

Mikropartikulierung von Molkenproteinen mittels Heißextrusion

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL), Abt. Technologie, Freising Prof. Dr. Ulrich Kulozik/Dipl.-Ing. Magdalena Wolz
Industriegruppen:	VDMA - Fachverband Nahrungsmittelmaschinen und Verpackungsmaschinen e. V., Frankfurt a.M. Vereinigung zur Förderung der Milchwissenschaftlichen Forschung an der TUM e.V., Freising
	Projektkoordinator: Maren Molitor Tate & Lyle Food Systems GmbH, Lübeck
Laufzeit:	2013 – 2015
Zuwendungssumme:	€ 249.650,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Molkenproteine werden auf Grund ihrer hervorragenden technologischen und ernährungsphysiologischen Funktionalität zur Verbesserung der Produktqualität eingesetzt. Molkenproteine stellen etwa 20 % des gesamten Milchproteins dar, sie verbleiben bei der Käseherstellung in der Molke und fallen dadurch in großen Mengen (ca. 120.000 t im Jahr 2009) an.

Durch eine Funktionalisierung der Molkenproteine sind besondere lebensmitteltechnologische Anwendungen möglich. Eine geeignete Möglichkeit dafür ist die Mikropartikulierung, d.h. die Partikelbildung durch Aggregation der Proteine. Außer in Milchprodukten finden mikropartikulierte Molkenproteine bereits einen breiten Einsatz auch in der Fleisch-, Fisch-, Süß- und Backwarenindustrie sowie in der pharmazeutischen Industrie. Ein wirtschaftlicher Nutzen ergibt sich beispielsweise durch eine Reduzierung des Fettgehaltes, eine Verbesserung der sensorischen Qualität sowie eine Erhöhung der Produktausbeute.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der mikropartikulierten Molkenproteine, wie Partikelgröße, Denaturierungsgrad und Struktur der Aggregate, werden hauptsächlich durch die thermische Behandlung und die Schereinwirkung bestimmt. Diese bestimmen das Verhalten der Pro-

teinaggregate im Endprodukt. Die Forschungsstelle untersucht seit Jahren die Funktionalisierung von Proteinen, insbesondere von Molkenproteinen. Hierbei werden verfahrenstechnische Prozesse, wie z.B. eine thermisch-mechanische Behandlung, eingesetzt, die bisher meist im Schabewärmetauscher erfolgte. Dieses Verfahren ist eine geeignete Möglichkeit, Molkenproteine zu partikulieren. Allerdings sind damit nur niedrige Trockenmasse- und Proteingehalte (max. 10 – 20 %) bei gleichzeitig hohem Verhältnis von Lactose zu Protein möglich, wenn eine hohe Ausbeute (d.h. ein hoher Denaturierungsgrad) erzielt werden soll. Dadurch müssen große Massenströme erhitzt und relativ lange Erhitzungszeiten angewendet werden. Dies schlägt sich in einem hohen Energieverbrauch nieder. Außerdem sind die realisierbaren Prozessbedingungen, wie Scherbeanspruchung und Prozesstemperatur, begrenzt und die Standzeiten aufgrund unbefriedigend beherrschter Produktansatzbildung eher gering. Die thermisch-mechanische Behandlung kann außerdem durch einen sequentiellen Prozess realisiert werden, bei welchem das Produkt zunächst erhitzt und anschließend z.B. mittels HD-Homogenisator geschert wird; auch bei diesem Verfahren sind die möglichen Proteinkonzentrationen noch geringer. Genau diese Vorteile vereint jedoch die Extrusion. Deshalb war es Ziel des Forschungsvorhabens, Molkenproteinpartikel mit unterschiedlicher Aggregatgröße und Eigen-

schaften bei hohen Protein- und Trockenmassegehalten und gleichzeitig hoher Produktausbeute mittels Heißextrusion als neuem effizienteren Verfahren für die Mikropartikulierung herzustellen.

Forschungsergebnis:

Die thermische Denaturierung ist der grundlegende Prozess für die Mikropartikulierung der Molkenproteine. Die Kinetik dieser Reaktion war allerdings bisher nur für niedrige Proteingehalte bekannt. Hierfür wurden Molkenproteinlösungen erhitzt und deren Denaturierungsgrad nach unterschiedlichen Heißhaltezeiten mittels RP-HPLC ermittelt. Dabei konnte festgestellt werden, dass aufgrund der niedrigen Lactosekonzentration des verwendeten Ausgangsproduktes die Knickpunkttemperatur bei 80 °C liegt. Des Weiteren wurde eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion von der Erhitzungstemperatur sowie der Proteinkonzentration festgestellt. Durch die Erhöhung der Molkenproteinkonzentration erhöht sich die Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle. Dies führt zu einer steigenden Aggregationsrate und damit zu einer Beschleunigung der gesamten thermischen Denaturierung. Diese schnelle Denaturierung hat dabei einen positiven Effekt für die Mikropartikulierung mittels Heißextrusion, da sehr kurze Erhitzungszeiten ausreichend sind, um einen hohen Denaturierungsgrad und damit eine hohe Ausbeute zu erreichen. Aus den Daten wurden Linien gleichen Effekts ermittelt, aus welcher Temperatur-Zeit-Kombinationen abgelesen werden können, um bestimmte Denaturierungsgrade zu erzielen. Anschließend wurde das Denaturierungs- und Aggregationsverhalten unter definierten Scherbedingungen untersucht. Anders als im Extrusionsprozess selbst konnten mittels der gleichzeitigen Erhitzung und definierten Scherung im Rheometer die Einflussgrößen Proteinkonzentration, Temperatur, Heißhaltezeit und Scherrate unabhängig voneinander untersucht werden. Dazu wurden Proteinlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen definiert in einem Rotationsrheometer geschert. Sowohl die Erhitzung als auch die Abkühlung fand unter Scherbedingungen statt. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit steigender Proteinkonzentration der Grad der Denaturierung bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen zunimmt. Gleichzeitig führt eine höhere Scherrate bei niedrigen Erhitzungstemperaturen und niedrigen Proteinkonzentrationen zu einer Erhöhung des Denaturierungsgrades. Dies ist auf die erhöhte

Kollisionsrate mit der Scherrate zurückzuführen. Mit steigender Proteinkonzentration wurden dabei kleinere, dichtere und kompaktere Aggregate gebildet. Grund dafür ist die Zunahme der Viskosität der Proteinlösung und die damit verbundene höhere auf die Partikel wirkende Schubspannung. Bei höheren Proteinkonzentrationen, wie sie bei der Extrusion verwendet werden, ist die Scherrate der entscheidende Faktor zur Beschränkung der Aggregatgröße.

Diese Ergebnisse bildeten die Grundlagen für die Entwicklung des Extrusionsprozesses. Es wurden ein geeignetes Temperaturprofil entlang der Schnecke festgelegt, passende Schneckenkonfigurationen ausgewählt und eine Methode zur Messung der Verweilzeitverteilung entwickelt und validiert. Mittels dieser Methoden und des entwickelten Prozesses wurden das Aggregationsverhalten und die resultierenden Aggregat-eigenschaften unter Variation der Prozessparameter untersucht. Die Proteinkonzentration verursacht eine deutliche Beschleunigung der Denaturierung und die Zunahme der resultierenden Partikelgröße. Die Temperatur ist ein entscheidender Prozessparameter in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Für die untersuchten Proteinkonzentrationen konnten jeweils optimale Temperaturbereiche ermittelt werden. Die Schneckendrehzahl bestimmt sowohl die Scherbeanspruchung des Produktes als auch die Verweilzeit im Prozessraum. Jedoch konnte kaum ein Einfluss der Drehzahl auf den Denaturierungsgrad der Proteine festgestellt werden. Mit zunehmender Drehzahl nimmt dagegen die Partikelgröße bei diesen Proteinkonzentrationen exponentiell ab. Mit zunehmender Schneckendrehzahl steigen die Scherbelastung und der spezifische mechanische Energieeintrag. Damit wird die Partikelgröße limitiert und es werden kleine, monomodal verteilte Mikropartikelate im gewünschten Größenbereich gebildet. Der Massenstrom beeinflusst vor allem den Denaturierungsgrad der Proteine. Je höher der Massenstrom, desto geringer ist die maximale Produkttemperatur und desto geringer der Denaturierungsgrad. Die Partikelgröße wird dagegen nur dann beeinflusst, wenn die Produktaustrittstemperatur zu hoch ist. Die Schneckenkonfiguration hat hingegen kaum einen Einfluss auf die Eigenschaften der Mikropartikelate. Ebenfalls konnten erfolgreich auch andere Molkenprotein-angangsprodukte, wie WPC 35 und flüssiges Molkenproteinkonzentrat, für die Mikropartikulierung mittels Extrusion verwendet werden.

Aus den erzielten Ergebnissen konnte ein Prozessschema für die Nassextrusion der Molkenproteine zur Mikropartikulierung abgeleitet werden. Auf dieser Basis können die Prozessweiterentwicklung und vor allem der Scale-up vorgenommen werden. Nur drei einfach messbare Parameter – maximale Temperatur, Austrittstemperatur und spezifisch mechanischer Energieeintrag – bestimmen die wichtigsten Produkteigenschaften, nämlich Partikelgröße und Denaturierungsgrad.

Neben dem Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Aggregateigenschaften konnten auch vertiefende Kenntnisse zum Ablauf des Partikelbildungsprozesses entlang der Schnecke gewonnen werden. Dabei wurde eine lineare Zunahme der Produkttemperatur entlang der Heizzone der Schnecke und eine lineare Abnahme in der Kühlzone bis zur Düse gemessen. Der Denaturierungsgrad weist hingegen einen sigmoidalen Verlauf entlang der Schnecke auf. Die Drehzahl und damit der spezifische mechanische Energieeintrag ist hauptverantwortlich für die Abnahme der Partikelgröße in der Kühlzone und damit entscheidend für die Begrenzung der Partikelgröße der Mikropartikelate.

Die über das Extrusionsverfahren hergestellten Mikropartikelate konnten auch erfolgreich in Lebensmittelprodukten eingesetzt werden. So konnte durch die Zugabe in Magermilchjoghurt die Molkenlässigkeit verbessert werden. Bei Rührjoghurt wurde eine Verringerung der Partikelgröße und der Festigkeit durch den Zusatz erreicht. Vor allem jedoch wurde das Mundgefühl durch die Zugabe extrudierter Mikropartikelate in stichfestem Joghurt wie in Rührjoghurt verbessert. Auch beim Einsatz in Speiseeis zeigten die extrudierten Mikropartikelate eine positive Wirkung. Durch die Zugabe von mikropartikulierten Molkenproteinen, die durch den Extrusionsprozess hergestellt wurden, verzögert sich das Abschmelzen der Eiscreme. Damit wird eine vergleichbare Verlängerung der Zeit bis zum Abschmelzen durch Mikropartikelate, die durch Extrusion und mittels Schabewärmetauscher hergestellt wurden, erzielt.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Im Jahr 2012 sind in Deutschland 12,3 Mio. t Molke insgesamt in den Molkereien angefallen. Die Funktionalisierung der Molkenproteine ermöglicht es Molkereien und Käseereien, neue Absatzsegmente mit gesteigerter Wertschöpfung der Proteine und mit besonderen lebens-

mitteltechnologischen Einsatzmöglichkeiten zu erschließen. Denn außer in Milchprodukten können die mikropartikulierten Molkenproteine auch breitere Anwendung in verschiedensten Lebensmitteln (z.B. Fleischwaren, Süßwaren, Backwaren) sowie z.B. in der Kosmetikindustrie finden. Ein wirtschaftlicher Nutzen ergibt sich durch eine Reduzierung des Fettgehaltes, eine Erhöhung der Produktausbeute sowie einer Verbesserung der Struktur in verschiedenen Produktsystemen.

Die Heißeextrusion kann unternehmensspezifisch flexibel genutzt werden. Je nach angestrebten Partikeleigenschaften und Anwendungszielen können die Prozessparameter gezielt variiert werden. Damit lassen sich mittels Extrusion sehr einfach kleine Partikelgrößen erzeugen. Da die stoffliche Zusammensetzung der natürlichen Zusammensetzung nach der entsprechenden Konzentrierung entspricht, sind keine aufwändigen Einstellungen des pH-Werts und des Calciumgehalts nötig. Es konnte gezeigt werden, dass unterschiedliche Ausgangsmaterialien (WPC 80, WPC 35 und flüssiges Konzentrat) zur Mikropartikulierung eingesetzt werden können. Damit ist der Prozess sehr flexibel einsetzbar.

Ein großer wirtschaftlicher Vorteil der Mikropartikulierung mittels Heißeextrusion im Vergleich zu anderen Verfahren ergibt sich aus dem hohen verarbeitbaren Proteingehalt (bis zu 40 %) bzw. Trockenmassegehalt (bis zu 50 %) bei gleichzeitig hoher Ausbeute, was die Energieeffizienz in entscheidender Weise erhöht. Durch die deutliche Reduktion der Verweilzeit und des zu erheizenden Massenstroms ergeben sich große Energieeinsparpotenziale. Des Weiteren ist durch die selbstreinigenden Schnecken das Problem der Produkthanbrennungen nicht gegeben, was die Standzeiten der Prozesanlagen im Vergleich zu bisher üblichen Verfahren stark erhöht. Extruder können vollautomatisch bei hohen Durchsätzen mit geringem Platz- und Personalbedarf betrieben werden. Dies garantiert eine hohe Produktivität und geringe laufende Kosten pro Tonne Endprodukt. Zusätzlich kann im Vergleich zu konventionellen Prozessen (Schabewärmetauscher, Homogenisator) Trocknungsenergie eingespart werden, da der Extrusionsprozess bei niedrigeren Wassergehalten (höhere Trockenmassegehalte) betrieben werden kann.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2015.
2. Wolz, M., Mersch, E. und Kulozik, U.: Thermal aggregation of whey proteins under shear stress. *Food Hydrocoll.* 56, 396-404 (2016).
3. Wolz, M. und Kulozik, U.: Thermal denaturation kinetics of whey proteins at high protein concentrations. *Intern. Dair. J.* 49, 95–101 (2015).
4. Wolz, M. und Kulozik, U.: Einfluss von Prozessbedingungen bei der Extrusion auf die Mikropartikulation von Molkenproteinen. *Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-939182-75-7, 86-87 (2015).
5. Merkl, M. und Kulozik, U.: Einfluss der Proteinkonzentration auf das thermisch induzierte Denaturierungsverhalten von Molkenproteinen. *Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-939182-63-4, 110-112 (2014).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München
Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittel-
forschung (ZIEL)
Abt. Technologie
Weihenstephaner Berg 1
85350 Freising
Tel: +49 8161 71-3535
Fax: +49 8161 71-4384
E-Mail: ulrich.kulozik@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 30 79 699-0
Fax: +49 228 30 79 699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.