbeitshypothese der vorliegenden Cluster-Initiative entsprach zugleich ihrem Leitgedanken: *Eine valide Prognose des Verhaltens von Milchproteinschäumen lässt sich mit dem hohen Stand der Simulation, der Modellbildung und des Wissensmanagements auch unter produktionstechnischen Bedingungen umsetzen. Dies erfordert allerdings experimentell eine systematische Absicherung und einen deutlichen Ausbau der vorhandenen Wissensbasis über die maßgeblichen physiko-chemischen Mechanismen bei Entstehung, Zerfall, Zerstörung, Stabilisierung und Transport des Proteinschaums auf hierarchischen Ebenen der Längen- und Zeitskalen.*

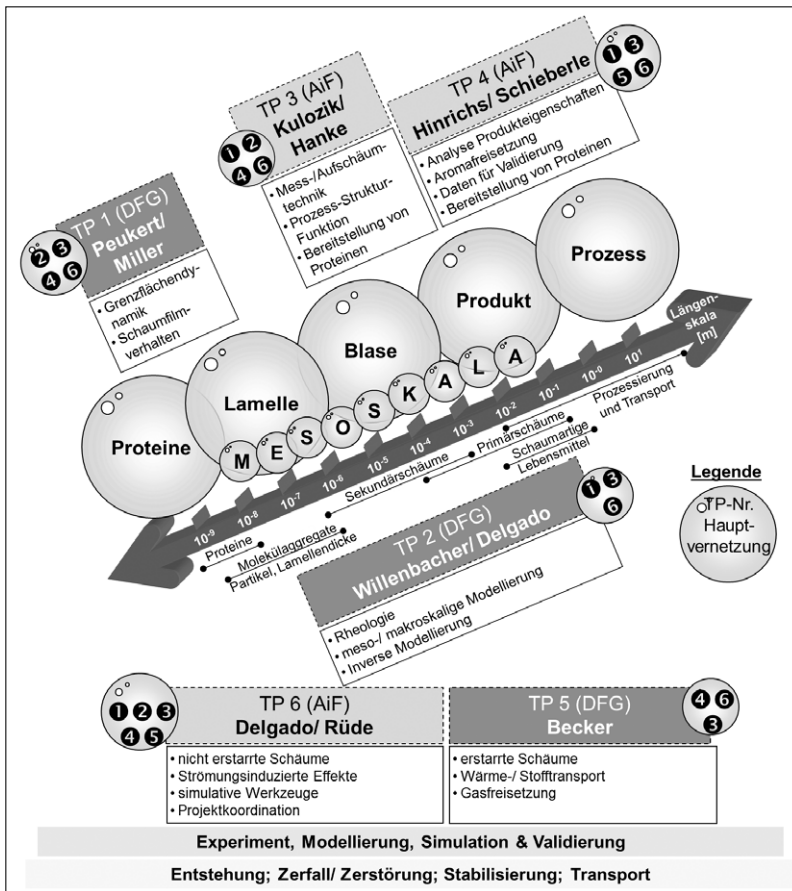


Abb. 1: Struktur und Vernetzung des Clusters

Hypothesengemäß bildeten die Prozesse auf den unterschiedlichen hierarchischen Ebenen einen geschlossenen Wirkungskreis in beiden Richtungen zunehmender und abnehmender Größenordnung. Dabei wäre postulierbar, dass sich die räumliche Hierarchie von den Proteinen, Aggregaten und Partikeln, über die Schaumlamellen, den Primär- und Sekundärschaum bis hin zum Produkt und Prozess (siehe **Abb. 1**) erstreckt. Überdies wiesen die Zeitskalen für den Transport von Materie, Energie und Impuls im Milchproteinschaum eine starke Verknüpfung mit den räumlichen Dimensionen auf, hingen aber zugleich grundlegend von der materiellen Konstitution und den sich aus dieser ergebenden Grenzflächeneffekten und der Rheologie ab. Im klaren Kontrast zu den räumlichen Skalen determiniert aber schon eine einzelne hierarchische Ebene mit zeitmaximalem Verhalten die charakteristische Zeit des Produktes und somit dessen Stabilität.

Die Überprüfung dieses Leitgedankens begründete unmittelbar die Arbeitshypothesen der sechs Teilprojekte (vgl. Beschreibungen der einzelnen Teilvorhaben), welche die vollzogene Abwicklung der notwendigen interdisziplinären Zusammenarbeit in engmaschiger Verflechtung erforderte. Nur diese Vorgehensweise ermöglichte es, Milchproteinschäume in der Lebensmittelproduktion ganzheitlich und zugleich aus dem Blickwinkel verschiedener Disziplinen zu betrachten. Die Anordnung der Vorhaben im Cluster spiegelte den gemäß der einleitenden Bemerkungen vorhandenen Forschungsbedarf wider und zugleich die in der Hauptarbeitshypothese thematisierte Hierarchie der Skalen. Während sich **TP 1 (DFG; Arbeitsgruppen (AG) Peukert/Miller)** der Grenzflächendynamik und dem Verhalten des Schaumfilms unter besonderer Berücksichtigung der sich in der Grenzflächenadsorption auswirkenden unterschiedlichen Zeitskalen von Proteinen und Tensiden widmete, betrachtete **TP 3 (AiF; AG Kulozik/Hanke)** Schäume unterschiedlicher Zusammensetzung, ihre Erzeugung, Struktur und Prozessierung makroskopisch, wobei die Beurteilung optimaler Proteinschäume und ihre Stabilität sich an Praxisanforderungen in den Produkt- und Prozessebenen orientierte. **TP 2 (DFG; AG Willenbacher/Delgado)** fokussierte sich auf eine sorgfältige Charakterisierung rheologischer Eigenschaften und suchte nach Ansätzen zwischen verschiedenen Skalen, d.h. nach mesoskopischen Ansätzen in den Längenskalenbereichen vom Protein zur Lamelle, von der Lamelle zur Blase und von der Blase zum Modellprodukt und zum Prozess. **TP 4 (AiF; AG Hinrichs/Schieberle)** positionierte sich zwischen der Schaumstruktur und der Produktkomposition und geht der für die Produktakzeptanz sehr wichtigen Fragestellung der Aromafreisetzung aus einer schaumartigen, erstarrten Struktur nach. In enger fachlicher Nähe ließ sich **TP 5 (DFG; AG Becker)** einordnen, welches sich Wärme- und Stofftransportphänomenen innerhalb von Schäumen widmete, wobei insbesondere der Einfluss der Permeabilität bei verschiedenen Spezies auf die Stabilität von erstarrten Schäumen sowie der Aromafreisetzung Betrachtung fanden. Im Kontrast zu **TP 4** geschah dies aber auf einer sehr viel abstrakteren Ebene der Modellierung und Simulation der Diffusion bzw. des Phasentransfers, der Wärmeübertragung sowie der Dampfbildung, inkl. der da-

mit verbundenen thermomechanischen Effekte. **TP 6 (AiF; AG Delgado/Rüde)** waren als zentralem Projekt verschiedene Aufgaben zugeordnet. Hierzu zählte zunächst die Erarbeitung von Modellen und numerischen Algorithmen für nicht-erstarre, d.h. fließfähige Grenzflächen unter besonderer Berücksichtigung der strömungsinduzierten Effekte auf sporadisch und mechanisch forciert zerfallende Schäume. Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von zentralen Simulationswerkzeugen. Ferner stellte sich **TP 6** die Aufgabe, Methoden zur Modell- und Datenreduktion zu entwickeln, um die Übertragung der Ergebnisse des Clusters in die Praxis zu forcieren. Schließlich nahm dieses Teilvorhaben die Aufgabe der Organisation bzw. Koordination der Forschungstätigkeiten im Cluster wahr.

Aus der oben angegebenen Hauptarbeitshypothese leitete sich unmittelbar das Hauptziel des Clusters ab, das in der Schaffung von gesicherten physikochemischen Grundlagen und von Simulationswerkzeugen über die im Schaum relevanten hierarchischen Längen- und Zeitskalen für ein neuartiges Design von Produkten und Prozessen mit Milchproteinschäumen bestand (vgl. auch **Abb. 1**). Aus Letzterem wurden folgende Unterziele (UZ) abgeleitet:

- (UZ 1) Verbesserung des Verständnisses der materialdynamischen Vorgänge, inkl. der Grenzflächendynamik und des Verhaltens einzelner Schaumlamellen gut charakterisierten Proteinschaums.
- (UZ 2) Die umfassende makroskopische Charakterisierung des Verhaltens strukturell unterschiedlicher Proteinkomponenten an den Schaumblasengrenzflächen bei Variation von Stoff-, Produkt- und Prozessparametern.
- (UZ 3) Erarbeitung von Modellen auf den mesoskaligen Ebenen vom Protein zur Schaumlamelle, von der Lamelle zur Blase und von der Blase zum Modellprodukt und zum Prozess.
- (UZ 4) Bereitstellung von Werkzeugen zur Simulation der spatiotemporalen Verteilung von Masse, Impuls und Energie in Schäumen während charakteristischer Prozessierungsschritte auf der Grundlage von LAT-TICE-BOLTZMANN-Verfahren.
- (UZ 5) Beschreibung der Ansammlung von Aromastoffen in den Schaumblasen und deren Freisetzung beim Schaumzerfall.
- (UZ 6) Konzeption und Umsetzung von Methoden der Modell- und Datenreduktion zur Erleichterung und Beschleunigung des Transfers von Forschungsergebnissen.
- (UZ 7) Realisierung einer Anwenderplattform für alle Arbeitsgruppen des Clusters.

Die Ergebnisse in der Übersicht

Die erzielten Ergebnisse belegten auch im Detail die Gültigkeit der oben erwähnten formulierten Arbeitshypothese, dass sich das Verhalten von Milchproteinschäumen dank des hohen Standes der Simulation, der Modellbildung und des Wissensmanagements auch unter produktionstechnischen Bedingungen mit hoher Güte virtuell prognostizieren lässt. Dabei warf die Prozessierung von Proteinschäumen Fragestellungen auf, deren Komplexität sich nicht zuletzt darin begründete, dass völlig unterschiedliche Themengebiete engverschachtelt ineinander greifen. Für die Prozessierung gilt es, die materielle Konstitution sowie die Kinematik und Dynamik der Teilvorgänge zu charakterisieren. Hierzu hat das Cluster ein Messinstrumentarium zum Einsatz gebracht, welches auch im internationalen Vergleich Maßstäbe setzte. **Tab. 1** gibt Auskunft über das verwendete bzw. neu- oder weiterentwickelte Messinstrumentarium.

Tab. 1: Zum Einsatz gekommenes Messinstrumentarium

<ul style="list-style-type: none"> > Spektrometer zur Summenfrequenz-Erzeugung an Grenzflächen > Drop-and-Bubble-Shape-Tensiometer (Messungen der dynamische Oberflächenspannung in Zeitintervallen von Sekunden bis Stunden) > Dynamic-Bubble-Pressure-Analyser (Messungen der dynamischen Oberflächenspannung in Zeitintervallen von Millisekunden) > Oscillating-Drop-and-Bubble-Analyser (Messungen der dynamischen Oberflächenspannung in Zeitintervallen von Millisekunden bis Stunden) > Interfacial-Shear-Rheometer ISR-1 (misst die Scherrheologie mit dem Torsionspendulum-Prinzip) > Thin-Film-Analyser (Bildung eines mikroskopischen Schaum und Emulsionsfilms, Beobachtung des Verhaltens und Messungen einiger physicochemischen Parameter) 	<ul style="list-style-type: none"> > Rheometer (Bestimmung der dynamischen Viskosität der Proteinlösung) > Kapillarviskosimeter (Bestimmung der kinematischen Viskosität der Proteinlösung) > HPLC (Bestimmung von Molkenproteinen und Caseinen) > DSC (Untersuchung des Denaturierungsverhaltens von β-Lactoglobulin) > Zetasizer (Bestimmung von Partikelgrößen und des Zetapotentials) > SDS-PAGE (Proteinnachweis im Schaum) > LECO-System (Bestimmung des Proteingehalts) > 3D-Mikrocomputertomographie (Untersuchung der Mikrostrukturen des Schaums) > Software MAVI und VG-Studio (Blasengrößenanalyse und Zellwandstärkenbestimmung)
--	--

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> > Drop-and-Bubble-Micromanipulator (geeignet, um die direkte Interaktion zwischen Blasen und Tropfen zu untersuchen) > Ellipsometrie > Zetapotentialmessungen > Oscillating-Drop-Module > Schaumanalysator > Blasendrucktensiometer > Scherrheometer > Oszillationsrheometer > Dehnrheometer > Mikroskopie > Scanning-3D-μ-DPIV/DPTV > Dynamic-Foam-Analyzer (Bestimmung von Schaummerkmalen, wie Schaumkapazität und -stabilität) > Schaumapparatur (Bestimmung von Schaummerkmalen, wie Schaumkapazität und -stabilität) > Schaumtransportsimulator > Head-Space-Gaschromatographie (Untersuchung der Aromastofffreisetzung geschäumter Milchprodukte) > Texture-Analyzer (Bestimmung der Schaumfestigkeit) > Tropfenvolumen-Tensiometer (Bestimmung der Oberflächenspannung) > Kontaktwinkelmessgerät (Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen Schaumsäule und Proteinlösung) | <ul style="list-style-type: none"> > Spektralphotometer (Bestimmung des Trübungsgrades) > Flammenphotometer (Bestimmung von Na, K, Li und Ca) > Dumatherm (Stickstoffbestimmung nach DUMAS) > LactoScope-FTIR (Bestimmung von Fett, Protein, Lactose, Trockenmasse etc. von Milch-/Milchprodukten) > HPLC-DAD (Bestimmung von Lactose/Monosacchariden, Milchproteinen und Peptiden) > GC-FID (Bestimmung von Aromastoffen) > Eclipse-Ti-E inverted (CLSM zur Visualisierung verschiedener Probenkomponenten) > LS230 (Partikelgrößenmessung) > Physica Typ MCR301 (Rheometer zur Textur- und Strukturanalyse) > Instron 5944 (Texturprüfung) > DMA 5000 (Biegeschwinger zur Dichtebestimmung) > Cond 3210 (Bestimmung der Leitfähigkeit zur Berechnung des Gasanteils) > Atemanalyse mittels Exhaled-Odorant-Measurement (EXOM) > Untersuchung der Aromastofffreisetzung mittels PTR-MS > Kausimulation mittels Model-Mouth-Apparatur |
|---|---|

Analoge Aussagen trafen auf die Modellierungs- und Simulationswerkzeuge zu. Allen voran zu stellen war das hochparallele High-Performance-Computing (HPC) mit der auf der LATTICE-BOLTZMANN-Methode (LBM) basierten Plattform waLBerla. Dieses Tool erlaubte eine zeiteffiziente Simulation von Proteinschäumen im statischen Fall der Schaumlagerung sowie beim fluidmechanischen Transport durch Elemente der Produktionsanlage, wie etwa Rohre, Kanäle und Düsen. Mit ihm konnten aber auch Grundströmungsformen, wie etwa reine, ebene Scherung, studiert werden. Überdies fand im Rahmen des Clusters LBM Verwendung, um thermische Effekte inkl. Verdampfung sowie um die Aromafreisetzung aus einem proteinstabilisierten Schaum zu simulieren.

Zusätzlich wurden im Cluster zusätzliche Modellierungs- und Simulationsansätze erarbeitet bzw. weiterentwickelt, welche einzelne Phänomene, Mechanismen und Strukturen betrafen. Hierzu gehörten:

- Die mathematische Abbildung der Grenzflächenadsorption von Proteinen und Emulgatoren an freien Grenzflächen, inkl. der konkurrierenden Verdrängungsvorgänge.
- Ein Modell zur Voraussage der Dynamik und Stabilität von Einzelblasen bei Lagerungs- und Transportprozessen.
- Ein Modell zur eindimensionalen Behandlung des Transportprozesses von Blasenwolken monomodaler und multimodaler Größenverteilung.
- Tensorielle, multiskalige Modelle zur Voraussage des rheologischen Verhaltens blasenhaltiger Lebensmittel, hierunter auch von rheologischen Größen bei reiner Dehnung und Scherung.
- Eine Modellbeziehung zur Bestimmung der Einsatzschubspannung, bei der der Gasvolumenanteil φ , die Oberflächenspannung σ und der oberflächenbezogene mittlere Blasenradius r_{32} berücksichtigt wurden.
- Ein approximative, analytische Beziehung zur Voraussage des sporadischen Schaumzerfalls bei statischer Lagerung
- Kognitive Verfahren zur Prädiktion von (a) der Oberflächenspannung aus der Proteinkonzentration und dem pH-Wert sowie (b) der Schäumbarkeit, Schaumstabilität, Schaumkapazität und die Drainage für Lösungen mit Natriumcaseinat, β -Lactoglobulin und micellarem Casein.
- Ein neuronumerisches Werkzeug zur Modell- und Datenreduktion sowie zur effizienten Prognose, welches das Transportverhalten von Schäumen in Produktionsanlagenelementen über einen Fingerprint aus besonders charakteristischen Strömungszonen identifiziert.

Für das Gesamtergebnis des Cluster erwiesen sich folgende, erarbeitete Erkenntnisse als besonders wichtig:

- Entgegen einer aufgestellten Hypothese kommt es an der Oberfläche nicht alleine zu einer Verdrängung niedermolekularer grenzflächenaktiver Substanzen durch die Proteine. An der Oberfläche bereits adsorbierte Proteine können erneut verdrängt werden.
- Proteinschäume zeigten eine besonders hohe Stabilität in der Nähe des isoelektrischen Punktes.
- Die Gegenwart von Elektrolyten erhöhte die Oberflächenaktivität der Proteinmoleküle; somit steigen Oberflächenbedeckung und Oberflächendruck kontinuierlich an.
- Bei den technisch üblichen Proteinkonzentrationen und Prozesszeiten liegen stets Proteine an der Oberfläche vor, so dass die Diffusions- und Verdrängungsprozesse keine wesentliche Rolle spielen.
- Die aufgestellte Hypothese, dass Proteine die strömungsmechanischen Sekundärbewegungen bei der Lagerung und beim Transport inhibieren, erwies sich als valide.
- Bei der mathematisch-analytischen Betrachtung einzelner Blasen beim Transport von Schäumen stellte sich heraus, dass die Blasenstabilität in proteinhaltigen Flüssigphasen insbesondere von der Viskosität und vom Druck der Flüssigkeit, vom Fernfelddruck sowie von der Größe der Blase abhängig.
- Kam es beim Transport zu Druckimpulsen (etwa durch Ventile) bzw. erlitt die Blase eine abrupte Kompression bzw. Expansion, so existierten für einen gewissen Zeitraum Inhomogenitäten in der Oberflächenbelegung durch Proteine.
- Für spezifische lebensmittelrelevante Bereiche des Elastizitätsmoduls zeigte sich, dass mit einer Vergrößerung desselben die Kompressionszeit verlängert wird.
- Die gewonnenen Ergebnisse in Bezug auf den fluidmechanischen Transport in horizontalen Kanälen demonstrierten die Existenz einer Kolben-Pfropfenströmung (Plug Flow) und somit einer Fließgrenze gegenüber tangentialer Deformationen.
- Der Druckabfall beim Transport hing stark von den vorherrschenden Schaumparametern ab. Er verringerte sich bei einer Erhöhung der Gas-einströmungsrates.
- Eine erarbeitete Modellgleichung ermöglichte eine einheitliche Beschreibung vom Speichermodul sowie von der Fließgrenze in Abhängigkeit von Flüssigkeitsviskosität und den physikalischen Stoffeigenschaften Gasvolu-

menanteil, Grenzflächenspannung, mittlerer Blasenradius und Größenverteilung der Blasen.

- Es wurde ein enger Zusammenhang zwischen Grenzflächen- und Schaumelastizität gefunden, solange keine vermehrte Aggregatbildung auftritt.
- Die erarbeitete Labor- μ CT-Anlage des Fraunhofer-Instituts für Integrierte Schaltungen (IIS) erreichte Geschwindigkeiten von nur 14 s pro Messung. Für instabile Schaumsysteme reichte diese Zeit nicht aus. Die Synchronlichtquelle am ESRF ermöglichte indessen qualitativ hochwertige Aufnahmen in Messzeiten < 1 s. Im Phasenkontrastmodus ließen sich selbst feinste Schaumlamellen visualisieren.
- Mit dieser Messtechnik wurde eine breittragende Datenbasis zur Dynamik der zerfallenden Schaumstrukturen, zur Stabilität von Schäumen aus β -Lactoglobulin und micellarem Casein in UF-Permeat, zur Blasengrößenverteilung sowie zur pH- und Temperaturabhängigkeit erarbeitet. Sie fanden in die Modellierungs- und Simulationsansätze von **TP 6** zur virtuellen Prädiktion des Schaumverhaltens Eingang.
- Aus der Verteilung eines Erdbeeraromas in einem Milch/Milchschaumsystem wurde eine Anreicherung von Aromastoffen in der Milchphase festgestellt.
- Die Aromastofffreisetzung aus dem Schaum erfolgte zeitlich konzentrierter und intensiver als aus der ungeschäumten Matrix.
- Bei aromatisierten Proteinschäumen unterschiedlicher Gasblasengröße ergab sich eine intensivere Aromastofffreisetzung aus dem Schaum mit größeren Gasblasen.
- Triangeltests zeigten deutliche sensorische Unterschiede zwischen aromatisierten Schäumen und ungeschäumter Matrix mit verschiedenem Protein- und Fettgehalt.
- LATTICE-BOLTZMANN Methoden wiesen im Vergleich zu klassischen Simulationsverfahren auf der Grundlage von Finiten Diskretisierungen eine besonders hohe Eignung zur Berechnung der Dampf-, Gas- und Aromafreisetzung aus proteinhaltigen Lebensmittelschäumen auf.
- Die zur Datenreduktion ausgewählten Künstlichen Neuronalen Netze (KNN) bewiesen exzellente und zeiteffiziente Prognosefähigkeiten. Die Vorhersage von Oberflächenspannung, Schäumbarkeit, Schaumstabilität, Schaumkapazität, Drainage von Natriumcasein-Lösungen gelang mit relativen Fehlern im unteren Prozentbereich und mit Korrelationskoeffizienten größer als 95 %. Für β -Lactoglobulin war der Fehler größer; die Ursache hierfür wurde in potentiellen materiellen Modifikationen vermutet.
- Die KNN ermöglichten es auch, die Prozesse beim Transport eines Schaums durch Innengeometrien, wie Rohre oder Kanäle, aus Simulationsdaten vor-

auszusagen. Die Geschwindigkeitskomponente in Transportrichtung wurde mit einem maximalen mittleren quadratischen Fehler von 0,2 und einer minimalen Korrelation von 82 % vorausgesagt, die Geschwindigkeitskomponenten respektive mit 0,028 bzw. 0,07 und einer minimalen Korrelation von 95 % bzw. 75 %.

- Dies bewies die prinzipielle Umsetzbarkeit des im Cluster angestrebten Virtuellen Engineerings auf üblichen Praxisrechnern.

Zusätzlich zu diesen Ergebnissen gab es umfassende Überlegungen zu dem für die Praxis besonders wichtigen Themenkomplex adäquater Prozessfenster, die hier in der gebotenen Kürze wiedergegeben werden:

- Die Herstellung von Schäumen hing zunächst von ihrer Erzeugbarkeit ab. Für die im Cluster untersuchte Membranerzeugung wurde eine funktionelle Abhängigkeit von EULER-Zahl und Kapillardahl aufgestellt, welche den in der ersten Stufe der Erzeugung notwendigen Betriebsdruck liefert.
- Nach der Blasenenerzeugung an der Membran erwies es sich als notwendig, dass die Blasen in einem für den Betrieb adäquaten Zeitraum aufsteigen. Dies bestimmte den Produktionstakt mit. Hier zeigte sich die Abhängigkeit der Kapillardahl von der FROUDE-Zahl als entscheidend. Bei sehr kleiner FROUDE-Zahl war eine Schaumerzeugung nicht möglich.
- Die Blasengröße hing auch in entscheidender Form von der Kapillardahl ab. Dies lieferte eine Möglichkeit, die Struktur des Schaumes entscheidend zu prägen.
- Genauso löste sich die Blase in einem Zeitintervall von der Membrane ab, der von der Kapillardahl abhängt. Blieb dieses Zeitintervall unberücksichtigt, so entstanden große Hohlräume durch Blasenkoaleszenz, wodurch die Produktqualität deutlich beeinträchtigt wurde.
- Bei sehr hohem Gasvolumenanteil lieferte der prozentuelle Gasanteil keine eindeutige Aussage zur Schaumqualität. Vielmehr trat bei den transportierten Schäumen ein neues Strömungsregime (Schwallströmung) auf, das ebenfalls anstelle einer homogenen Schaumstruktur große Hohlräume zeigte. Dies führte nicht nur zu einer inakzeptablen Produktqualität, sondern zugleich auch zu in der Praxis gefürchteten Prozessinstabilitäten.
- In Hinblick auf den Einfluss eines Schiebers oder eines Ventils zeigte sich, dass ein einzelner Öffnung/Schließvorgang die Schaumstruktur nicht merklich ändert. Dies gilt insbesondere bei hohen Proteinkonzentrationen.
- Auch bei periodischen Druckpulsationen fiel bei hinreichenden Proteinkonzentrationen keine signifikante Beschädigung der Schaumstruktur auf.

All diese Aspekte haben zu der Gesamteinschätzung geführt, dass die notwendigen Randbedingungen zu einem Virtuellen Engineering von schaumhaltigen Lebensmitteln vorliegen.

Wirtschaftliche Bedeutung

Die Forschungsergebnisse lassen sich branchenübergreifend in allen Teilbereichen der Lebensmittelindustrie, insbesondere in der Milchindustrie und in der Süßwarenindustrie nutzen, darüber hinaus sind sie auch für den Maschinen- und Anlagenbau relevant. Die Lebensmittelindustrie ist traditionell stark geprägt von kleinen und mittleren Unternehmen (KMU). Im Jahr 2013 betrug der Umsatz der Branche 175,2 Mrd. € (BVE Statistikbroschüre „Ernährungsindustrie 2014“) und wurde von rund 5.920 Betrieben mit 555.300 Mitarbeitern erzielt, wobei 95 % der Betriebe kleine und mittelständische Unternehmen sind. Der deutsche Milchverarbeitungssektor beschäftigt ca. 38.000 Mitarbeiter. Mit 28,4 Mrd. € erzielte er etwa 16 % des Gesamtumsatzes der deutschen Lebensmittelindustrie. Die sogenannte Weiße Linie (Joghurt, Desserts, Quark etc.) ist mit 5,7 Mrd. € der umsatzstärkste Bereich. Das darunter angesiedelte Sortiment geschäumter Produkte ist durch starke Marken und eine hohe Anzahl von Produktneuerscheinungen gekennzeichnet. Insbesondere auf Genuss ausgerichtete Premiumprodukte werden von den Verbrauchern gut angenommen. Bei der Leserwahl zum Produkt des Jahres 2009/2010 der Fachzeitschrift Milch-Marketing belegten geschäumte Produkte im Sortimentsbereich Weiße Linie zwei 1., zwei 2. und zwei 3. Plätze von insgesamt 15 zu vergebenden Platzierungen. Da geschäumte Produkte hinsichtlich der Genussparameter Cremigkeit und Leichtigkeit hoch bewertet werden, ist mit einem steigenden Anteil solcher Systeme auch im „Low-fat“-Bereich zu rechnen.

Laut Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI) wurden in Deutschland im Jahr 2013 etwa 3,9 Mio. Tonnen Süßwaren im Wert von 12,6 Mrd. € produziert, davon wurden Waren im Wert von ca. 6,2 Mrd. € exportiert. Sie liegt bezogen auf den Umsatz auf Platz 3 innerhalb der Lebensmittelindustrie. Dieses Ergebnis wurde von ca. 50.000 Beschäftigten erzielt. Dabei ist die Süßwarenbranche in Deutschland von wenigen großen und vielen kleinen und mittleren Betrieben geprägt. Eine bedeutende Rolle spielen hierbei sowohl mengen- als auch wertmäßig die Produktion von Speiseeis (362,0 t), gefüllten Schokoladenerzeugnissen (304,4 t), Pralinen (135,2 t) und Zuckerwaren (536,9 t). In diesen Kategorien finden sich zahlreiche schaumbasierte Produkte, wie Marshmallows, Schaumwaffeln, Schaumküsse, mit Mousse gefüllte Pralinen etc.

Von den Ergebnissen profitieren insbesondere die Hersteller geschäumter Produkte und ihre Zulieferer (z. B. Hersteller von techno-funktionellen Proteinprodukten und Zusatzstoffen). Des Weiteren sind die Ergebnisse auch für den Maschinen- und Anlagenbau sowie für Membranhersteller von Interesse. Aufgrund des grundlegenden Charakters wesentlicher Erkenntnisse ist zudem auch eine Ausstrahlung auf andere Proteinsysteme, wie z. B. Eiprodukte, zu erwarten. Insgesamt werden auf Basis der arbeitenden Erkenntnisse Funktionalitätseigenschaften geschäumter Produkte auch für KMU einstellbar.

Als weitere, wichtige Spin-Offs für KMU werden der Bereich der Prozessbeobachtung und -führung angesehen. So etablieren sich gegenwärtig im Markt neuartige Entwicklungen auf dem Gebiet der Qualitätssicherung schaumartiger Lebensmittel, welche letztendlich in modernen Diagnosesystemen etwa für das Grenzflächenspannungsverhalten oder die Rheologie resultieren. Die in dieser Sparte in weitem Rahmen mittelständisch aufgestellte Wirtschaft ist diesbezüglich auf Innovationsimpulse angewiesen, wie sie im Ergebnis des Clusters entstanden sind.

Literatur

- [1] Campbell, G. M. & Mougeot, E.: Creation and characterisation of aerated food products. Trends Food Sci. & Techn. 10, 283-296 (1999).

Aims and Results of the Cluster Project

Background, motivation and initial situation

In the production of foodstuff numerous systems occur, which contain a gas in dispersed form. Often the inclusion of the gas proves desirable. Due to this, the properties can be influenced for example in such a way that the product adopts a lower density, a pleasant sensory impression or even up to a certain extent enhanced nutritional benefits are caused. These product properties are associated by the present consumers with the attribute 'light', which at the same time results in a high level of customer acceptance. A very high appreciation of food with dispersed gas is also historically demonstrated by the following quote from the literature [1]: „Historically, aerated foods represent the height of the culinary art: soufflés, mousses, raised bread, Champagne wine and Cappuccino are considered exemplars and the best testimony to the chef's skill and the host's regard for his guests.“

At the starting point of the cluster, the systematic exploitation - national, but also international - of the obviously special benefits for foods with dispersed gas was wholly inadequate, but sparse research effort scattered about the research community. The present cluster initiative was primarily motivated by the arising problem, to improve the understanding of the essential phenomena and to facilitate the economy to exhaust product and process-technological as well as economic potentials by new impulses from closely interconnected basic and application-oriented research.

For the assessment of products containing foam and their processing to be taken in the cluster it proved decisive, that foams behave inherently unstable. From this, questions resulted immediately regarding material and procedural constraints, as well as regarding the range of existence of foam. This aspect provided an important motivation germ of the cluster initiative not only because of its high scientific importance, but also there was considerable practical interest, to predict the stability of foams, as well as to influence it. This was simply necessary because some foams were expected to show a stable behavior for a few minutes (e.g. whipped cream) and other foams (such as ready-to-eat desserts) for several weeks or months.

The immediately following motivational moments for an intensive scientific and technical exploration of gas dispersions and foaming in the food production were however not isolated. Rather, the present cluster initiative received a basic extra motivation from the large advances in modeling and simulation in the last decades. A virtual product and process design by means of computer simulation appeared to be possible for the first time. In the literature, there were only scattered works dealing with the modeling and simulation of food foams. The reasons are located not only in the biotechnological origin as well

as the resulting material complexity of the materials used, but also the overlapping spatio-temporal, i.e. temporal and spatial, effects in the transport of mass, momentum and energy in the production facilities, the high instability as well as the closely related stochastic and multi-scale nature of the systems to be studied play a crucial role.

The starting position of the cluster could be summarized as follows: there existed an urgent need (i) to promote the material dynamic mechanism elucidation, (ii) to develop improved and novel mesoscale modeling approaches for simulating the various phenomena associated with the creation and processing of foams as well as with corresponding mechanisms and structures and, (iii) to provide simulative tools for an improved product and process design. Only a holistic approach as aspired by the present cluster in close interdisciplinary collaboration creates a scientific technical and economically exploitable added value.

To avoid an inadequate large spectrum when gaining knowledge or treating application-oriented questions, this cluster initiative focused on (i) materially well characterized protein foams, (ii) a few examples of fluid interfaces stabilized but not-solidified ("not-frozen") by protein fractions of high purity, (iii) further surfaces stabilized or "frozen" (in the sense of a stabilization over the interest for food period of several weeks or months) by means of different hydrocolloids, fats and particles, (iv) affecting the release of flavor components from foam food compared to not foamed, (v) on the foam production by blowing through porous media and gas diffusion, and (vi) on the LATTICE-BOLTZMANN method (LBV) as the numerical simulation method of first choice.

To simplify the transfer of simulation results into the practice of SMEs, this initiative performed a consistent model and data reduction. This should allow carrying out own calculations on commercial PCs. The investigated model products showed a close proximity to the production of milk and milk products and, thus, to one of the largest food sectors that consisted mostly of SMEs.

Working hypothesis, organization and objectives of the cluster

The main working hypothesis of the present cluster initiative was at the same time its guiding principle: *A valid forecast of the behavior of milk protein foams can be implemented with the high level of simulation, modeling, and knowledge management even under production conditions. However experimentally, this requires a systematic validation and a marked increase in the existing knowledge base of the relevant physico-chemical mechanisms of formation, decay, destruction, stabilization and transport of protein foam on hierarchical levels of length and time scales.*

According to the hypothesis, the processes at the different hierarchical levels formed a closed sphere of influence in two directions of increasing and decreasing magnitude. It could be postulated that the spatial hierarchy ranges from proteins, aggregates, and particles to the foam lamellae, the primary and secondary foam up to the products and processes (see **fig. 1**). Moreover, the time scales of the transport of matter, energy and momentum in the milk protein foam showed a strong link with the spatial dimensions, but depended at the same time fundamentally on material constitution, the resulting interfacial effects and the rheology. In clear contrast to the spatial scales, even a single hierarchical level determines with maximum time behavior the characteristic time of the product and thus its stability.

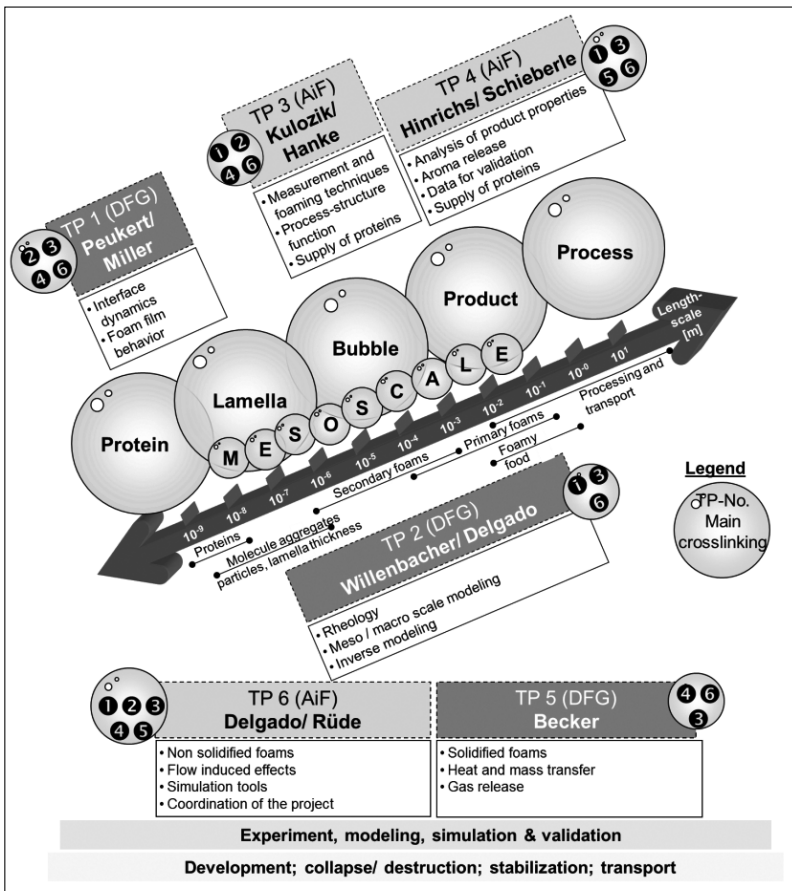


Fig. 1: Structure and crosslinks in the cluster project.

The review of this guiding principle established immediately the working hypotheses (as described in the attached project summaries) of the six sub-projects, which required in consequence interdisciplinary cooperation in close integration. Only this approach enabled to focus in a holistic and interdisciplinary manner on milk protein foams in food production. The organization of the projects in the cluster reflects in accordance with the introductory remarks the acute existing research needs and the hierarchy of the scales dealt with in the main working hypothesis. The **sub-project (TP) 1 (DFG; Working groups (AG) Peukert/Miller)** deals with the interface dynamics and the behavior of the foam film under special consideration of the different time scales of protein and surfactant adsorption at the interface, **TP 3 (AiF; AG Kulozik/Hanke)** looked at foams of different composition, their production, structure and macroscopic processing assessing the optimal protein foams and their stability taking into account practical requirements on the product and process level. **TP 2 (DFG; AG Willenbacher/Delgado)** focused on the detailed characterization of rheological properties and was searching for approaches between the different scales, i.e. mesoscopic approaches, at the length scale ranges from proteins to lamellae, from lamellae to bubbles, and from bubbles to model products and processes. **TP 4 (AiF; AG Hinrichs/Schieberle)** was located between the foam structure and the product composition and investigated aroma release from foam-like, solid structures as an important question for consumer acceptance. In close scientific connection **TP 5 (DFG; AG Becker)** is located, which deals with heat and mass transport phenomena in the foams taking into account especially the influence of permeability for different species on the stability of solid foams as well as the aroma release. In contrast to **TP 4** this happened on a much more abstract level of modeling and simulation of diffusion and phase transfer, respectively, heat transfer and evaporation incl. the related thermomechanical effects. As central project **TP 6 (AiF; AG Delgado/Rüde)** was dedicated to different tasks. Among others these included the elaboration of models and numerical algorithms for non-solid foams, i.e. interfaces capable of flowing, especially taking into account the flow induced effects of sporadic and mechanically induced decaying foams. A further task was to provide central simulation tools. Furthermore, **TP 6** developed methods for model and data reduction in order to insure the transfer of the results of the cluster to practical applications. Finally, this sub-project took over the task of organization of the research activities in the cluster.

From the above mentioned main working hypothesis the main objective of the cluster was derived directly: establishment of secured physico-chemical fundamentals and simulation tools regarding the relevant hierarchical length and time scales in foams for a novel design of products and processes with milk protein foams (see **fig. 1**). Immediately following sub-objectives (UZ) could be derived from the latter:

- (UZ 1) Improving the understanding of material dynamic processes including interface dynamics and of the behavior of individual foam lamellae in well characterized protein foam.
- (UZ 2) The comprehensive macroscopic characterization of the behavior of protein components differing in their structure at the bubble interfaces with variation of material, product and process parameters.
- (UZ 3) Development of models on the mesoscale level ranging from proteins to foam lamellae, from lamellae to the bubble, and from the bubble to model product and process.
- (UZ 4) Provision of tools for the simulation of the spatio-temporal distribution of mass, momentum and energy in foams during characteristic processing steps on the basis of the LATTICE-BOLTZMANN method.
- (UZ 5) Description of accumulation of flavoring substances in the bubbles and their release in the foam collapse.
- (UZ 6) Design and implementation of methods for model and data reduction to facilitate and accelerate the transfer of research results.
- (UZ 7) Realization of user platform for all working groups of the cluster.

Brief overview of the results

The results obtained confirmed the validity of the above formulated working hypothesis in detail, namely that the behavior of milk protein foams can be virtually predicted with high quality even under technical conditions. This is a consequence of the high level available on the fields of modeling, simulation, and knowledge management. In this context processing of protein foaming posed questions that were, last but not least, generated by the complexity of interlinking completely different subject areas. In principle it was required to characterize the material constitution as well as the kinematics and dynamics of each sub-process. For this purpose this cluster established a measuring instrumentation, which set new standards even in international comparison. **Table 1** provides information on the used, new or further developed measuring instruments.

Tab. 1: Applied Measurement devices

<ul style="list-style-type: none"> > Spectrometer for sum frequency generation at interfaces > Drop and Bubble Shape Tensiometer > Dynamic Bubble Pressure Analyzer > Oscillating Drop and Bubble Analyzer > Interfacial Shear Rheometer ISR-1 > Thin Film Analyzer > Drop and Bubble Micromanipulator > Ellipsometry > Zetapotential measurement > Oscillating Drop Module > Foam analyzer > Bubble pressure tensiometer > Shear rheometer > Oscillation rheometer > Elongation rheometer > Microscopy > Scanning-3D-μ-DPIV/DPTV > Dynamic Foam Analyzer > Foam apparatus > Foam transport simulator > Head Space-Gas chromatography > Texture Analyzer > Drop volume-tensiometer > Contact angle measurement 	<ul style="list-style-type: none"> > Rheometer > Capillary viscosimeter > HPLC > DSC > Zetasizer > SDS-PAGE > LECO-System > 3D Micro-computer-tomography > Software MAVI and VG-Studio > Spectral photometer > Flame photometer > Dumatherm > LactoScope FTIR > HPLC-DAD > GC-FID > Eclipse Ti-E inverted > LS230 > Physica Typ MCR301 > Instron 5944 > DMA 5000 > Cond 3210 > Breath analysis by Exhaled Odorant Measurement (EXOM) > Investigation of aroma release by PTR-MS > Chewing simulation by Model-Mouth-Apparatus
---	---

Analog statements applied to the modeling and simulation tools. First of all the platform based on the LATTICE-BOLTZMANN method (LBM) waLBerla must be mentioned. It enabled massive parallel High-Performance Computing (HPC) and, consequently, a time-efficient simulation of protein foams in the static case of foam storage as well as of the fluid mechanical processes occurring during the transport in production plant elements such as pipes, channels and nozzles. But, in addition, basic flow form like as pure, two-dimensional shear could be studied with him. Moreover, LBM was used in this cluster project and dealt successfully with simulating thermal effects including evaporation and aroma release in protein stabilized foams.

In addition, this research cluster developed additional modeling and simulation approaches for treating involved individual phenomena, mechanisms and structures. This included:

- A mathematical relationship of interfacial adsorption of proteins and emulsifiers to free interfaces including competitive displacement.
- A model for predicting the dynamics and stability of single bubbles during storage and transport processes.
- A model for one-dimensional treatment of the transport process of bubble clouds with mono-modal and multimodal size distribution.
- Tensorial, multi-scale models for predicting the rheological behavior of bubble-containing foods, amongst other rheological quantities for pure extensional and shear flow.
- A model relationship to determine the yield shear stress at which the gas volume fraction ϕ , the surface tension σ and the surface-related average bubble radius r_{32} were taken into account.
- An approximate, analytical relationship for predicting the sporadic foam decay at static storage.
- Cognitive methods for the prediction of (a) the surface tension of protein concentration and pH and (b) foambility, foam stability, foam capacity and drainage for solutions with sodium caseinate, β -lactoglobuline and micellar casein.
- A neuronumerical tool for modeling and data reduction, as well as for an efficient prediction, which identifies the transport behavior of foaming in production systems elements by means of a fingerprint gained from particular characteristic flow zones.

For the overall result of the cluster the following findings proved essentially important:

- In clear contrast to an established hypothesis on the surface there was not only a displacement of low-molecular surfactants by the proteins. Proteins already adsorbed on the surface could be displaced once again.
- Protein foams showed a particularly high stability in the vicinity of the isoelectric point.
- The presence of electrolytes enhanced the surface activity of protein molecules. Thus, surface covering and surface pressure increased continuously.
- For technically relevant protein concentrations, a high amount of proteins were always allocated on the surface. Therefore, when considering the process times in production, neither diffusion nor re-displacement processes would play a significant role.
- The formulated hypothesis that proteins might inhibit secondary flows during storage and transportation proved valid.
- When treating the transport of foams by mathematical-analytical approaches on the length scale of individual bubbles, it was found, that the stabilization of bubbles by proteins depended particularly on the viscosity and the pressure of the liquid phase, the far field pressure and the size of the bubble.
- When pressure pulses occurred during the transport (as induced by valves) and, therefore, the bubbles experienced a sudden compression or expansion, inhomogeneities in the allocation of the protein at the surface appeared for a certain period of time.
- For specific food-related cases, the storage module exhibited an enhancement with increasing compression time.
- The results obtained with respect to the fluid mechanical transport in horizontal channels demonstrated the existence of a piston flow (plug flow) and, thus, a shear yield stress.
- The pressure drop during transport depended strongly on the prevailing parameters of foam. A prominent finding was that it increased with increasing rate of the gas flow rate.
- An elaborated model equation enabled a consistent description of the influence of the fluid viscosity and the physical material properties, the gas volume fraction, the surface tension, the medium-sized bubble radius and size distribution of bubbles on the yield stress and the storage modulus.
- It was found a significant correlation between the interface tension and the foam elasticity, but only as long as no strong aggregate formation took place.

- The laboratory μ CT-system as developed by the research group of Fraunhofer-Institute for Integrated Circuits (IIS) achieved a minimum measuring cycle of 14 seconds per measurement. However, this time was not sufficient for unstable foam systems. But fortunately, the synchrotron light source available at the ESRF allowed high quality recordings for measuring times < 1 s. Furthermore, even the finest foam lamella could be visualized when the synchrotron was operated in the phase contrast mode.
- The corresponding measured data represented a suitable data base for (i) the kinetics and dynamics of the decaying foam structures, (ii) the stability of foams stabilized by β -lactoglobulin and micellar casein in UF permeate, (iii) the bubble size distribution as well as (iv) the pH and temperature dependence. This information was incorporated into the modeling and simulation approaches elaborated in TP 6 for predicting virtually the behavior of the foam.
- The observed distribution of strawberry flavor in a milk/foam system indicated an enrichment of flavoring substances in the liquid phase.
- The release of aroma ingredients from the foam occurred temporally concentrated and more intense than in the non-foamed matrix.
- Flavored protein foams with different gas bubble size exhibited a more intense release of aroma from the foam with the larger gas bubbles.
- Triangle tests showed significant sensory differences between flavored foams and the non-foamed matrix of different protein and fat content.
- LATTICE-BOLTZMANN methods have had a high aptitude for the calculation of steam, gas and aroma release from protein enriched food foams when compared to traditional simulation methods based on finite schemes.
- Artificial neural networks (KNN) as the preferred method for data reduction proved excellent and time-efficient prediction skills. Their predicted surface tension, foambility, foam stability, foam capacity and drainage of casein sodium solutions with relative errors a few percentages and correlation coefficients greater than 95%. For β -lactoglobulin the error increased. It is believed that the potential reasons for this are material modifications in the solutions of β -lactoglobulin.
- Training KNN with simulation data enabled predicting the processes related to transporting foams in inner geometries such as pipes or channels. The velocity component in the direction of transport was predicted with a maximum mean square error of 0.2 and a minimum correlation of 82%, the other velocity components with 0.028 i.e. 0.07 as well as 95% and 75%, respectively.
- This documented the principal feasibility of running virtual engineering tools on computers commonly used in practice as aimed to in the cluster.

In addition to these results, there were comprehensive considerations onto adequate process windows that are of essential importance in practice. For convenience, these considerations are reproduced briefly here:

- The production of foam food depended basically on the ability to generate them. When generating foams by using membranes as investigated in the cluster, a functional dependency of the dimensionless EULER number Eu from the capillary number Ca was found that enables determining the operating pressure required in the first step of the production
- After the production of a series of single bubbles on the membrane it proved necessary that the bubbles rose up in a certain period of time in accordance with the production cycle time. Here, the dependency of capillary number on the FROUDE number was crucial. For small values of FROUDE number, a production of foam seemed impossible from the point of view of production.
- The capillary number determined basically the size of bubbles. This provided a suitable way to design a particular foam structure.
- Furthermore, the capillary number influenced the time interval required for bubble releasing from the membrane. If this interval remained unconsidered, large voids caused by coalescence of bubbles occurred that, in turn, had a strong impact on the quality of the product.
- At very high gas volume fraction, the percentage of gas did not deliver a clear statement about the foam quality. Rather, a new flow regime (slug flow) appeared in transported foams that led to large voids rather than to a homogeneous foam structure. This caused not only an unacceptable product quality but also the potential incidence of process instabilities during production.
- Regarding the influence of dynamic elements such as a valve, it was demonstrated that a single opening/closing operation did not perceptibly change the foam structure. This statement applied especially at high protein concentrations.
- Even for periodic pressure pulsations no significant damage of the foam structure became observable at sufficient high concentrations of protein.

Totalizing all these aspects led to the overall estimation, that all necessary technical requirements for a virtual engineering of foam-containing foods were fulfilled.

Economic significance

The research results can be used primarily for the economic sector food industry, in particular for the dairy and confectionery industry, but also for mechanical engineering. Food industry is traditionally strongly characterized by small and medium-sized businesses (KMU). In the year 2013 the volume of sale of the sector was 175.2 bn € (BVE Statistikbroschüre "Ernährungsindustrie 2014") which had been achieved by 5,920 businesses with 555,300 employees, whereas 95 % of the

companies are small and medium-sized businesses. The German milk sector has approx. 38,000 employees. With 28.5 bn€ it achieves roughly 16% of the total volume of sale of the German food industry. The so-called „White Line“ (yoghurt, desserts, curd cheese etc.) with 5.7 bn€ is the strongest segment regarding sales. The respective assortment of foamed products characterizes itself by strong brands and a high number of new products. In particular premium products focused on enjoyment are well accepted by the customer. In the reader's choice for the product of the year 2009/2010 of the Journal „Milch-Marketing“ foamed products of the „White Line“ achieved two 1st, two 2nd and two 3rd places of altogether 15 awarded places. As foamed products are highly rated according to their enjoyment parameters creaminess and lightness, an increasing part of those products has to be expected also in the sector of „low fat“.

According to the Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI) approx. 3.9 Mio. tonnes of confectionery products with a total value of 12.6 bn€ had been produced in 2013 in the Federal Republic of Germany. Goods of a total value of 6.2 bn€ had been exported from these products. This branch ranks at 3 within the food industry with regard to its volume of sale. This result was achieved by approx. 50,000 employees. At the same time the confectionery industry in Germany is characterized by only a few large and many small and medium-sized companies. In this connection the production of ice cream (362.0 t), filled chocolates (304.4 t), pralines (135.2 t), and confectionery products (536.9 t) play a decisive role regarding quantities as well as quality. In these categories numerous foam based products such as Marshmallows, foam waffles, „Schaumküsse“, pralines filled with mousse and so on are to be found.

Especially producers of foamed products and their suppliers (e.g. producers of techno-functional protein products and food additives) benefit from these results. Furthermore these results are also of interest for the economic sector mechanical engineering. Because of the basic character of this essential knowledge an expansion to other protein systems, e.g. egg products can be expected. In total functionally attributes of foamed products can be adjusted also for SME based on the knowledge achieved.

The field of process observation and process control can be considered as further important Spin-Offs for SME. At the moment new developments on the field of quality assurance of foam products are established at the market. These developments finally result in modern diagnostic systems as for example for the behavior of interfacial tension or for the rheology. Economy which is mainly based on medium companies in this field relies on those innovations as being set up in this cluster.

Literatur

- [1] Campbell, G. M. & Mougeot, E.: Creation and characterisation of aerated food products. Trends Food Sci. & Techn. 10, 283-296 (1999).

Publikationen aus dem Clusterprojekt (Auswahl)*

- [1] Anderl, D., Bauer, M., Rauh, C., Rüde, U. & Delgado, A.: Numerical Simulation of Adsorption and Bubble Interaction in Protein Foams with the Lattice Boltzmann Method. *Food Funct.* 5 (4), 755-763 (2014).
- [2] Anderl, D., Bogner, S., Rauh, C., Rüde, U. & Delgado, A.: Free surface Lattice Boltzmann with enhanced bubble model. *Comp. & Math. Appl.* 67, 331-339 (2014).
- [3] Bogner, S., Donath, S., Feichtinger C. & Rüde, U.: Three-phase flow simulation with the LATTICE-BOLTZMANN-Method. (Posterabstract) Tagungsband FEI-Jahrestagung 2011, 116-118 (2011).
- [4] Braunschweig, B., Mukherjee, P., Kutz, R.B., Rumpel, A., Engelhardt, K., Peukert, W., Dlott D.D. & Wieckowski, A.: Spectroscopy of Electrified Interfaces with Broadband Sum Frequency Generation: From Electrocatalysis to Protein Foams. In: *Vibrational Spectroscopy at Electrified Interfaces* (Wieckowski, A., Korzeniewski, C. & Braunschweig, B., eds.), John Wiley & Sons, 120-150 (2013).
- [5] Dan, A., Gochev, G., Kotsmar, C., Ferri, J.K., Javadi, A., Karbaschi, M., Krägel, J., Wüstneck, R. & Miller, R.: Simultaneous vs. Sequential Adsorption of β -Casein/SDS Mixtures. Comparison of Water/Air and Water/Hexane Interfaces. In: *Proteins at Interfaces III* (Horbett, T., Brash, J. & Norde, W., eds.), ACS Symp. Ser. 153-178 (2012).
- [6] Dan, A., Kotsmar, C., Ferri, J.K., Javadi, A., Karbaschi, M., Krägel, J., Wüstneck, R. & Miller, R.: Mixed Protein-Surfactant Adsorption Layers Formed in a Sequential and Simultaneous Way at the Water/Air and Water/Oil Interfaces. *Soft Matt.* **8**, 6057-6065 (2012).
- [7] Dan, A., Wüstneck, R., Krägel, J., Aksenenko, E.V., Fainerman, V.B. & Miller, R.: Interfacial Adsorption and Rheological Behavior of β -Casein at the Water/Hexane Interface at Different pH. *Food Hydrocoll.* 34, 193-201 (2014).
- [8] Dan, A., Wüstneck, R., Krägel, J., Aksenenko, E.V., Fainerman, V.B. & Miller, R.: Adsorption and Dilational Rheology of Mixed β -Casein/DoTAB Layers Formed by Sequential and Simultaneous Adsorption at the Water/Hexane Interface. *Langmuir* 29, 2233-2241 (2013).
- [9] Dombrowski, J. & Kulozik, U.: Einfluss des pH-Werts auf die Struktur von mizellarem Kasein und dessen schaumstabilisierende Eigenschaften. *Jahresbericht Milchwiss. Forsch. ZIEL*, 56 (im Druck).
- [10] Dombrowski, J. & Kulozik, U.: Einfluss des pH-Werts und des Ionenmilieus auf die Grenzflächenaktivität und die Schäumungseigenschaften von β -Lac-

- toglobulin. Jahresbericht Milchwiss. Forsch. ZIEL, ISBN 978-3-939182-52-8, 55, 88-90 (2013).
- [11] Dombrowski, J. & Kulozik, U.: Einfluss von Proteinkonzentration und pH-Wert auf das Schäumungsverhalten von β -Lactoglobulin. Jahresbericht Milchwiss. Forsch. ZIEL, ISBN 978-939182-43-6, 54, 123-126 (2012).
- [12] Dombrowski, J. & Kulozik, U.: Innovative membrane based food aeration: foam structures as influenced by preparation process. Proc. 3rd Intern. Conf. Biofoams, 199-205 (2011).
- [13] Dombrowski, J., Eggert, A. & Kulozik, U.: From microscale to macroscale: understanding the role of single proteins in complex food systems. Proc. 4th Intern. Conf. Biofoams, 218-220 (2013).
- [14] Eggert, A. & Kowalli, C.: Zum Anbeißen. *Inspect* 3, 60-61 (2013).
- [15] Eggert, A., Müller, M., Nachtrab, F., Dombrowski, J., Rack, A. & Zabler, S.: High-speed in-situ tomography of liquid protein foams. *Intern. J. Mat. Res.* 105, doi: 10.3139/146.111057 (2014).
- [16] Eggert, A., Nachtrab, F. & Salamon, M.: Characterization of food foams using fast laboratory micro CT. *Proc. Cell. Mat. (Cellmat)*, G 46 (2012).
- [17] Engelhardt K.: Proteinadsorption an der Wasser-Luft-Grenzfläche: Einfluss der molekularen Struktur auf die Schaumstabilität. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (2014).
- [18] Engelhardt, K., Lexis, M., Gochev, G., Konnerth, C., Miller, R., Willenbacher, N., Peukert, W. & Braunschweig, B.: pH Effects on the Molecular Structure of β -Lactoglobulin Modified Air-Water Interfaces and Its Impact on Foam Rheology. *Langmuir* 29 (37), 11646-11655 (2013).
- [19] Engelhardt, K., Peukert, W. & Braunschweig, B.: Vibrational sum-frequency generation at protein modified air-water interfaces: Effects of molecular structure and surface charging. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 19, 207-215 (2014).
- [20] Engelhardt, K., Rumpel, A., Walter, J., Dombrowski, J., Kulozik, U., Braunschweig, B. & Peukert, W.: Protein Adsorption at the Electrified Air-Water Interface: Implications on Foam Stability. *Langmuir* 28 (20), 7780-7787 (2012).
- [21] Engelhardt, K., Weichsel, U., Kraft, E., Segets, D., Peukert, W. & Braunschweig, B.: Mixed Layers of β -Lactoglobulin and SDS at Air-Water Interfaces with Tunable Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* 118, 4098-4105 (2014).
- [22] Gochev, G., Retzlaff, I., Aksenenko, E.V., Fainerman, V.B. & Miller, R.: Adsorption isotherm and equation of state for β -Lactoglobulin layers at the air/water surface. *Coll. Surf. A* 422, 33-38 (2013).

- [23] Gochev, G., Retzlaff, I., Exerowa, D. & Miller, R.: Electrostatic Stabilization of Foam Films from β -Lactoglobulin Solutions. *Coll. Surf. A* (in press), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.037>.
- [24] Godenschwager, C., Schornbaum, F., Bauer, M., Köstler, H. & Rüde, U.: A Framework for Hybrid Parallel Flow Simulations with a Trillion Cells in Complex Geometries. *Proc. SC13 Intern. Conf. High Perform. Comp., Network., Stor. Anal.*, 35/1-35/12 (2013).
- [25] Lexis, M. & Willenbacher, N.: Einfluss der Flüssigkeitsviskosität auf das rheologische Verhalten von Schäumen. *Chem. Ing. Tech.* 85 (8), 1-8 (2013).
- [26] Mack, S., Hussein, M. A. & Becker, T.: Examination of thermo-physical and material property interactions in cereal foams by means of Boltzmann modeling techniques. *Microfluid. Nanofluid.* 15 (3), 387-395 (2013).
- [27] Mack, S., Hussein, M. A. & Becker, T.: On the Theoretical Time-Scale Estimation of Physical and Chemical Kinetics Whilst Wheat Dough Processing. *Food Biophys.* 8 (1), 69-79 (2013).
- [28] Mack, S., Hussein, M. A. & Becker, T.: Tracking the thermal induced vapor transport across foam microstructure by means of micro-sensing technology. *J. Food Engin.* 116 (2), 344-351 (2013).
- [29] Nachtrab, F., Dietrich, A., Salamon M., Uhlmann, N. & Hanke, R.: Charakterisierung von Lebensmittelschäumen mittels Computertomographie. (Posterabstract) Tagungsband FEI-Jahrestagung 2011, 129-130 (2011).
- [30] Ulaganathan, V., Krzan, M., Lotfi, M., Dukhin, S.S., Kovalchuk, V.I., Javadi, A., Gunes, D.Z., Gehin-Delval, C., Malysa, K. & Miller, R.: Influence of β -lactoglobulin and its surfactant mixtures on velocity of the rising bubbles. *Coll. Surf. A* (in press), DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.041.
- [31] Wolf, A., Masood, R., Rauh, C. & Delgado, A.: Bubble dynamics: Long-time behavior and interaction in viscous liquids. *Spec. Iss. 85th Ann. Meet. Intern. Ass. Appl. Math. Mech. (GAMM), Erlangen 2014. Proc. Appl. Math. Mech. (PAMM), WILEY-VCH, Vol. 14; DOI: 10.1002/pamm.2014. (2014).*
- [32] Won, J.Y., Krägel, J., Gochev, G., Ulaganathan, V., Javadi, A., Makievski, A.V. & Miller, R.: Bubble-bubble interaction in aqueous β -Lactoglobulin solutions. *Food Hydrocoll.* 34, 10-14 (2014).
- [33] Wüstneck, R., Fainerman, V.B., Aksenenko, E.V., Kotsmar, C., Pradines, V., Krägel, J. & Miller, R.: Surface dilatational behavior of β -casein at the solution/air interface at different pH values. *Coll. Surf. A* 404, 17-24 (2012).

- [34] Zabler, S., Fella, C., Dietrich, A., Nachtrab, F., Salamon, M., Voland, V., Ebensperger, T., Oeckl, S., Hanke, R. & Uhlmann, N.: High-resolution and high-speed CT in industry and research. Proc. SPIE, 8506, doi: 10.1117/12.964588 (2012).
- [35] Zoheidi, L., Wolf, A., Gladbach, K., Rauh, C. & Delgado, A.: Proteinschäume: Erste experimentelle und theoretische Untersuchungen. In: Proc. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik GALA, Rostock 2012, ISBN 978-3-9805613-8-9, ISSN 2194-2447 (2012).

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148 · 53175 Bonn
Telefon: +49 228 3079699-0
Telefax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Weiterführende Informationen:
www.fei-bonn.de

Copyright ©2014
Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn

ISBN 978-3-925032-53-0

