



Hochschule Neubrandenburg  
University of Applied Sciences

**Hochschule Neubrandenburg**

**Fachbereich Agrarwirtschaft und Lebensmittelwissenschaften**

**Studiengang Lebensmitteltechnologie**

**WS 2012/2013**

## **Bachelor-Thesis**

### **Optimierung der Löslichkeit von Molkenproteinpulvern**

Verfasser: Nicole Schütt, geb. Müller

Betreuer: Prof. Dr. S. Bolenz  
Dipl.-Ing. T. Thiessenhusen

Abgabe: 19.12.2012

## Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>Abkürzungsverzeichnis</u>	<u>5</u>
<u>2</u>	<u>Einleitung</u>	<u>6</u>
<u>3</u>	<u>Stand der Wissenschaft und Technik</u>	<u>7</u>
3.1	Molkenproteinpulver	7
3.2	Agglomerieren – Instantisierung - Lecithinierung	8
3.3	Zusammensetzung der Molkenproteinpulver	11
3.3.1	Proteine	11
3.3.2	weitere Bestandteile	15
3.4	Löslichkeit des Molkenproteinpulvers	17
3.4.1	Definition	17
3.4.2	Auflöseverhalten	19
3.4.3	Veränderungen beim Auflöseverhalten	23
3.4.4	Einflussfaktoren der Löslichkeit	24
3.4.5	Testmethoden zur Löslichkeitsbestimmung	32
<u>4</u>	<u>Material und Methoden</u>	<u>36</u>
4.1	Versuchsplanung	36
4.2	Anlage im Produktionsmaßstab	39
4.3	Anlage im Technikumsmaßstab	41
4.4	Berechnung der Salzzugabe für die erste Versuchsreihe – Veränderung der Ionenkonzentration	42
4.5	Prozessanpassung für die zweite Versuchsreihe – Veränderung des pH-Wertes	44
4.6	Beschreibung analytischer Methoden	45
4.7	Beschreibung der Löslichkeitsmessmethoden	49
4.7.1	Methoden nach Literaturangaben	49
4.7.2	angepasste Löslichkeitsmethode nach „Moats-Dabbah“	51
4.7.3	Berechnung der prozentualen Löslichkeit	52
4.8	Kriterien für ein optimale Produktbeschaffenheit und Löslichkeit	53
4.9	Standarddefinition der Molkenproteinpulver des Unternehmens (für die Versuchsreihe 1)	53
<u>5</u>	<u>Ergebnisse</u>	<u>58</u>
5.1	Methodenentwicklung und Voruntersuchungen	58
5.1.2	Definierung eines Unterschiedes bei der Löslichkeitsmessung	75
5.1.3	weitere Betrachtungen für die Beurteilung des Löslichkeitsverhaltens	77
5.1.4	Zusammenfassung und Festlegung der Parameter	81
5.2	Standarddefinierung der Molkenproteinpulver	82
5.2.1	Allgemein	82
5.2.2	Standarddefinierung für die Versuchsreihe 1	83

5.2.3	Standarddefinierung für die Versuchsreihe 2	86
5.3	Versuchsreihe 1 – Veränderung der Ionenkonzentration	91
5.3.1	Ablauf, Durchführung und Besonderheiten	91
5.3.2	Ergebnisse der Pulveruntersuchungen	93
5.3.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe 1	101
5.4	Versuchsreihe 2 – Veränderung des pH-Wertes	103
5.4.1	Ablauf, Durchführung und Besonderheiten	103
5.4.2	Ergebnisse der Pulveruntersuchungen	105
5.4.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe 2	113
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>114</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>116</b>
<b>9</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>120</b>
<b>10</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>122</b>
<b>11</b>	<b>Anhang/ Anlagenverzeichnis</b>	<b>124</b>
	<b>Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit</b>	<b>139</b>

## **Abstract**

The work deals with the characterisation and improvement of whey protein powder. The results of this thesis are based on two whey protein powder with different protein content. As a basis for solubility assesment, a suitable testing method ist developed. A standardized method has been analyzed and adapted to the whey protein powder of the company.

In the second part of this work, the influence of the ion concentration on the solubility is investigated. With reference to the Hofmeister series magnesium and potassium ions have been selected for the study. In terms of whey proteins with less protein content, the solubility was effected by both of the ions. In contrast to powder with upper protein content, ions could not improve the solubility. But, the more intensive impact strength of magnesium is confirmed with the determined measured values.

In the third part, pH changes of the whey protein powder are examined on solubility. The pH change was selected on the basis of the literature and analyzed the influence of two different hydroxides (sodium hydroxide and potassium hydroxide). After evaluation of the solubility, all experiments resulted in no significant improvements.

Ich widme diese Arbeit meinem Sohn Till.  
Jeden Tag aufs Neue, zeigt er mir wie schön das Leben ist.

## 1 Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Wort bzw. Wortgruppe</b>
i. Tr.	in Trockenmasse
UF	Ultrafiltration
demin.	demineralisiert
T	Temperatur
VÄ	Veränderung
WPC	„Whey Protein Concentrate“ (= Molkenproteinpulver)
WPC 35	„Whey Protein Concentrate“ (= Molkenproteinpulver) mit 35 % Protein in der Trockenmasse
WPC 60	„Whey Protein Concentrate“ (= Molkenproteinpulver) mit 60 % Protein in der Trockenmasse
v. l.	von links (nach rechts)
TM	Trockenmasse
z. B.	zum Beispiel

<b>chemische Abkürzung</b>	<b>Wort bzw. Wortgruppe</b>
MgCl <sub>2</sub>	Magnesiumchlorid
KCl	Kaliumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
KOH	Kaliumhydroxid

## 2 Einleitung

Im Bereich Sportlernahrung ist derzeit die Nachfrage an Lebensmitteln mit leistungssteigernden Funktionen deutlich gestiegen. Zum Beispiel ist der Verzehr von Proteinshakes im Kraftsport heutzutage alltäglich und weit verbreitet. Das entscheidende solcher Lebensmittel in der Wissenschaft ist die Funktionalität und die ernährungsphysiologische Wertigkeit der Inhaltsstoffe. Für den Verbraucher liegt der Fokus hauptsächlich auf einem möglichst hohen und muskelaufbauenden Proteingehalt, aber noch weitere Eigenschaften sollten derartige Lebensmittel erfüllen. Diese sind zum Beispiel eine schnelle Auflösung des Proteinshakepulvers in Wasser oder Milch. Dementsprechend müssen die Inhaltsstoffe auch die gewünschten physikalischen Eigenschaften aufweisen.

Das Unternehmen „wheyco GmbH“ befasst sich in diesem Rahmen mit der Herstellung einzelner Lebensmittelinhaltsstoffe für den Bereich der funktionellen Nahrungsmittel. Das Werk ist spezialisiert auf die Verarbeitung von Süßmolke zu Molkenproteinpulvern, Lactose und Molkenpermeatpulvern. Im Fokus dieser Arbeit steht das Molkenproteinpulver mit den charakteristischen Inhaltsstoffen und Eigenschaften.

Die Arbeit bezieht sich auf die Charakterisierung und Optimierung des Löslichkeitsverhaltens von verschiedenen Molkenproteinpulvern. Es soll dabei das Löslichkeitsverhalten analysiert und optimiert werden. Grundlegend soll bei der Optimierung auf die Zugaben von allergen- oder GMO-deklarierten Zusatzstoffen verzichtet werden. Als Alternative zu einem Agglomerations- und Instantisierungsverfahren soll das Löslichkeitsverhalten des Produktes allein durch physikalische und/oder technologische Parameter beeinflusst werden. Die verschiedenen Molkenproteinpulver sind an Hand des steigenden Proteingehaltes zu differenzieren. Damit kann ein Ausblick auf die physikalischen Eigenschaften eines geplanten Molkenproteinpulvers, welches einen Proteingehalt von 80 % hat, entstehen. Daher liegt das Hauptaugenmerk auf den Proteingehalt im Pulver. Die weiteren Bestandteile, Fett, Lactose und Mineralstoffe sollen dabei nur eine untergeordnete Rolle bei dieser Betrachtung der Löslichkeit spielen.

### 3 Stand der Wissenschaft und Technik

#### 3.1 Molkenproteinpulver

Das Molkenproteinpulver ist laut Unternehmen definiert als sprühgetrocknetes Proteinkonzentrat hergestellt aus der Süßmolke. Der Rohstoff Süßmolke ist gekennzeichnet durch die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Bestandteile:

**Tabelle 1: Bestandteile von frischer Molke (modifiziert nach Spreer, 2011)**

Bestandteil	Süßmolke
Wasser [%]	93,0 – 94,0
Trockenmasse [%]	6,0 – 6,5
Lactose [%]	4,5 – 5,0
Proteine (insgesamt) [%]	0,8 - 1,0
Molkeneiweiß [%]	0,6 – 0,65
Fett [%]	< 0,05
Asche [%]	0,5 – 0,7
pH-Wert	6,2 – 6,4

Für das Produkt ist vor allem der Gehalt an Proteinen wichtig. Da es sich hier um ein Naturprodukt handelt, unterliegen die inhaltsstofflichen Parameter natürlichen Schwankungen. Der durchschnittliche Proteingehalt bei der Süßmolke liegt zwischen ca. 0,8 und 1,0 %. Der gesamte Proteinanteil unterteilt sich in weitere Untereinheiten. Den Hauptanteil stellen die Molkenproteine mit einem Anteil zwischen 0,6 und 0,65 % dar. Der restliche Proteinanteil von 0,2 bis 0,35 % beinhaltet laut Töpel (2007) Proteose-Pepton-Fractionen und „nach Labwirkung abgespaltenes“ Glykomakropeptide. (Spreer, 2011; Töpel, 2007)

Bei der Herstellung werden durch eine Ultrafiltration die Makromoleküle, Molkenproteine und Fett, im Retentatstrom konzentriert. Des Weiteren verbleiben auf Grund des Konzentrationsausgleiches Bestandteile, wie zum Beispiel Lactose oder Mineralstoffe im Retentatstrom zurück. Anschließend wird das ultrafiltrierte Retentat durch Eindampfung sowie Sprühtrocknung zu Pulver zu verarbeiten. Eine Klassifizierung des Pulvers erfolgt durch den prozentualen Eiweißanteil in der Trockenmasse (Siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2: Inhaltsstoffe von verschiedenen Molkenproteinkonzentraten (modifiziert nach Spreer, 2011)**

Inhaltsstoff	Proteingehalt (%) i. Tr.		
	35	65	80
Wassergehalt [%]	4,6	4,2	4,0
Protein [%]	27,7	59,4	75,0
NPN [%]	8,7	3,6	6,0
Lactose [%]	46,5	21,1	3,5
Fett [%]	2,1	5,6	7,2
Asche [%]	7,8	3,9	3,1
Milchsäure [%]	2,8	2,2	1,2

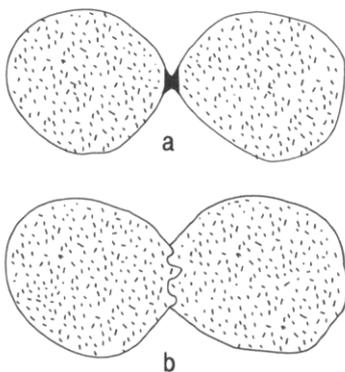
Im Rahmen des Unternehmens wird vorrangig Pulver mit einem Proteinanteil von 35 % und 60 % in der Trockenmasse hergestellt. Spezifikationen der Produkte befinden sich im Anhang. Die Konzentration der jeweiligen Pulver richtet sich unter anderem nach dem Verwendungszweck. Molkenproteinpulver mit geringerem Proteinanteil finden zum Beispiel Anwendung in der Babynahrungsmittelindustrie. Hingegen werden Pulver mit einem Proteingehalt von 80 % in der Trockenmasse vor allem in funktionellen Lebensmittel für die Sportlernahrungsmittelindustrie eingesetzt. Im Fokus des Produktes müssen dabei auch physikalische Eigenschaften wie eine gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gewährleistet sein. Als Lösungsmittel wird vom Verbraucher eines Proteinpulvers vorrangig Wasser oder Milch verwendet. Um eine schnelle Löslichkeit zu erreichen, werden heutzutage vor allem eine Lecithinierung oder Agglomeration angewendet. (Spreer, 2011; Kessler 1996, wheyco, 2012)

### **3.2 Agglomerieren – Instantisierung - Lecithinierung**

Nach Kessler (1996) wird unter Instantisierung ein Verfahren verstanden, das einem Trockenprodukt gute Wiederbefeuchtungseigenschaften verleiht. Es wird dabei von Rekonstitution des Pulvers gesprochen. Das Ziel ist dabei das Erreichen von guten Instantereigenschaften eines Pulvers, d.h. dass sich ein Pulver sehr schnell in einem Lösungsmittel lösen kann. In der Regel erfolgt die Instantisierung durch eine Agglomeration der Pulverteilchen. Dabei entstehen aus den kleineren Partikeln Granulate, die ein bis drei Millimeter groß sind. Das Schwierigkeit der Agglomeration besteht nach Kessler (1996) in der gleichmäßigen

Wassereindringung in die Partikelteilchen bevor eine undurchlässige Gelschicht entsteht (Weiterführende Erläuterungen und Abbildungen in Punkt 3.4.2 „Auflöseverhalten“, Seite 19). Die undurchlässige Gelschicht entsteht auf Grund der Proteinquellung. Entscheidend für die Agglomeration ist die Partikelgröße. Bei einer kleineren Partikelgröße kann es auf Grund vorzeitiger Quellung zu Trockennestern in der Granulatschüttung führen.

Kessler (1996) zeigt verschiedene Möglichkeiten der Agglomeration auf. Zum Beispiel können sich kleinere Teilchen an große Partikel, die noch eine feuchte Oberfläche haben, anlagern. Zum anderen können beispielsweise Pulver durch eine Feinpulverrückführung wieder in den Sprühturm geleitet werden, wo durch die feinen trockenen Partikel an den noch feuchten Partikel haften bleiben. Weiterhin kann feuchte Warmluft oder Wasserdampf in den Wirbelschichttrockner eingeleitet werden, wodurch die Partikel ebenfalls zusammenkleben können. Dieser Vorgang führt zu einer erhöhten Festigkeit der Partikel. Eine weitere Möglichkeit ist nach Kessler (1996) das Einsprühen eines Wassernebels in einen Wirbelschichttrockner. Auf Grund der Feuchtigkeit verkleben die Partikel an der Oberfläche. Dabei bilden Wassertröpfchen mit den Pulverteilchen an der Oberfläche eine Lösung. Diese Lösung trocknet sehr schnell aus, da die Feuchtigkeit zusehends in das trockene Teilcheninnere aufgesaugt wird. Wichtig bei diesem Agglomerationsprozess ist die Haftungsstärke der Partikel aneinander. Bei einer Haftung durch Wassertropfen (Siehe (a) in Abbildung 1) an der Partikeloberfläche ist beispielsweise keine ausreichende Stabilität der Agglomerate gegeben. Dafür wird aber die Benetzbarkeit, Dispergierbarkeit und das Auflöseverhalten begünstigt. (Kessler, 1996)



**Abbildung 1: Schema einer Agglomeration durch Wassertropfen (a) und Sintern im thermoplastischen Zustand (b) (Kessler, 1996)**

In Teilabschnitt (b) der Abbildung 1 ist das Sintern im thermoplastischen Zustand dargestellt. Das Sintern gehört zu der Gruppe der Agglomeration. Kurzhals (2003) definiert das Sintern als: „Verfahren zum Formen von festen Körpern oder festen Schichten aus pulverförmigen Gut durch thermische Behandlung in der Nähe ihrer Schmelztemperatur und Verkleben der Körner

an ihren Berührungsstellen durch Diffusion und/oder Schmelzen“. Das Sintern erfolgt nach der Sprühtrocknung des Konzentrates. Die Pulverteilchen sind nochmal soweit zu erhitzen, dass nur die Primärteilchen an der Oberfläche schmelzen. Diese „angeschmolzenen“ Teilchen gehen Verbindungen mit anderen Oberflächen-Primärteilchen ein. Die treibende Kraft ist dabei nach Schubert (2003) die Reduzierung der Grenzflächenenergie. Dafür ist eine Atombeweglichkeit der Kontaktpartner notwendig, die durch thermische Einwirkungen entstehen. Es erfolgt sozusagen eine thermisch-plastische Veränderung der Oberflächenprimärteilchen der Pulverpartikel. Die entstandenen Verbindungen zwischen den Pulverpartikeln werden Festkörperbrücken genannt und sind durch verschiedene Sintermechanismen charakterisiert. Diese Sintermechanismen sind abhängig vom Verbindungshals (der „Haftungsstelle“ zwischen den Partikeln), des Halsradius (die Breite der Haftstelle) und dem spezifischen Zeitgesetz für den jeweiligen Stofftransport der beiden Partikel. Beispiele für die Sintermechanismen sind: viskoses Fließen, Volumendiffusion, Oberflächendiffusion, Verflüchtigungen-Kondensation, Schmelzhaftung. Weiterhin können nach Schubert (2003) auch erhärtende Bindemittel und Kristallisationen von in Flüssigkeitsbrücken gelösten Stoffen als Alternative zu den Sintermechanismen verwendet werden. Detaillierte Erläuterungen zum Sintervorgang und den Mechanismen sind durch Heinze (2000) beschrieben. Das Sintern im thermoplastischen Zustand findet hauptsächlich in der Kindernährmittel- und Milchlischgetränkeindustrie statt. (Kurzhaus, Lexikon Lebensmitteltechnik, L-Z, 2003; Heinze, 2000; Schubert H. , Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1, 2003; Kessler, 1996)

Für die Agglomeration gibt es nach Kurzhaus (2003) zwei Grundformen: Aufbau- und Pressagglomeration. Die Aufbauagglomeration beinhaltet größere Haftungskräfte als die Pressagglomeration (Kurzhaus, Lexikon Lebensmitteltechnik, A - K, 2003). Nach Schubert (2003) entstehen bei der Aufbauagglomeration „grüne“ Agglomerate mittels kapillarem Bindemechanismus. Zum Aufbau der Agglomerate werden Partikelzusammenstöße ausgenutzt, die beim Durchmischen des feuchten Gutes entstehen. Für das Durchmischen des noch feuchten Gutes werden rotierende Behälter, Mischer, rotierende Teller oder Trommeln sowie auch Wirbelschichttrockner verwendet. Nach Schubert (2003) sind für eine „Grünfestigkeit“ die Partikelfeinheit und Gutfeuchte entscheidend. Nach diesem Prozessschritt bedarf es einer Nachfestigung der noch feuchten Partikel. Die Nachfestigung kann durch Sintern, Kalthärtung oder Trocknung erreicht werden. (Schubert H. , Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1, 2003)

Für die Pressagglomeration ist der Druck entscheidend. In einem allseitigen Pressraum oder Pressgutstrang werden unter erhöhtem Druck die Partikel zusammengepresst. Die Pressdrücke

liegen zwischen 10 MPa und 1000 MPa. Die Pressagglomeration ist weiterhin von den Stoffeigenschaften, der Guttemperatur sowie dem Zusatz von Bindemitteln abhängig. Eine Unterform der Pressagglomeration stellt die Heißbrekettierung dar. Dabei erfolgt eine zusätzliche Verfestigung durch hohe Temperaturen. (Schubert H. , Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1, 2003)

Die Lecithinierung wird häufig als Verfahren für die Verbesserung der Benetzbarkeit eingesetzt. Lecithin ist ein Phospholipid und besteht aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lecithinen. Als Emulgator besteht das Lecithin aus einem hydrophilen und hydrophoben Teil. Dieser Zustand wird auch als amphiphil bezeichnet. Lecithin setzt auf Grund seines Aufbaus die Grenzflächenspannung herab und ermöglicht eine Suspension von zwei nicht miteinander mischbaren Substanzen. Das einfachste Beispiel ist eine Öl in Wasser-Emulsion. Bei einer normalen Trocknung von Pulverteilchen, zum Beispiel Vollmilchpulver, ist nach Töpel (2007) „eine dünne Schicht von freiem Fett überzogen, was die Benetzung und das Auflösen verhindert“. Bei der Lecithinierung wird das Lecithin auf die Partikel gesprüht. Das Lecithin überzieht das freie Fett an der Partikeloberfläche und verschafft durch seine Emulgatorwirkung eine schnelle Benetzung des Pulvers. Die Lecithinierung kann chargenweise oder kontinuierlich erfolgen. Nach Gesetzesvorgaben muss es als Zusatzstoff E322 deklariert werden. (Töpel, 2007)

Die gesamten physikalischen Eigenschaften des Molkenproteinpulvers basieren grundlegend auf den inhaltsstoffliche Zusammensetzung. Bei einem Molkenproteinpulver ist der Proteinanteil charakteristisch. Dieser setzt sich aus den Untereinheiten  $\beta$ -Lactoglobuline,  $\alpha$ -Lactalbumin, Immunoglobuline, „Bovine Serum Albumin und Lactoferrine zusammen. Die einzelnen Molkenproteinfraktionen und alle weiteren Inhaltsstoffe des Pulvers sind in den folgenden Punkten erläutert. (Bake, 2003; Kessler, 1996)

### **3.3 Zusammensetzung der Molkenproteinpulver**

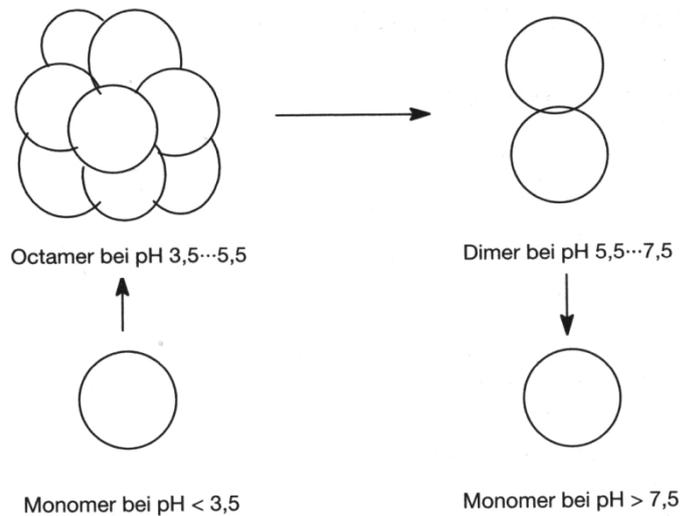
#### **3.3.1 Proteine**

##### **3.3.1.1 $\beta$ -Lactoglobuline**

$\beta$ -Lactoglobuline ist die mengenmäßig größte Molkenproteinuntereinheit. Der Anteil an den Molkenproteinen beläuft sich auf über 50 %, welches einer Konzentration von 2 bis 4 Gramm pro Liter Molke entspricht. Die primäre Struktur besteht aus 162 Aminosäuren. Die einzelnen Strukturuntereinheiten sowie genetischen Varianten sind ausführlich nach Papitz (1986) und Morr (1993) beschrieben. Prägnant sind nach Morr (1993) die „enthaltenen Disulfidbrücken, die einen wesentlichen positiven Einfluss auf die Ausprägung Hitze-induzierter Molkenproteingele

und Schaumstabilisierung haben“. Laut Morr (1993) führen die „Disulfidbrücken aber auch bei der Herstellung mit anschließender Lagerung zu einer Reduzierung der Proteinlöslichkeit“.

Die Struktur des Proteins ist im Wesentlichen vom pH-Wert abhängig, d.h. der pH-Wert ist der Grund für die unterschiedliche Ausbildung der Ladungen eines Proteins. Durch die unterschiedlichen Ladungen ergeben sich neue Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Je nach pH-Wert können sich  $\beta$ -Lactoglobulin-Moleküle zu Dimeren und Octameren zusammenlagern. In der folgenden Abbildung ist diese Zusammenlagerung bei unterschiedlichen pH-Werten gezeigt.



**Abbildung 2: pH-Abhängigkeit von  $\beta$ -Lactoglobuline (Töpel 2007)**

Durch die unterschiedliche Ladung bei verschiedenen pH-Werten ergeben sich auch Unterschiede in den physikalisch-chemischen Eigenschaften (Lebensmittelchemische Gesellschaft, 1991). Beispielsweise reagieren laut Anfinen (1975) die Disulfidbrücken der Dimere zu intermolekularen Bindungen, die die Widerstandsfähigkeit der Struktur unterstützen und die Proteinstabilität erhöhen.

Im Allgemeinen ist das  $\beta$ -Lactoglobulin nach Ebermann (2011) nicht wasserlöslich und verbleibt als unlöslicher Bestandteil in einer Dispersion. Jedoch kann durch die Zugabe von neutralen Salzen eine Wasserlöslichkeit erzeugt werden. Desweiteren wird vermutet, dass durch die Bindung des  $\beta$ -Lactoglobulines an  $\alpha$ -Lactalbumin eine Löslichkeit in Wasser erreicht werden kann. (Belitz et al., 2008)

Darüber hinaus ist  $\beta$ -Lactoglobulin sensibel gegenüber der Temperatur und der Zeit. Über 68 °C denaturiert das Protein und es erfolgte nach Kinsella (1984) eine umfassende konformative Umwandlung, die sehr reaktionsfreudige Thiol- und Aminogruppen hervorbringt

Des Weiteren spielt die Aminosäuresequenz für die Löslichkeit eine Rolle. Die jeweiligen funktionellen Reste der Aminosäuren geben hydrophilen bzw. lipophilen Charakter vor.

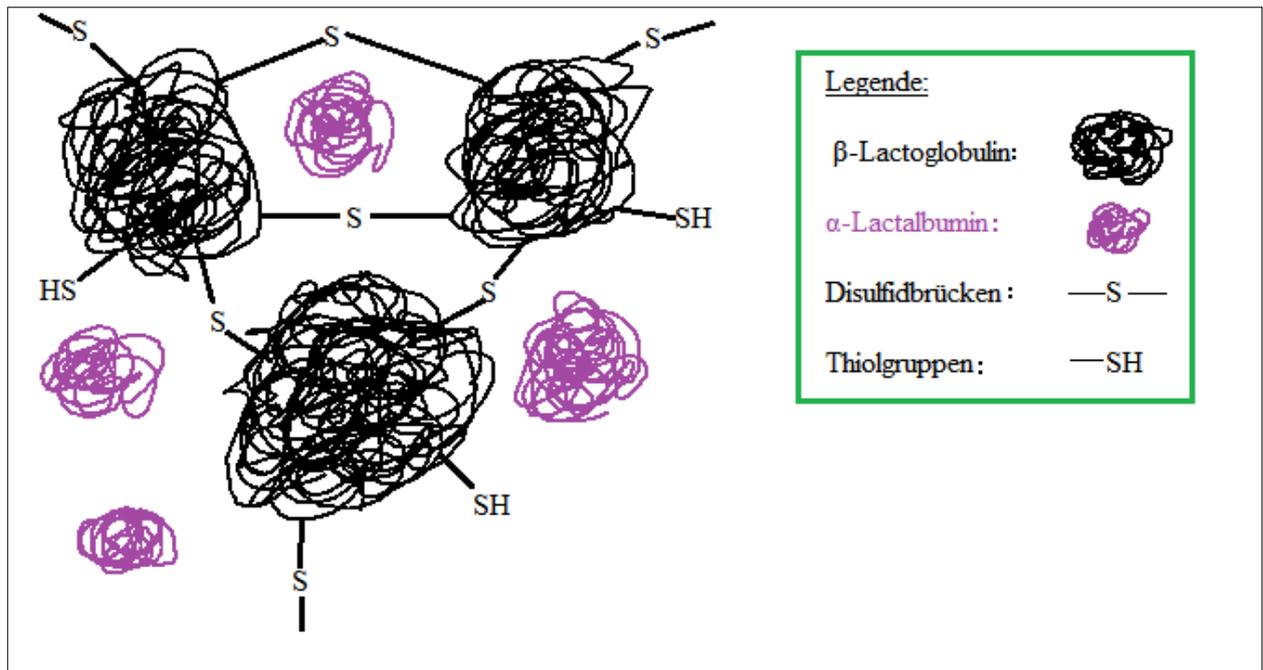
Beispielsweise ist die Aminosäure Leucin in  $\beta$ -Lactoglobulin enthalten, diese hat einen vermehrt lipophilen Charakter und löst sich daher besser in fettähnlichen Lösungsmitteln. Weitere detaillierte Aminosäurezusammensetzungen sind in Cheftel (1992) und Töpel (2007) dargestellt. (Töpel 2007, Cheftel 1992, Walstra 1984, Kinsella 1984, Anfinsen 1975, Ebermann 2011)

### **3.3.1.2 $\alpha$ -Lactalbumine**

Der Anteil des  $\alpha$ -Lactalbumins stellt ca. 20 % der Molkenproteine dar.  $\alpha$ -Lactalbumin ist ein relativ kleines kugelförmiges Protein und besteht aus 123 Aminosäuren. Die einzelnen Bindungen sind durch Töpel (2007) zusammengefasst. (Schlimme et al, 1994; Fox et al., 1998)

Das  $\alpha$ -Lactalbumin gehört zu der Gruppe der Albumine und ist allgemein als Albumin nach Belitz (2008) und Ebermann (2011) selbst an seinem isoelektrischen Punkt wasserlöslich.

Charakteristisch aber ist das Calcium-Ion, welches an einem Asparaginsäurerest gebunden ist. Der Calcium-Bestandteil stabilisiert laut Bernal (1984) das Protein zu einem komplexeren Molekül. Nach Töpel (2007) setzt die Denaturierung des Calcium-gebundenen  $\alpha$ -Lactalbumin bei ca. 72 °C ein. Die Denaturierungstemperaturen ohne das charakteristische Calcium-Ion sind in der Literatur umstritten. Nach Rüegg, Moor und Blanc (1977) liegt die Denaturierungstemperatur bei 65,2 °C. Dagegen gibt de Wit (1983) an, dass die Denaturierung zwischen 62 und 63 °C stattfindet. Charakteristisch ist aber nach de Wit (1983), dass die Denaturierung reversibel ist. Bei einem pH-Wert von 6,5 ist nach der Denaturierung mit anschließender Abkühlung das  $\alpha$ -Lactalbumin zu 90 % wieder in seinen natürlichen Zustand umgewandelt. (Töpel 2007, Cheftel 1992, Walstra 1984, Morr 1993)



**Abbildung 3:** Skizze über die Disulfidbrücken und Thiolgruppen des  $\beta$ -Lactoglobulin im Vergleich zum  $\alpha$ -Lactalbumin

Desweiteren besitzt  $\alpha$ -Lactalbumin im Vergleich zu  $\beta$ -Lactoglobulin keine Thiolgruppen. Dargestellt sind die Thiolgruppen in Abbildung 3 als „-SH“-Gruppen. Über das Schwefelelement können Disulfidbrücken („-S“-Verbindungen in Abbildung 3) zwischen verschiedenen  $\beta$ -Lactoglobulinen entstehen. Die Verbindungen bewirken eine strukturstabilisierende Wirkung auf das gesamte Proteinmolekül. Beim  $\alpha$ -Lactalbumin ist diese strukturfestigende Auswirkung auf das Molkenproteinmolekül nicht vorhanden.

(Töpel, 2007; Cheftel, 1992; Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993)

### 3.3.1.3 Immunoglobuline

Mit einem Anteil von 14% sind Immunoglobuline im Molkenprotein enthalten. Als Antikörper binden diese Glykoproteine körperfremde Bestandteile wie zum Beispiel Bakterien und machen diese unschädlich. Der Aufbau und Spezifität dieser Proteine ist in Töpel (2007) zusammengefasst und dargestellt.

Das Immunoglobuline, ist ähnlich wie das  $\beta$ -Lactoglobuline, in Wasser unlöslich. In einer verdünnten Salzlösung können diese Proteine nach Ebermann (2011) auch in Lösung überführt werden.

Die Immunoglobuline denaturieren ab einer Temperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  und verlieren die immunologische Wirkung nahezu komplett. In der Anwesenheit von  $\alpha$ -Lactalbumine und  $\beta$ -

Lactoglobuline sind die Immunoglobuline nach de Wit (1989) äußerst thermolabil. Der Grund dafür können Wechselwirkungen mit dem  $\beta$ -Lactoglobuline und BSA sein.

(Töpel 2007, Morr 1993, Ebermann 2011)

### 3.3.1.4 BSA und Lactoferrine

Die „Bovine Serum Albumine“, auch BSA genannt, sind bis zu 7 % in den Molkenproteinen vorhanden. BSA gelangt durch Transportproteine im Blutkreislauf der Rinder in die Milchalveolen und somit später auch in die Rohmolke. Es ist im Blut an unlösliche fetthaltige Säuren gebunden. Diese Bindung stabilisiert das Proteinmolekül auch gegen Hitzedenaturierung. Nach de Wit (1989) sinkt die Löslichkeit bei steigenden Temperaturen bis zu 50 °C. Gleichzeitig beschreibt de Wit eine teilweise Entfaltung und aufwendige Ausfällung des Proteins in einem Temperaturbereich von 42 bis 50 °C. De Wit vermutet, dass durch intermolekulare Reaktionen über 40 °C mehr hydrophobe Reste im Molekül freigesetzt werden. Diese führen dann zu einer ungleich verteilten hydrophoben Eigenschaft. (de Wit, 1989)

Weitere Kennzeichen des „Bovine Serum Albumin“ sind die freien Cysteinreste und Disulfidbrücken im Molekül. Diese Bindung führt zu einer Stabilisierung des ellipsoiden globulären Proteins. Der Aufbau und die Form ist detailliert durch Töpel (2007) und Morr (1993) zusammengefasst.

Lactoferrin ist zu 2 % Bestandteil der Molkenproteine. Es gehört zu der Gruppe der Glykoproteine und ist charakterisiert durch eisenbindende und proteolytisch stabile Eigenschaften. Weiterhin ist insbesondere für die Ernährung von Kleinkindern wichtig, dass das Lactoferrin eine bakteriostatische Funktion im Verdauungstrakt übernimmt. Trotz seines geringen Gehaltes in der Molke wird es gewonnen und zum Beispiel im Bereich der Babynahrung, Functional Foods und Sportlernahrung eingesetzt. Da der Anteil von Lactoferrin in Molkenproteinpulvern sehr gering ist, ist es in der Betrachtung der funktionellen Eigenschaften nicht von großer Bedeutung. (Töpel 2007, Ebermann 2011, Belitz 2008)

### 3.3.2 weitere Bestandteile

Weiterhin sind Lactose, Fett und Mineralstoffe im Molkenproteinpulver enthalten.

**Lactose** ist ein Disaccharid, welches aus den Monosacchariden  $\beta$ -D-Galaktose und  $\alpha$ -D-Glucose besteht. In der Molke liegt Lactose als gelöster Bestandteil vor und führt zu einem süßlichen Geschmack des Molkenproteinpulvers. Durch die Ringbildung entstehen unterschiedliche

Modifikationen der Lactose. Dargestellt sind die einzelnen Anomere in Töpel (2007) und Walstra (1984). Das Löslichkeitsverhalten der Lactose ist von der Mutarotation (bzw. Mutarotationsgleichgewicht) der Anomere, der Zeit und der Temperatur abhängig. Als Mutarotation wird die Umwandlung der Anomere bezeichnet. Bei der Lösung von Lactose in Wasser sind unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere zu betrachten. Daraus resultiert eine unterschiedliche Anfangs- und Endlöslichkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lactose. Ausführlich ist die Mutarotation durch Walstra (1984) beschrieben.

Die Lactose liegt vorwiegend als amorpher Bestandteil vor. Charakteristisch ist die große Teilchenoberfläche, die verantwortlich für die große Adsorptionswirkung bzw. Hygroskopizität ist (Lautenschläger, Schröter, & Wanninger, 2008). Der Wassergehalt der amorphen Lactose ist mit 3 % sehr gering. Walstra bezeichnet die amorphe Lactose eher als „Lösung“, die durch Wasserzugabe nur noch weiterverdünnt wird. Eine Kristallisation verzögert sich dabei nach Walstra (1984) unbegrenzt. Eher nebensächlich erscheint dabei die Keimbildungsgeschwindigkeit, da die sogenannte „Lösung“ eine hohe Viskosität hat. (Walstra P. e., 2006; Walstra P. e., 2006; Lautenschläger, Schröter, & Wanninger, 2008; Töpel, 2007)

In der Molke ist etwa ein Anteil von maximal 0,05 % **Fett** enthalten. Das Fett setzt sich laut Töpel (2007) zusammen aus Acylglyceride, fettähnlichen Stoffen, Isoprenoidlipide und Fettbegleitstoffe. Auf Grund der Molekülgröße kann das Fett die Ultrafiltrationsmembran nicht passieren. Folglich steigt der Fettgehalt proportional mit dem Proteingehalt. Allgemein gilt Fett als unlöslich in Wasser. Entscheidend ist aber im Pulver, in welchen Bereichen der Partikel das Fett zu finden ist. Ist das Fett vorwiegend an der Oberfläche der Partikel vorhanden, beeinflusst es nach Walstra (2006) vermutlich den Kontaktwinkel zur Benetzung des Pulvers. Der Kontaktwinkel ist besonders bei der Wasserabsorption an der Partikeloberfläche wichtig. Mit zunehmendem Proteingehalt kann der Fettanteil ein limitierender Faktor für die Löslichkeit sein. (Walstra P. e., 2006; Töpel, 2007; Walstra P. , 1984)

Weitere Bestandteile des Molkenproteinpulvers sind die **Mineralstoffe**. Die einzelnen Bestandteile der Mineralstoffe sind zum Beispiel die Mengenelemente Natrium, Calcium, Chlorid und die Spurenelemente Magnesium, Kalium usw. Je nach Konzentration der enthaltenen Mineralstoffe kann ein Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften auftreten. Ein Einfluss auf die Löslichkeit wird im Punkt 3.4.4.2 (Seite 27) ausführlich beschrieben. (Bisig, 2005)

## 3.4 Löslichkeit des Molkenproteinpulvers

### 3.4.1 Definition

Auf Grund der funktionellen Eigenschaften, wie zum Beispiel der Gelbildung etc., und Inhaltsstoffe findet das Molkenproteinpulver vielfache Anwendung in verschiedensten Bereichen der Lebensmittelindustrie, zum Beispiel in der Herstellung von Babynahrung, Süßwaren und Sportler-Nahrungsmitteln. Unter „funktionellen Eigenschaften“ werden nach Cheftel (1992) Eigenschaften definiert, die nicht direkt mit ernährungsphysiologischen Parametern zusammenhängen, die aber die Anwendung von Lebensmitteln beeinflussen. In dieser Arbeit wird der Hauptschwerpunkt auf die Eigenschaft der Löslichkeit des Pulvers in Wasser gelegt. (Kinsella & al., 1976)

Kurzhals (2003) definiert allgemein die Löslichkeit als Eigenschaft eines Stoffes, bei der ein Stoff mit einem anderen Stoff eine homogene Lösung bildet. Die Lösung stellt nach Kurzhals (2003) dabei „eine molekular-disperse Mischung aus mindestens zwei Komponenten dar“. Die wichtigsten Abhängigkeiten sind die Temperatur und der Partialdruck. Dabei lassen sich folgende vier Gruppen differenzieren (Kurzhals, 2003):

1. starke Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur
2. mäßige Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur
3. geringe Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur
4. Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur

Beispiel für den ersten Fall ist die Löslichkeit von Saccharose in Wasser bei steigender Temperatur. Nach Kurzhals (2003) liegt die Löslichkeit bei einer Temperatur von 20 °C bei 203,9 g Saccharose/ 100 ml Wasser. Bei einer Temperaturerhöhung auf 70 °C ist eine Menge von 320,5 g Saccharose pro 100 ml Wasser gelöst. Weiter folgend ist bei einer Temperatur von 100 °C eine Menge von 487,2 g pro 100 ml Wasser gelöst. Das zeigt einen sehr starken Anstieg der gelösten Menge mit der Temperatur.

In der 4. Gruppe „Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur“ ist die Löslichkeit von Gasen, zum Beispiel von Sauerstoff in Wasser zu finden. Es zeigt sich hier, dass bei einer Temperatur von 20 °C 0,091 mg Sauerstoff in 100 ml Wasser gelöst ist. Bei einer Temperaturerhöhung auf 70 °C ist dann nur 0,038 g Sauerstoff in 100 ml Wasser gelöst. (Bannwarth, 2011)

Molkenproteine sind auf Grund der vielen Bestandteile durch die Literatur nicht klar in ihrer Löslichkeit definiert. Zudem ist es auch nicht möglich von der Löslichkeit einer Komponente des Proteinpulvers auf die Löslichkeit des gesamten Proteinpulvers zu schließen. Es sind nach Morr (1993) verschiedenste komplexe Zusammenhänge zu betrachten, die von vielerlei Faktoren (zum Beispiel: Proteinstruktur, Hydrophilität, Herstellungsbedingungen, Zusammensetzung usw.) abhängig sind. Dafür konnte aber bisher kein einheitliches und zuverlässiges Model entwickelt werden, welches eine mögliche (Vor-)Aussage von der Zusammensetzung zur Funktionalität bzw. die daraus resultierenden Eigenschaften treffen kann. Eine Einteilung in eine der vier Gruppen kann daher nur durch experimentelle Nachweise mit einem jeweiligen Molkenproteinpulver erbracht werden. (Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993)

Durch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit kann der Sachverhalt grafisch in einer Löslichkeitskurve dargestellt werden. Die folgende Abbildung 4 zeigt nach Walstra (1984) die Löslichkeitsveränderungen am Beispiel der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lactose. Die Kurve beinhaltet die Temperatur und die gelöste Menge der jeweiligen Lactoseart.

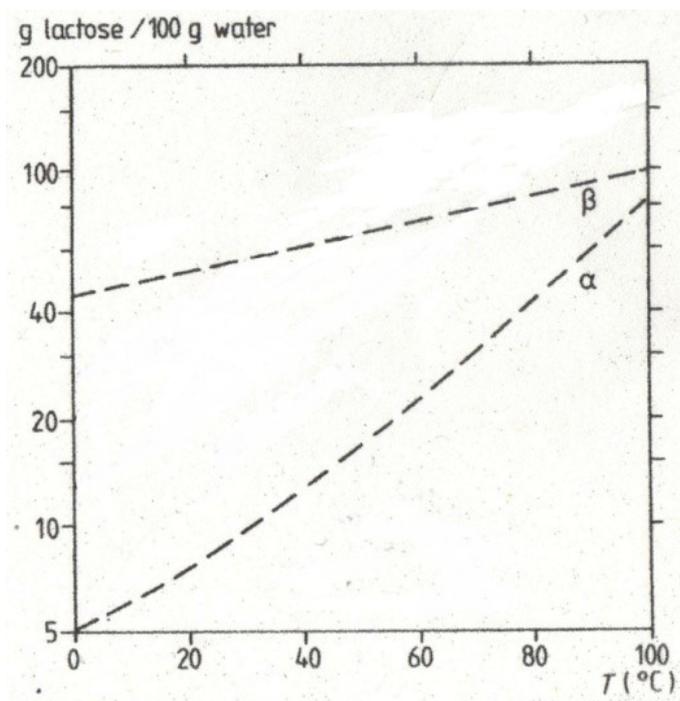


Abbildung 4: Löslichkeitskurve von  $\alpha$ -Lactose und  $\beta$ -Lactose in Wasser (modifiziert nach Walstra, 1984)

Es ist dargestellt, dass die Menge des gelösten  $\alpha$ -Lactose und  $\beta$ -Lactose mit zunehmender Temperatur steigt. Es ist aber auch ersichtlich, dass die gelöste Menge der beiden Lactoseanomere nicht äquivalent ist. Das  $\alpha$ -Lactose weist stets ein geringere gelöste Menge auf. (Weiterführende Angaben zur Lactoselöslichkeit im Punkt 3.3.2, Seite 15) (Walstra P. , 1984).

### 3.4.2 Auflöseverhalten

Nicht nur die Menge des gelösten Stoffes im Lösungsmittel ist maßgebend, sondern auch der eigentliche Weg vom pulverigen Bestandteil bis zum gelösten Stoff. Erst mit dem Auflösen eines Pulvers ist es möglich, die späteren technologisch-funktionellen Eigenschaften zu nutzen. Beim Auflösen wird vorrangig Wasser verwendet, da es ein Grundbestandteil der Lebensmittel darstellt und somit im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln den geringsten Einfluss hat (Cheftel, 1992). Nach Bisig (2005) kann das Auflöseverhalten von Proteinpulver (einschließlich Molkenproteinpulver) in Wasser in verschiedene Vorgänge unterschieden werden. Folgende Vorgänge sind zu unterscheiden (Bisig, 2005):

1. **Wasser an der Oberfläche absorbieren (Benetzbarkeit)**
2. **Durchdringen des Wasserfilms an der Teilchenoberfläche (Durchdringbarkeit)**
3. **Einsinken in die Flüssigkeit**
4. **Verteilung der Teilchen ohne Klumpen zu bilden (Dispergierbarkeit)**
5. **Auflösen der Teilchen (Auflösegeschwindigkeit)**

Schematisch sind diese Vorgänge in der folgenden Abbildung dargestellt.

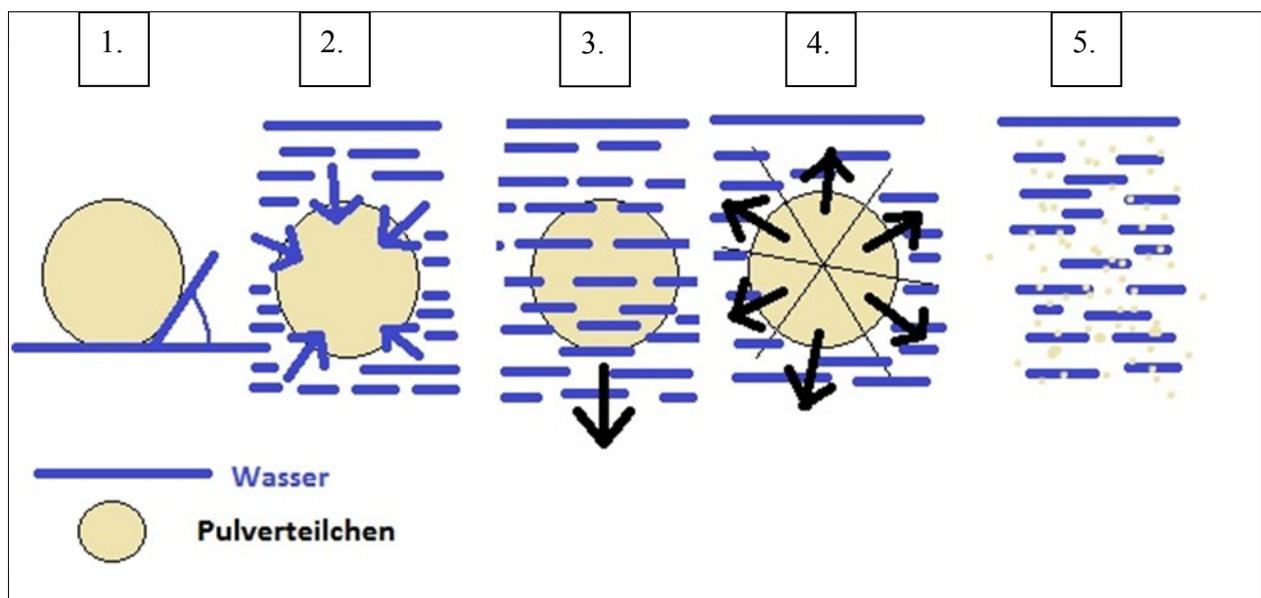
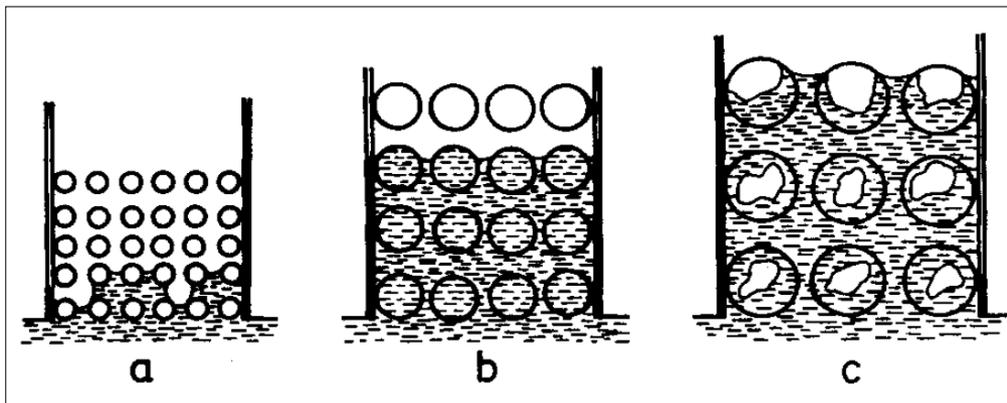


Abbildung 5: schematische Darstellung des Auflöseverhaltens nach Bisig (2005)

Kurzhaus (2003) definiert die Benetzbarkeit als „physikalisch-chemische Eigenschaft, eines Festkörpers, welche das Vermögen einer Flüssigkeit, sich auf der Oberfläche des Festkörpers auszubreiten, charakterisiert“. Schubert (1990) fasst die Benetzbarkeit weiterhin zusammen als

Eindringen einer Flüssigkeit in ein Porensystem. Voraussetzung dafür sind die Kapillarkräfte des Porensystem (Schubert, 1990; Kessler, 1996). Es hat sich nach Schubert (1990) heraus gestellt, dass vielfach die **Benetzbarkeit** (Siehe 1. in der oberen Abbildung 5) und Durchdringbarkeit (Siehe 2. in der oberen Abbildung 5) die zeit-bestimmenden Vorgänge sind. Durch verschiedene Faktoren können diese Teilschritte beeinflusst werden. Faktoren zur Begünstigung sind zum Beispiel: große Partikel (dementsprechend größere Poren), hohe Porosität, möglichst gute Benetzung (Schubert, 1990). Für eine gute Benetzung ist der Randwinkel entscheidend (Siehe 1. in Abbildung 5). Der Randwinkel entsteht durch die Oberflächenspannung der Grenzflächen (Grenzfläche Flüssigkeit - Grenzfläche Pulverpartikel) und sollte immer möglichst klein sein (Kessler, 1996). Beeinflusst werden kann der Randwinkel durch die Verwendung von grenzflächenaktiven Stoffen, wie zum Beispiel Lecithin. Der Teilabschnitt „Benetzbarkeit“ läuft weitestgehend parallel zum zweiten Abschnitt „Durchdringbarkeit“. (Kurzhaus, Lexikon Lebensmitteltechnik, A - K, 2003; Schubert, 1990; Kessler, 1996)

Der zweite Teilabschnitt der Abbildung 5 ist die „**Durchdringbarkeit der Flüssigkeit an der Teilchenoberfläche**“. Nach Schubert (1990) kann ein schnelles Eindringen einer Flüssigkeit in eine Schüttung erreicht werden, in dem vorwiegend große Partikel vorhanden sind, die folglich auch eine hohe Porosität erzeugen. Die optimale Partikelgröße spielt dabei eine wichtige Rolle.



**Abbildung 6: Durchdringbarkeit von Flüssigkeiten in eine Schüttung in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Schubert, 1990)**

In Abbildung 6 ist die Durchfeuchtung in Abhängigkeit von der Partikelgröße und Porosität dargestellt. Die kleineren Partikel in Teilabschnitt a weisen dabei eine kleine Porosität auf. Die Partikel auf der rechten Seite (Teilabschnitt c) weisen eine große Oberfläche und hohe Porosität auf. Die Partikel in der Mitte stellen die Durchfeuchtung bei optimaler Partikelgröße dar. An Hand der Abschnitte ist erkennbar, dass die Flüssigkeit in Abschnitt a nur sehr langsam durch die Schüttung dringen kann. Die Schüttung c zeigt im Gegensatz zu Schüttung a, dass die Flüssigkeit nicht komplett in die Partikelporen eindringen kann und es so zu Trockennestern innerhalb der Partikel kommt. Bei Schüttung b ist nach Schubert (1990) die gesamte Eindringzeit

minimal. Gesamte Eindringzeit ist nach Schubert (1990) die Summe aus der Dauer, die Zeit die für das Eindringen der Flüssigkeit in das Porensystem der Schüttung benötigt wird, und der Durchfeuchtungzeit für die einzelnen Partikel.

Pfalzer, et al (1973) bezeichnet „die strukturellen Voraussetzungen des äußeren Hohlraumsystems“ ebenfalls als maßgebend und begründet diese Aussage mit dem Zusammenhang des hydraulischen Radius der Schüttung und der Durchfeuchtungzeit. Der hydraulische Radius ist nach Heiss (2002) der Quotient aus dem Querschnitt und dem benetztem Querschnittsumfang eines Teilchens. Demzufolge ist die Einsinkzeit nach Pfalzer (1973) und Schubert (1990) proportional zum Reziproken des quadrierten hydraulischen Radius. Nach Heiss (2002) und Pfalzer (1973) kann die geringste Einsinkzeit durch einen möglichst großen hydraulischen Radius erreicht werden. Für die optimale Struktur sollte daher der Feingutanteil möglichst klein oder zu größeren Agglomeraten verbunden sein (HEISS, 2002). Eine Vergrößerung der Partikel kann durch einen Agglomerationsprozess erreicht werden. Dabei sollten die Pulverpartikel für eine gute Rekonstituierung nach Kessler (1996) eine theoretische Teilchengröße über 100 µm aufweisen. Berechnungen für die optimale Partikelgröße sowie für den optimalen Randwinkel sind gemäß Schubert (1990) ausführlich beschrieben. (Kessler, 1996; Schubert, 1990; Heiss & Eichner, 2002; Pfalzer, Bartusch, & Heiss, 1973)

Der dritte Teilschritt „**Einsinken in die Flüssigkeit**“ (Siehe 3. in Abbildung 5) ist im Gegensatz zu den ersten beiden Teilschritten nicht zeit-bestimmend. Die Einsinkzeit wird durch verschiedene Strukturparameter beeinflusst. Die Einsinkgeschwindigkeit verhält sich abhängig von der Porosität der Pulverteilchen. Mit steigender Porosität erhöht sich laut Pfalzer (1973) auch „das aufzufüllende Hohlraumvolumen“. Die Folge ist, dass die Einsinkzeit zunimmt. Gleichzeitig nimmt aber bei steigender Porosität auch der hydraulische Radius sowie die daraus resultierende Penetrationsgeschwindigkeit zu (Pfalzer, Bartusch, & Heiss, 1973). Nach einem bestimmten kritischen Punkt überwiegt der Einfluss des hydraulischen Radius und der Penetrationsgeschwindigkeit gegenüber dem Hohlraumvolumen, so dass die Untersinkzeit sinkt. Dieser kritische Punkt ist laut Pfalzer (1973) die „ungünstigste Porosität“ und ruft die längste Einsinkzeit hervor. Für die weitere Betrachtung ist es zu beachten, dass die vorhandene Porosität weit unter oder über diesem kritischen Punkt sein sollte, damit eine möglichst kleine Einsinkzeit gewährleistet ist. Diese Ermittlung der „ungünstigen Porosität“ ist durch Pfalzer (1973) ausführlich erklärt. Nach Schubert (1990) und Kessler (1996) reicht theoretisch eine Partikelgröße über 100 µm und eine Partikeldichte von ca. 1,5 g/cm<sup>3</sup> aus, um Partikel durch eine Flüssigkeitsoberfläche sinken zu lassen. Problematisch können Partikel sein, die beispielsweise durch die Sprühtrocknung Lufteinschlüsse enthalten bzw. Feingüter sind und somit einen

Auftrieb auf der Flüssigkeitsoberfläche verursachen. Die Partikeldichte von  $1,5 \text{ g/cm}^3$  ist aber kritisch zu betrachten, da durch die Lufteinschlüsse eine Reduzierung der Dichte verursacht wird und somit kann der Auftrieb nicht ohne weiteres durch die geringere Dichte überwunden werden. (Kessler, 1996; Schubert, 1990; Pfalzer, Bartusch, & Heiss, 1973; Heiss & Eichner, 2002)

Der vierte Teilabschnitt ist die „**Dispergierbarkeit**“ eines Pulvers, d.h. diese zeitbestimmende Phase beinhaltet den Zerfall und die Verteilung der Partikel in ihre Primärbestandteile. Für eine möglichst schnelle Dispergierbarkeit sollten die Partikel eine möglichst kleine gleichmäßige geometrische Abmessung aufweisen (Der Idealfall wäre hier eine Kugel). Desweiteren sind hier die Haftungskräfte wichtig (Siehe auch Punkt 3.2 „Agglomeration – Instantisierung“ Seite 8). Diese können in innere und äußere Haftungskräfte geteilt werden. Die äußeren Kräfte umfassen die Einzelbrücken zwischen verschiedenen Partikeln. Diese sollten möglichst schwach sein, damit die Verbunde möglichst schnell in einzelne Partikel zerfallen. Die Zerfallszeit ist dementsprechend kürzer bei schwachen Einzelbrückenverbindungen. Hilfreich sind dabei Festkörperbrücken, die aus einer schnell löslichen Substanz bestehen, oder Van-der-Waals-Haftungen zwischen den Partikeln enthalten. Als schnell lösliche Substanzen kommen nach Schubert (1990) Zucker oder auskristallisierte Salze beispielsweise in Frage. Um in wässrigen Medien abstoßende Kräfte zu erhalten, werden Dispergiermittel wie Lecithin verwendet. (Kessler, 1996; Schubert, 1990; Heiss & Eichner, 2002; Pfalzer, Bartusch, & Heiss, 1973)

Die obengenannten inneren Haftungskräfte sollten im Gegensatz dazu eine gewisse mechanische Stabilität aufweisen, d.h. die Partikel sollen nicht schon bei geringster mechanischer Belastung (beispielsweise dem Umschüttung von Silo- in eine Sacklagerung) in kleine Primärteilchen zerfallen. Ansonsten würde sich daraus eine negative ungleichmäßige Partikelgrößenverteilung ergeben, die durch einen hohen Feingutanteil die Porosität der Partikel verringert bzw. „verstopft“ und somit die Penetration der Flüssigkeit hemmt.

Die Dispergierbarkeit kann weiterhin auch durch den Eintrag von mechanischer Energie begünstigt werden. Das kann zum Beispiel durch Rühren oder ähnliches erfolgen. (Schubert, 1990; Kessler, 1996; Pfalzer, Bartusch, & Heiss, 1973; Heiss & Eichner, 2002)

Der fünfte Teilschritt ist das „**Auflösen der Partikel**“ (Siehe 5. in Abbildung 5). In diesem Abschnitt findet das eigentliche Lösen der zuvor benetzten, fein dispergierten Teilchen in einer Flüssigkeit statt. Die Partikel lösen sich und es entstehen immer größere Hohlräume, bis die Partikel vollständig zerteilt sind. Durch fein dispergierte, gleichmäßig geformte Teilchen und das oben genannte Einbringen mechanischer Energie, wie dem Rühren etc., kann die Auflösung ebenfalls gefördert werden. Eine weitere Verkürzung der Lösungszeit ist nach Schubert (1990)

die Amorphisierung von üblicherweise kristallin vorkommenden Bestandteilen. Da im Molkenproteinpulver die Lactose vorwiegend als amorpher Bestandteil vorliegt, wird die Löslichkeit der Lactose begünstigt. (Siehe auch Abschnitt „Lactose“ im Punkt 3.3.2 „weitere Bestandteile“ von Molkenproteinpulver; Seite 15) Der Nachteil an amorphen Bestandteilen ist wiederum die starke Hygroskopizität. Diese ist besonders nachteilig für die Lagerung der Pulver. (Kessler, 1996; Schubert, 1990; Heiss & Eichner, 2002; Pfalzer, Bartusch, & Heiss, 1973)

### 3.4.3 Veränderungen beim Auflöseverhalten

Im Idealfall wird davon ausgegangen, dass sich die Partikel während der Befeuchtung nicht verändern. Dieser Idealfall trifft nach Schubert (1990) zu, wenn die Schütthöhe ausreichend klein ist und das Pulver sich gut benetzen lässt. Es ist gegebenenfalls zu prüfen, ob die Annahme zumindest annäherungsweise zu trifft. Typische Veränderungen, die beim Auflöseverhalten entstehen können, sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

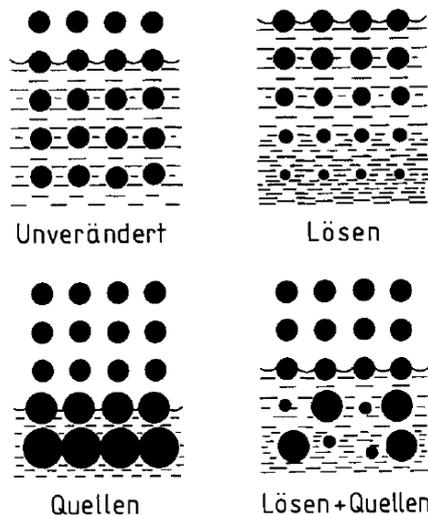


Abbildung 7: Veränderung während des Auflöseverhaltens (Schubert, 1990)

Nach Schubert (1990) kommt es durch das Lösen von Partikeln zu größeren Poren. Diese würden theoretisch eine gleichmäßig schnelle Befeuchtung auf Grund des steigenden Hohlraumvolumens hervor rufen. Gleichzeitig kann es aber durch die Quellung von gelösten Partikeln zum starken Viskositätsanstieg der Grenzflächenflüssigkeiten kommen, so dass die größeren Poren wett gemacht werden und die Befeuchtung so wieder langsamer verläuft. Ein Quellen der Partikel in der Grenzflächenschicht führt fortwährend zur Verlangsamung bzw. bis zum Stillstand der Befeuchtung. Wichtig ist dieser Aspekt bei quellenden Proteinen oder Kohlenhydraten. Wie in der obigen Abbildung dargestellt, kann eine solche Quellung

unterschiedlich verlaufen. Abhängig ist die Quellung zum Beispiel von der Schütthöhe des Pulvers oder der Benetzbarkeit. (Schubert, 1990)

Eine weitere Veränderung des Auflöseverhaltens ergibt sich aus der Verringerung der Schütthöhe des Pulvers auf der Flüssigkeitsoberfläche. Durch die benetzten und abgesunkenen Partikel wird dementsprechend der Pulverhaufen kleiner. Nach Schubert (1990) kann die Abnahme des Schütthaufes gegenüber der Zeit grafisch aufgetragen und berechnet werden. Die ausführlichen Angaben dazu sind durch Schubert (1990) angegeben.

Bei quellfähigen Lebensmittelbestandteilen ist die Schichthöhe des Pulverhaufens entscheidend. Diese sollte möglichst klein sein, damit nach Schubert (1990) ein instationärer schneller Befeuchtungsvorgang erzielt wird. Ist die Schütthöhe unvermeidbar hoch, sollten die Partikel möglichst große Agglomerate mit hohem Hohlraumvolumen sein, da die Befeuchtung vor dem Beginn der Quellung abgeschlossen sein sollte.

Die Löslichkeit und das Löslichkeitsverhalten sind grundlegend von einer Vielzahl von meist physikalischen Parametern abhängig. Die wesentlichen Abhängigkeiten sind die Grundbedingungen pH-Wert, Ionenkonzentration, Lösungsmittel und Temperatur. Aber auch weitere Eigenschaften wie zum Beispiel die Partikeloberfläche, Porosität oder Denaturierungsgrad der Proteine sind von Bedeutung. Im folgenden Abschnitt werden diese grundlegendsten Einflussfaktoren und ihre Auswirkungen erläutert.

(Cheftel, 1992; Bisig, 2005; Schubert, 1990)

### **3.4.4 Einflussfaktoren der Löslichkeit**

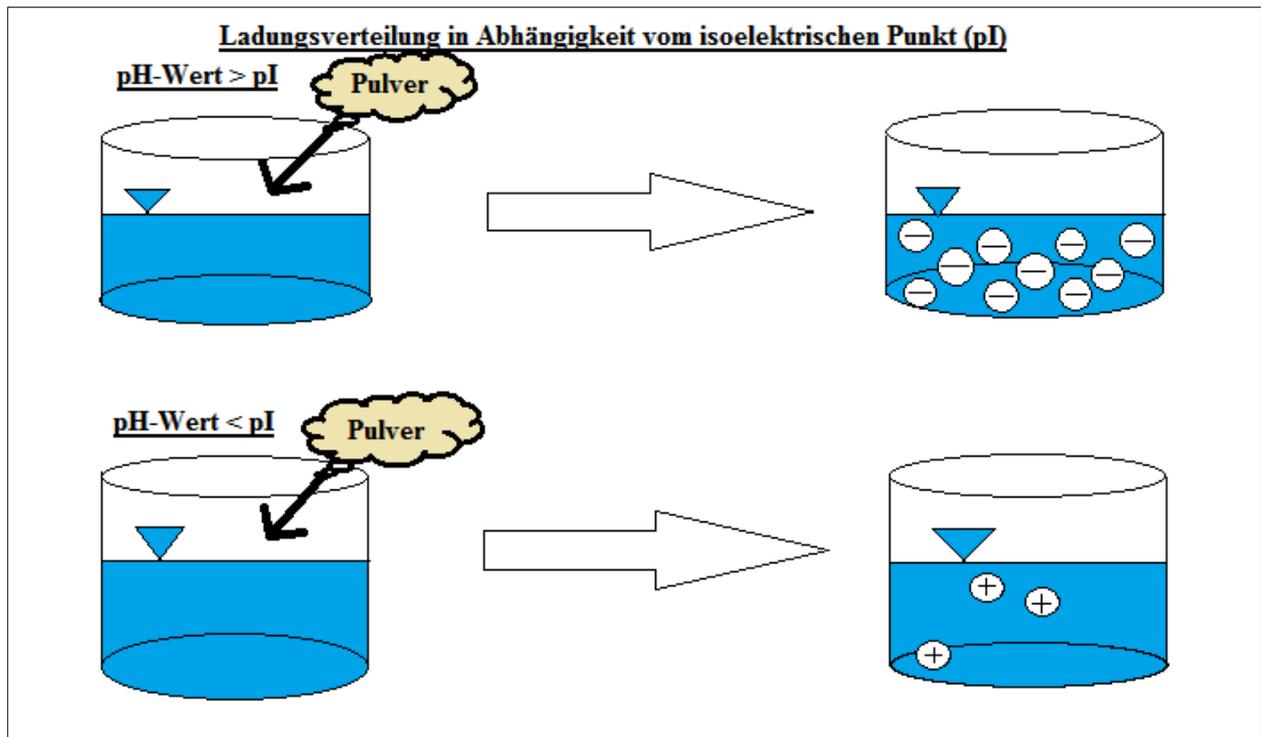
#### **3.4.4.1 pH-Wert**

Der pH-Wert des Proteinpulvers ist einer der wichtigsten physikalischen Parameter. Das Molkenproteinpulver unterliegt natürlichen Schwankungen, daher ist der pH-Wert des Molkenproteinpulvers auch mit einer Spannbreite von 6,2 bis 6,9 spezifiziert (wheyco GmbH, 2012). Bei einer Veränderung des pH-Wertes ergeben sich für die Molkenproteine neue Ladungsreste (Siehe auch Erläuterungen im Abschnitt „Zusammensetzung der Molkenproteinpulver“ Punkt 3.3.1 Proteine). Bei veränderter Ionisierung und Nettoladung der Proteine ergeben sich somit auch neue physikalische Eigenschaften für das Produkt. Desweiteren entstehen auf Grund der pH-Veränderung neue Wechselwirkungen zwischen den Proteinen sowie zwischen dem Lösungsmittel und den Proteinen.

Eine wichtige Rolle der Betrachtung des pH-Wertes ist der isoelektrische Punkt der Proteine. Nach Kurzhals (2003) ist der isoelektrische Punkt definiert als der pH-Wert einer Lösung, an

dem die gelösten amphoteren Stoffe keine Nettoladung aufweisen, d.h. die Anzahl der positiv- bzw. negativ-geladenen Gruppen der Moleküle ist gleich. Der isoelektrische Punkt von  $\alpha$ -Lactalbumin bzw.  $\beta$ -Lactoglobulin liegt bei 5,40 bzw. 5,26 (Cheftel, 1992). Am isoelektrischen Punkt sind die Wechselwirkungen zwischen den Proteinen am größten. Gleichzeitig sind die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und Proteine am geringsten, d.h. die Löslichkeit ist in diesem Bereich am schlechtesten. Auf Grund der ausgeglichenen Nettoladung ist es möglich, dass sich die Polypeptidketten annähern können. Es bilden sich dadurch Proteinaggregate, die zur Ausfällung des Proteins führen können. Generell kann durch die Absenkung des pH-Wertes unter dem isoelektrischen Punkt die Dissoziation der Säuregruppen reduziert werden, so dass die Nettoladung sinkt. Durch eine pH-Wert-Erhöhung über dem isoelektrischen Punkt kann die Nettoladung der Proteine erhöht werden. Gleichzeitig erfolgt mit der pH-Veränderung auch eine räumliche Konformationsänderung der Proteine (Siehe Punkt 3.3.1 Zusammensetzung der Proteine). Die Folge kann eine Begünstigung der Hydratisierungseigenschaft des Proteins sein.

Je nach pH-Wert sind also unterschiedlich elektrisch positiv oder negativ geladene Proteinketten vorhanden. Die gleichgeladen benachbarten Proteinketten stoßen sich dabei gegenseitig immer ab, dissoziieren in Lösung und zerfallen auf diese Weise. Nach Cheftel (1992) kann die Löslichkeit durch die Erhöhung der Nettoladung im neutralen bis alkalischen Milieu verbessert werden. Der Grund für die bessere Löslichkeit liegt nach Cheftel (1992) bei der Anzahl der elektrisch geladenen Gruppen. Da im pH-Bereich größer als der isoelektrische Punkt die Anzahl der negativ geladenen größer ist als die Anzahl der positiv geladenen Gruppen im pH-Bereich unter dem isoelektrischen Punkt. Zur Vereinfachung ist der Sachverhalt in der folgenden Abbildung skizziert.



**Abbildung 8: Ladungsveränderungen in Abhängigkeit des pH-Wertes und des isoelektrischen Punktes**

In der Abbildung 8 ist nach der Zugabe von Molkenproteinpulver, welches einen pH-Wert über oder unter dem isoelektrischen Punkt hat, die Veränderung der Nettoladung dargestellt. Der isoelektrische Punkt von  $\beta$ -Lactoglobuline und  $\alpha$ -Lactalbumin, die mengenmäßig am meisten vorkommen, liegt bei 5,40 bzw. 5,26 (Cheftel, 1992). Nach Cheftel (1992) kann demzufolge auf Grund der höheren Anzahl der negativen Ladungen im pH-Bereich größer als der isoelektrischen Punkt (somit auch der neutrale bis basische pH-Bereich) die Löslichkeit gesteigert werden, da in diesem Bereich mehr ionisierte Gruppen des Proteinmoleküls zur Verfügung stehen, die in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen gehen können.

Im Gegensatz dazu verschlechtert sich die Löslichkeit von Proteinen im sauren Bereich. Auch Kinsella (1984) bestätigt diese Verbesserung der Löslichkeit durch pH-Wert-Erhöhung. Demzufolge ist auch die Mitbetrachtung der enthaltenen Metallionen. Wichtig, da die Metallionen und der pH-Bereich vor allem eine Schwächung der intra- und intermolekularen Reaktionen bewirken. (Cheftel, 1992; Kurzhals, Lexikon Lebensmitteltechnik, L-Z, 2003; Kinsella J. E., 1984; Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993)

### 3.4.4.2 Ionenkonzentration

Ein weiterer wichtiger Einfluss ist die Konzentration und Art der Ionen. Verantwortlich für den Einfluss der Ionenkonzentration sind die konkurrierenden Bindungen zwischen den Wassermolekülen, Ionen und Proteinkettenresten. Die Ionen reagieren dabei mit der Ladung der Aminosäuren. Dadurch erfolgt eine Reduzierung der elektrostatischen Anziehung der benachbarten entgegengesetzt geladenen Gruppen und es kann so zu vermehrten Wechselwirkungen sowie Anlagerungen zwischen Protein- und Wassermolekülen kommen. Die Löslichkeit der Proteine kann laut Cheftel (1992) somit verbessert werden. Dieser Effekt wird auch als Einsalz-Effekt bezeichnet. Nach Cheftel (1992) ist der Einsalz-Effekt bei der Zugabe von neutralen Salzen vorhanden. Dabei liegt die optimale Konzentration der Salze zwischen 0,5 und 1,0 M (entspricht Mol pro Liter Wasser). (Cheftel, 1992)

Nach Wawra (2009) sind neutrale Salze, Salze in denen alle Wasserstoff-Atome der Säure dissoziieren bzw. durch Kationen ersetzt worden sind. Analog verhalten sich die neutralen Salze zu Basen. Es können keine sauren oder basischen pH-Veränderung durch die Zugabe von neutralen Salzen in Wasser entstehen.

In den folgenden Gleichungen ist das Verhalten von sauren, basischen und neutralen Salzen chemisch dargestellt.

Saures Salz: am Beispiel von Natriumhydrogensulfat in Wasser



Bei Zugabe Natriumhydrogensulfates in Wasser entsteht durch die Dissoziierung ein Schwefelsäure, welches einen sauren Charakter in der Lösung hervorruft.

Basisches Salz: am Beispiel von Soda in Wasser (starke exotherme Reaktion)



Durch die Zugabe von Soda in Wasser entsteht Natriumhydroxid, welches als starke Base einen basischen Charakter der Lösung hervorruft.

Neutrales Salz: am Beispiel von Natriumchlorid in Wasser

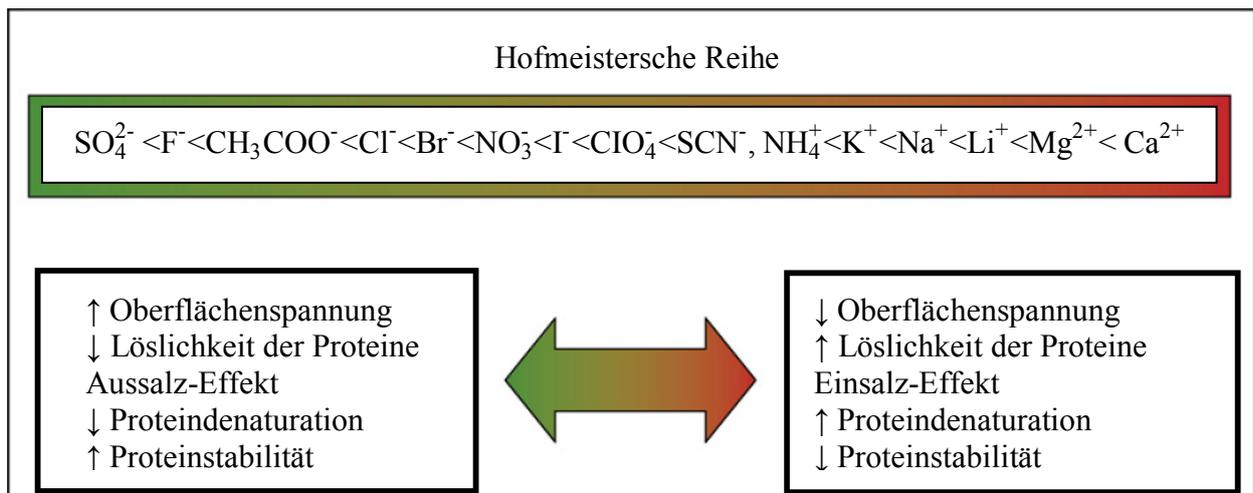


Beim Zerfall von Natriumchlorid in Wasser erfolgt keine Protonenaufnahme oder -abgabe, daher reagiert die Lösung neutral.

Nach Cheftel (1992) lässt sich vermuten, dass es bei einer Zugabe von basischen oder sauren Salzen zu Proteinen zu unerwünschten Proteinaggregationen, Proteinausfällungen und/oder Denaturierungen kommen könnte, die auf Grund der gebildeten Basen und Säuren entstehen. Die Vermutung bestätigt sich auch dadurch, dass zum Beispiel das Sulfat-Ion auf der linken Seite der Hofmeisterschen Reihe steht und somit den stärksten Einfluss auf die Ausfällung und Aggregation hat. (Cheftel, 1992)

Ab einer bestimmten Salzkonzentration relativiert sich der Einsalz-Effekt nach Cheftel (1992) auch wieder. Bei einem Anstieg der Salzkonzentration durch Zugabe von neutralen Salzen über 1,0 mol/l, kommt es zur Konkurrenz der Ionen, Protein- und Wassermolekülen. Bei entsprechender Ionenkonzentration stehen für die Solvathülle der Proteine nicht mehr genug Wassermoleküle zu Verfügung, da die vorhandenen Wassermoleküle vorrangig an die Ionen gebunden sind. Die Folge ist, dass die Wechselwirkungen zwischen den Proteinen steigen und so zu einer Proteinaggregation oder -ausfällung führen können. Dieser Effekt wird auch als Aussalzeffekt bezeichnet.

Die Auswahl der verwendeten Ionen hat auch einen zunehmenden Einfluss auf die Löslichkeit. Es werden dafür Ionen nach der Hofmeisterschen Reihe von 1888 eingeteilt. Die Hofmeistersche Reihe beschreibt die unterschiedliche Fällungswirkung von Ionen auf Proteine. Demzufolge haben Ionen einen unterschiedlich starken Einfluss auf Proteine, die in Wasser gelöst sind.



**Abbildung 9: Hofmeistersche Reihe von 1888 (Cheftel, 1992)**

Die Ionen auf der linken Seite, welche schwach an die Proteinoberfläche gebunden, stabilisieren die Proteinstruktur und fördern außerdem die Hydratation des Proteins und haben ein größeres Molekülvolumen. (Damodaran, 2006; Zhang & Cremer, 2006). Daraus folgt, dass die präzipitative

Wirkung der links-stehenden Ionen weit größer ist. Das bedeutet für die Praxis, dass zum Beispiel das Sulfat-Ion besonders die Proteinausfällung und –aggregation fördert.

Auf Grund der geringen Hydrationsenergie und des kleinen Molekülvolumens der rechts-stehenden Ionen, wird vorrangig die Auffaltung und Dissoziation der Proteine gestützt. Dadurch kann beispielsweise die Oberflächenspannung reduziert und die Löslichkeit durch den Einzalzeffekt erhöht werden. Das Ion auf der rechten Seite weist auch eine feste Bindung an der Proteinoberfläche auf und führt dadurch zu Dehydration des Proteins (Damodaran, 2006). Folglich heißt das, dass die Ionen auf der rechten Seite der Hofmeisterschen Reihen die Löslichkeit der Proteine positiv beeinflussen. (Cheftel, 1992; Wawra & a., 2009; Töpel, 2007; Kinsella J. E., 1984; Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993; Damodaran, 2006)

Vielfach diskutiert ist der Zusammenhang des Calcium-Ions aus der Hofmeisterschen Reihe in Bezug auf die Proteinlöslichkeit. Einige Wissenschaftler betonen laut Moor (1993) die Wichtigkeit des Calcium-Ions für die Löslichkeit, andere wiederum definieren als wichtigste Einflussfaktoren die Hydrophobizität, Polypeptidketten usw. sind. Sicher ist aber, dass nicht nur ein Faktor bestimmend ist, sondern für die Funktionalität verschiedenste Zusammenhänge von Ionen, Proteinen, polaren Lipiden usw. wichtig sind. Das Calcium-Ion spielt eine wichtige Rolle bei weiterführenden physikalischen Eigenschaften, wie der Gelierung und Emulsionseigenschaft. Somit kann das Calcium-Ion nicht vollständig aus der Zusammensetzung des Molkenproteinpulvers entfernt oder verändert werden. Nach Schmidt (1981) und Morr (1985) ist eine hitzeinduzierte Denaturierung und Calcium-Aggregation vor einer Sprühtrocknung schädlich für die Proteinlösung ist. Um eine Steigerung der Löslichkeit und Gelierung zu erreichen ist es nach Johns et al. (1981) ratsam, einen Austausch der Calcium-Ionen mit Natrium-Ionen durch einen Ionentauscher vorzunehmen. (Morr C. V., 1976; Johns & Ennis, 1981; Schmidt, 1981; Morr C. , Functionality of heated milk proteins in dairy and related foods, 1985; Morr C. V., 1976; Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993)

### **3.4.4.3 Temperatur**

Die Temperatur ist ein Faktor, der den meisten messbaren Einfluss auf die Löslichkeit während Herstellung, Lagerung und Gebrauch hat. Das Hauptaugenmerk liegt in dieser Arbeit auf der Herstellung des Molkenproteinpulvers, d.h. genauer auf dem Einfluss durch Temperaturerhöhungen während der Herstellung. Laut Cheftel (1992) steigt die Energie

innerhalb eines Moleküls bei Temperaturen zwischen 40 und 50 °C so stark an, dass Bindungen der sekundären und tertiären Struktur gelöst werden. Desweiteren beinhalten Molkenproteine eine relativ hohe Konzentration an Thiolgruppen und Disulfidbrücken. Bei Zerstörung der strukturstabilisierenden Bindungen und funktionellen Gruppen neigen Molkenproteine zur Denaturierung. (Cheftel, 1992; Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993)

Die Folge einer Denaturierung ist, dass die meisten Eigenschaften aus dem nativen Zustand der Proteine verloren gehen. Durch die Denaturierung wird zusätzlich die Oberfläche der Proteine verringert und somit auch eine Limitierung der verfügbaren polaren Gruppen zur Wasserbindung. Andererseits kann es bei sehr großen Molekülen zur Entfaltung der Struktur führen, welche dann gefolgt von einer Zunahme der Dissoziation und den polaren Gruppen zu einer verbesserten Wasserbindung führen können. Bei Molkenproteinen kommt es bei einer zu starken Erhitzung zusätzlich zu einer irreversiblen Gelierung und somit zum vollständigen Verlust der Löslichkeit. (Cheftel, 1992)

Besonders im Zusammenhang zwischen Temperatur und pH-Wert bestehen starke Abhängigkeiten. Nach Modler (et al., 1977) sind Molkenproteine weniger empfindlich gegen Hitze bei einem saurem pH-Wert (nahe dem isoelektrischen Punkt von 4,8) als bei einem neutralem pH-Wert. Diese These kann aber nur teilweise durch weitere Literaturangaben bestätigt werden. Durch Untersuchungen von de Wit (et al., 1986) kann nur eine sehr starke Empfindlichkeit des  $\alpha$ -Lactoglobulins gegenüber Denaturierung bei ca. pH 4,5 bis pH 4,6 nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse sind aber nur teilweise durch andere Untersuchungen widerlegt. Es zeigte sich, dass WPC-Untersuchungsergebnisse von Modler & Emmons (1977) im neutralen pH-Bereich eine größere Empfindlichkeit des  $\alpha$ -Lactoglobulins aufweist als im sauren Bereich.

Weiterhin ergaben sich aber auch Unterschiede im Ausmaß der Temperaturveränderung mit pH-Unterschieden. Nach Richert (et al., 1978) ergab es massive Proteinaggregationen bei pH 4 und 5 und bei höherem pH-Wert ergaben sich vermehrt Proteindenaturierungen. Der Einfluss der Temperatur in Bezug auf andere physikalische Parameter, wie der Emulsionskapazität, Gelstärke, Schaumstabilität, ist nach Literaturangaben umstritten und bedarf es weiteren Untersuchungen. Es ist daher sehr fraglich, in wie weit auch ein Einfluss auf die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit besteht.

(Kurzahls, Lexikon Lebensmitteltechnik, A - K, 2003; Cheftel, 1992; Modler & Emmons, 1977; de Wit, Klarenbeek, & Adamse, 1986; Richert, Morr, & Mangino, 1978)

#### 3.4.4.4 weitere Einflussfaktoren

Weitere Einflussfaktoren sind physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Partikelgröße, Porosität usw. Die physikalischen Parameter werden vor allem durch die Art und Weise der Trocknung eines Pulvers beeinflusst. Die Trocknungsbedingungen beeinflussen sowohl die Teilchengröße und Porosität an der Partikeloberfläche als auch die Partikeloberfläche im inneren des Partikels. Die Folge dieser Parameter ist auch eine Beeinflussung der späteren Benetzbarkeit, Wasserabsorption, Löslichkeit usw.. Im Allgemeinen kann eine Porositätserhöhung nach Cheftel (1992) durch eine schnelle Wasserverdampfung erfolgen. Cheftel (1992) merkt dazu an, dass mit dem schnellen Wasserentzug auch eine minimale Migration von Salzen und/oder Kohlenhydraten an Partikeloberfläche bewirkt wird. Eine weitere Möglichkeit der Porositätserhöhung ist der Einschluss von Gasblasen in der ursprünglichen Proteinlösung vor der Trocknung oder eine gezielte Agglomeration der Pulverpartikel. (Cheftel, 1992)

Dennoch ist zu beachten, dass es durch die Pulvertrocknung oft zu weitreichenden Proteinaggregation oder Denaturierungen kommen kann, insbesondere wenn zur Trocknung des Pulvers Temperaturen über 150 °C verwendet werden. Derartige Denaturierungen beeinflussen die Löslichkeit, das Wasserbindevermögen und die biologische Wertigkeit. Nach Kessler (1996) können auch die Aminosäuren, insbesondere Lysin durch die Trocknung geschädigt werden. (Siehe auch Punkt 3.4.2 Auflösungsverhalten, Seite 19) (Cheftel, 1992; Kessler, 1996)

Auch die Wahl des Lösungsmittels hat einen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten von Proteinen. Es kann zwischen unpolaren und polaren Lösungsmitteln unterschieden werden. Die Zugabe von polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Aceton oder Ethanol, senkt die Dielektrizitätskonstante des Milieus und führt zu einer Reduzierung der Löslichkeit. Dagegen ist Wasser dabei der einzige Grundbestandteil, der in nahezu allen Stoffen vorhanden ist, und Wasser kann gleichzeitig auch als Lösungsmittel reagieren. Um den Einfluss des Lösungsmittels möglichst gering zu halten, sind nach Literaturangaben alle Darstellungen mit dem Lösungsmittel „Wasser“ betrachtet. (Cheftel, 1992).

Auch der Gehalt an anderen Inhaltsstoffen wie zum Beispiel Lactose ist wichtig für das Löslichkeitsverhalten des Pulvers. Wie schon in Tabelle 2: Inhaltsstoffe von verschiedenen Molkenproteinkonzentraten (modifiziert nach Spreer, 2011) (Seite 7) gezeigt, wird der Lactosegehalt mit steigendem Proteingehalt geringer. Da die Lactose vorwiegend als amorpher Bestandteil vorliegt, löst sich die Lactose im Vergleich zum Molkenprotein schnell. Nach Walstra (1984) wird die amorphe Lactose durch Wasserzugabe mehr „verdünnt“ als „aufgelöst“.

Im Gegensatz zu Lactose wirkt der Fettbestandteil eher als löslichkeitshemmender Faktor

für die Löslichkeit. Auf Grund seines chemischen Aufbaus ist das Fett nicht in Wasser löslich, sondern kann nur fein verteilt sein. Es kann jedoch an den Grenzflächen von Pulver und Lösungsmittel den Kontaktwinkel negativ beeinflussen. Nähere Erläuterung zu den inhaltsstofflichen Aspekten sind in Punkt 3.3 „Zusammensetzung der Molkenproteinpulver“, Absatz 3.3.2 „weitere Bestandteile“ (Seite 15) zu finden.

(Cheftel 1992, Töpel 2007, Kessler 1996, Walstra ,2006)

Die verschiedenen Einflussfaktoren zeigen ein breites Spektrum für mögliche Beeinflussungen der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit. Diese Einflussfaktoren sind Grundlage für die Versuchsplanung. Zur Relativierung dieser Parameterauswahl muss an dieser Stelle ergänzt werden, dass zahlreiche Literaturangaben in Hinsicht auf Funktionalitätsbeeinflussung von Molkenproteinen auf Versuche im Labormaßstab beruhen, weshalb diese auf ein Endprodukt nur bedingt übertragen werden können. (Morr C. , Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Prope, 1993).

### **3.4.5 Testmethoden zur Löslichkeitsbestimmung**

Die Löslichkeit als physikalische Eigenschaft ist nicht direkt messbar. Daher muss eine Vergleichsgröße für die Löslichkeit herangezogen werden. Nach Literaturangaben gibt es eine Reihe von Messmethoden zur Löslichkeitsbestimmung. Beispiele für diese Methoden sind:

- „Benetzbarkeit“ nach GEA Niro (2006);
- „Slowly Dispersible Particles in Agglomerated Milk Powder“ nach GEA Niro (2006);
- „Bestimmung der Löslichkeit von Milchpulver (nach ADPI)“ laut VDLUFA Methodenhandbuch VI (1996);
- „Determination of Solubility Index“ nach ADPI (2002);
- „Determination of Dispersibility of Instant-Nonfat-Dry Milk (modified Moats-Dabbah Method)“ nach ADPI (2002).
- „Unlöslichkeitsindex“ nach IDF Methode 129 A: 1988;
- „Benetzbarkeit “ bzw. „Dispergierbarkeit“ nach IDF Methode 87:1979 etc.

Ein Großteil der Messmethoden findet unter standardisierten Bedingungen statt, so dass einheitliche Rahmenbedingungen bei allen Messungen gegeben sind. Aber einige dieser Methoden weisen schon im Vorfeld Schwierigkeiten in den einzelnen Untersuchungsabläufen, Reproduzierbarkeiten und Genauigkeiten auf. Zum Beispiel kann das manuelle Rühren keine einheitlichen Bedingungen gewährleisten. Es kommt daher zu eine subjektiven Einfluss auf die

Testmethode. Wie zum Beispiel bei „Benetzungsmessmethode“ nach GEA Niro, hier ist fragwürdig in wie weit eine Reproduzierbarkeit gewährleistet wird. Desweiteren sind die Messmethoden sich im Ablauf sehr ähnlich, so dass die Methoden nach den unterschiedlichen Prinzipien geordnet werden können. Im Folgenden sind diese kurz erläutert (Die konkrete Durchführung ist in Punkt 4.7.1 „Methoden nach Literaturangaben“, Seite 49, beschrieben):

### 1. Bestimmung des Löslichkeitsindex:

Dieses Verfahren beruht auch standardisierten Bedingungen des IDF Standard 129 A:1988 und nach einem „ADPI Standard for Dry Milks“ aus dem Jahre 2002.

Dies ist eine Messung für die Fähigkeit, wie sich Pulver in Wasser auflösen können. Es ist definiert als Volumen des Sedimentes in Millilitern nach Zentrifugierung. Normalerweise ist diese Methode für Magermilch, Vollmilch und Süßbuttermilchpulver verwendet. Es kann aber auch problemlos auf andere trockene, lösliche Molkereiprodukte appliziert werden. Das Messprinzip beruht auf der Auflösung des Pulvers in Wasser bei vorgegebener Temperatur und anschließender Zentrifugierung. Durch weitere Wasserauffüllung und Zentrifugieren des Rückstandes kann das Volumen des unlöslichen Rückstandes abgelesen werden. Die Messmethodik ist schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt.

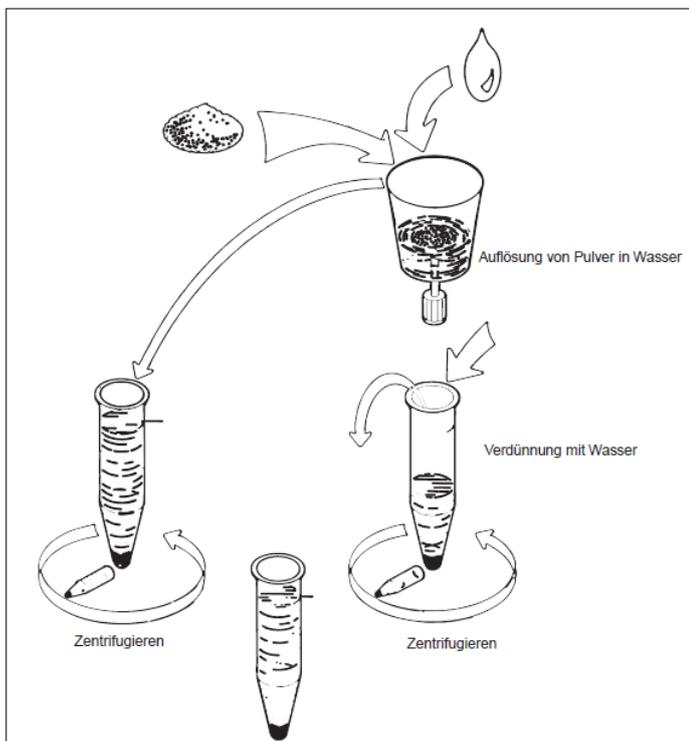


Abbildung 10: Bestimmung des Löslichkeitsindex (GEA Niro, 2006)

Das Sediment (schwarzer Bereich im unteren Teil des Zentrifugenglases) wird in Millilitern angegeben und entspricht dem Löslichkeitsindex. Dieser sollte gewöhnlich nach GEA Niro (2006) für eine gute Löslichkeit weniger als 0,2 ml betragen

## 2. Bestimmung der Benetzbarkeit nach IDF Standard 87:1979:

Die Benetzbarkeit wird als Zeit in Sekunden erfasst, die alle Teilchen einer Trockenmilchprobe brauchen, um unterhalb die Wasseroberfläche zu sinken bzw. von Wasser erfasst werden. Die Zeit beginnt mit der Platzierung des Pulvers auf der Wasseroberfläche. Es findet dabei kein Rühreintrag statt. Skizzenhaft ist das Messprinzip in der folgenden Abbildung dargestellt.

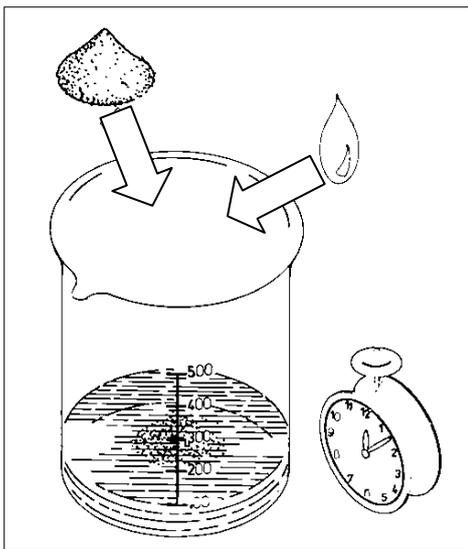


Abbildung 11: Bestimmung der Benetzung (GEA Niro, 2006)

Dieses Verfahren ist sehr einfach und kann bei nahezu allen Trockenmolkereiprodukten angewandt werden. Für ein instantisiertes Pulver gilt eine maximale Benetzbarkeit von 60 s. Die Zeitmessungen für eine Probe dürfen nicht mehr als 20 % voneinander abweichen, da sonst keine Reproduzierbarkeit gewährleistet werden kann.

## 3. „Determination of Dispersibility of Instant-Nonfat-Dry Milk (modified Moats-Dabbah Method)“:

Diese Messmethode für die Löslichkeit beruht auf einer Dichtemessung von Proteinlösungen. Die Pulverlösung wird durch manuelles Rühren in Wasser hergestellt. Das Rühren erfolgt nach einem vorgegebenen Prinzip und in vorgegebener Zeit. Anschließend erfolgt die Trennung der Lösung mittels Siebfraction. Der Siebturm wird

dabei nach Ablauf eines Zeitintervalls um  $180^\circ$  gedreht. Im letzten Schritt erfolgt die Dichtebestimmung mittels Aerometer bei einer Temperatur von 21 bis 23 °C.

Der ermittelte Dichtemesswert kann durch Berechnung in eine prozentuale Löslichkeit umgewandelt werden.

Vorgegeben ist diese Methode für instantisiertes Magermilchpulver. Problemlos kann diese Messmethode auch auf andere lösliche Pulver übertragen werden.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Versuchsplanung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Optimierung des Löslichkeitsverhaltens von unterschiedlichen Molkenproteinkonzentraten. Innerhalb von verschiedenen Versuchsreihen ist der Einfluss von löslichkeitsabhängigen Größen auf die funktionelle Eigenschaft „Löslichkeit“ zu untersuchen. Die Untersuchungen sind an zwei Molkenproteinpulvern mit variierten Proteingehalten durchzuführen.

Für die Löslichkeit eines Molkenproteinpulvers in Wasser sind im Punkt 3.4.4 („Einflussfaktoren auf die Löslichkeit“, Seite 24) diverse Einflussfaktoren erläutert. Insbesondere durch den pH-Wert und der Ionenkonzentrationen ist laut Literatur eine große Beeinflussung gegeben. Da aber die Funktionalität von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist, können die Einflussfaktoren nur als Hypothese für eine Verbesserung der Löslichkeit betrachtet werden. Es gilt dabei, eine produktspezifische Optimierung des Löslichkeitsverhaltens von Molkenproteinpulver anzustreben.

Durch die Literatur ist ein Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit beschrieben. Dem zu Folge kann bei einer pH-Wert-Erhöhung im neutralen bis leicht basischen Milieu eine Erhöhung der Löslichkeit erreicht werden (Cheftel, 1992). Der pH-Wert des Molkenproteinpulvers des Unternehmens liegt in 10-prozentiger Lösung ungefähr bei 6,5. Daher ist in Anlehnung an Lee, et al. (1992) in der Versuchsreihe ein pH-Wert von 7,0 bzw. 7,5 einzustellen. Um den Einfluss von unterschiedlichen Basen zu untersuchen, werden zwei unabhängige lebensmitteltaugliche Basen, Natrium- und Kaliumhydroxid, verwendet.

Als zweite wichtige Einflussgröße ist die Ionenkonzentration benannt. Diese wird durch die Zugabe von neutralen Salzen beeinflusst. Um die Einflussintensität der Ionen zu untersuchen werden zwei verschiedene Salze bei der Produktion des Molkenproteinpulvers zugegeben. Die Auswahl der Salze erfolgt an Hand der Hofmeisterschen Reihe von 1888 (Siehe Punkt 3.4.4.2, Seite 27). Als Ionen werden für die zweite Versuchsreihe sind Magnesium und Kalium verwendet. Laut der Hofmeisterschen Reihe sollte das Ion Magnesium einen stärkeren Einfluss auf eine Löslichkeitsverbesserung hervorbringen (Nähere Erläuterungen in Punkt 3.4.4.2, Seite 27). Die Ionen Magnesium und Kalium werden in Verbindung mit Chlorid als neutrale Salze während des Versuches dazugegeben.

Als weitere wichtige Einflussgröße ist laut Literatur die Temperatur beschrieben. Da diese Einflussgröße auch in Bezug auf die Pasteurisation, Trocknung sowie Mikrobiologie usw. betrachtet werden muss, ist dieser Bereich sehr umfangreich. Eine Erhöhung der Temperatur

hätte aber zur Folge, dass eine stärkere Denaturierung der Proteine erfolgen würde. Durch eine Temperaturveränderung im Prozessverlauf muss immer die Mikrobiologie betrachtet werden, da laut Spezifikation eine maximale Gesamtkeimzahl von 50.000 KBE/ml nicht überschritten werden darf. Aufgrund der umfangreichen Thematik wird die Temperaturveränderung im Prozessablauf in dieser Arbeit vernachlässigt.

Um den Einfluss durch das Lösungsmittel möglichst gering zu halten, wird in den folgenden Versuchen und Untersuchungen nur mit destilliertem Wasser gearbeitet.

Da im Rahmen des Unternehmens vorrangig Molkenproteinkonzentrate mit 35 % und 60 % Proteine i.Tr. hergestellt werden, beziehen sich die Versuchsreihen auch auf diese beiden Molkenproteinpulver. Die steigende Proteinkonzentration gibt einen Anhaltspunkt für eine Voraussage der physikalischen Eigenschaften bei Molkenproteinpulver mit 80 % Protein i.Tr..

Für die erste Versuchsreihe, die Veränderung der Ionenkonzentration, sind folgende Versuche vorgesehen.

**Tabelle 3: Versuchsplanung erste Versuchsreihe – Veränderung der Ionenkonzentration**

Versuchsnummer	WPC mit folgender Proteinkonzentration (%)	Salzzugabe
1.1.0 - Vergleichsmuster	35	-
1.1.1	35	MgCl <sub>2</sub>
1.1.2	35	KCl
1.2.0 - Vergleichsmuster	60	-
1.2.1	60	MgCl <sub>2</sub>
1.2.2	60	KCl

Vor dem Produktionsbeginn ist die Salzlösung auf ein Prozent bezogen auf die Trockenmasse zu berechnen und in Lösung zu versetzen. Die Berechnung der Salzzugabe ist in Punkt 4.4 (Seite 42) erläutert. Im Anschluss ist die Rohmolke im Produktionsmaßstab zu ultrafiltrieren und mittels Eindampfung zu konzentrieren. Die Salzzugabe erfolgt kontinuierlich während der Eindampfung in den Vorlauf des Fallstromverdampfers. Die Sprühtrocknung erfolgt in den Hauptversuchen 1.1.1 bis 1.2.2 durch den APV Sprühturm des Unternehmens (Nähere Erläuterung zur Sprühturmauswahl in Punkt 5.1.1.5 „Einfluss der Sprühtrocknungstürme“, Seite 67). Die Vergleichsmuster 1.1.0 und 1.2.0 für diese Versuchsreihe werden durch eine Datensammlung des Unternehmens definiert. Die Datensammlung der Standard-WPC ist in Punkt 4.9 (Seite 53) zusammengefasst. Um eine möglichst genaue Vergleichbarkeit der

Versuche und der tatsächlichen Produkte zu gewährleisten, wird die Versuchsreihe im Produktionsmaßstab durchgeführt.

Für die zweite Versuchsreihe, Veränderung des pH-Wertes, sind folgende Versuche geplant.

**Tabelle 4: Versuchsplanung der zweiten Versuchsreihe - Veränderung des pH-Wertes**

Versuchsnummer	WPC mit Proteinkonzentration in %	Hydroxidzugabe	pH-Wert
2.1.0 - Vergleichsmuster	35	-	-
2.1.1	35	NaOH	7,0
2.1.2	35	NaOH	7,5
2.1.3	35	KOH	7,0
2.1.4	35	KOH	7,5
2.2.0 - Vergleichsmuster	60	-	-
2.2.1	60	NaOH	7,0
2.2.2	60	NaOH	7,5
2.2.3	60	KOH	7,0
2.2.4	60	KOH	7,5

Bei dieser Versuchsreihe ist der Rohstoff Molke im Produktionsmaßstab zu ultrafiltrieren und anschließend mittels Fallstromverdampfer zu konzentrieren. Da die Veränderung des pH-Wertes über den spezifizierten Werten des Unternehmens liegen, ist das Molkenproteinkonzentrat im Technikumsmaßstab weiter zu verarbeiten, d.h. das Konzentrat ist im Technikumsmaßstab an den geforderten pH-Wert anzugleichen. Für jeden Versuch wird eine Probenmenge von ca. 20 l Molkenproteinkonzentrat benötigt. Bei allen Versuchen, ausgenommen die Vergleichsmuster 2.1.0 und 2.2.0, ist der pH-wert des Konzentrates mit Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid einzustellen. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt dann in einer Konzentratlösung mit 10 % Trockenmasse. Nach der pH-Wert-Einstellung erfolgt die Trocknung im Technikumsmaßstab. Die Vergleichsmuster 2.1.0 bzw. 2.2.0 gelten als sogenannte „Blindwert“ für die WPC 35 bzw. WPC 60 der zweiten Versuchsreihe.

Weiterführend sind die einzelnen Herstellungsanlagen und einzelnen Prozessveränderungen der Versuchsreihen aufgelistet und erläutert.

## 4.2 Anlage im Produktionsmaßstab

In Abbildung 12 ist der verfahrenstechnische Ablauf der WPC-Herstellung dargestellt.

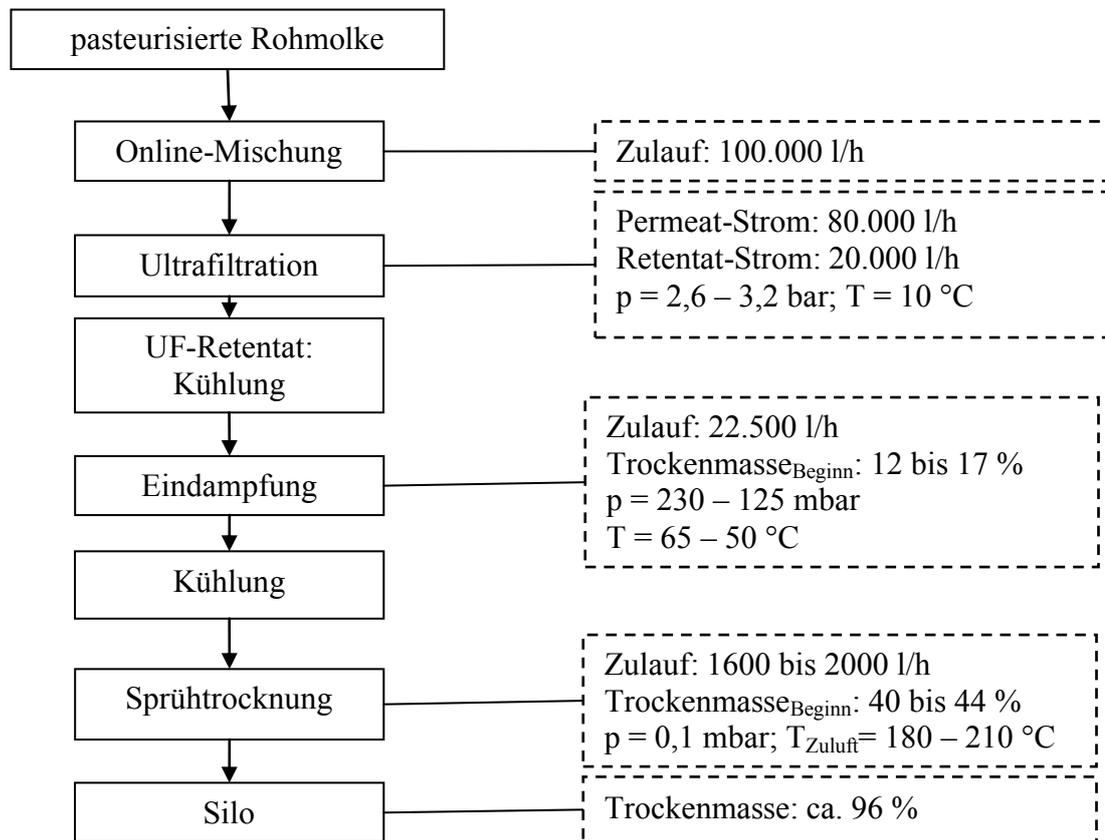
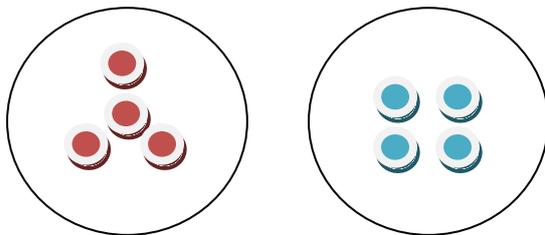


Abbildung 12: Herstellungsprozess im Produktionsmaßstab

Im Unternehmen wird für die Herstellung Dünnmolke- und Molkenkonzentrat verwendet. Diese wird im ersten Produktionsschritt gemischt und pasteurisiert. Anschließend erfolgt die Fraktionierung der Molke mittels Ultrafiltration. Die Ultrafiltrationsmembran sind Spiralwickelmodule mit einer Molekulargewichtsgrenze von 10 kDalton (entspricht 10 kg pro mol). Der Retentatstrom wird im weiteren Verlauf gekühlt. Als nächstes erfolgt die Eindampfung des UF-Retentates. Dabei erfolgt zunächst eine Vorerhitzung mittels Plattenwärmetauscher. Anschließend wird das Retentat in einem dreistufigem Fallfilmverdampfer mit mechanischer und thermischer Brüdenverdichtung unter Vakuum konzentriert. Es erfolgt dabei ein indirekter Wärmeübergang mittels Dampf an den Wänden der senkrecht verlaufenden Röhren des Verdampfers. Die einzelnen Prozessdaten, wie zum Beispiel der Temperatur usw., sind zusammenhängend im Anhang zu finden. Nach der Eindampfung hat das Konzentrat eine Trockenmasse von 40 bis 44 %. Nach der Eindampfung folgt eine Kühlung und Stapelung des Konzentrates. Grundlagen über den Aufbau der Eindampfungsanlage sind ausführlich durch Kessler (1996) beschrieben.

Der dritte Produktionsabschnitt ist die Sprühtrocknung. Für die erste Versuchsreihe „Veränderung der Ionenkonzentrationen“ sind die zwei Sprühtrocknungstürme des Unternehmens zu verwenden. Für die zweite Versuchsreihe „Veränderung des pH-Wertes“ ist der Sprühtrocknungsturm in Technikumsmaßstab verwendet (Siehe Punkt 4.3). Die Trocknung erfolgt mit zwei Sprühtürmen, die jeweils Hochdruckdüsenvorrichtungen zur Konzentratversprühung enthalten. Eine Sprühtrocknungsanlage des Unternehmens ist von der Firma APV Anhydro AS (Typ IK 16/77). Diese ist mit einem Fließbett (Typ 46 R9 und Filter (Typ AF 46) ausgestattet. Die zweite Sprühtrocknungsanlage ist ein Mehrstufentrockner von der Firma GEA Niro (Typ MSD-0360-R), ebenfalls mit Fließbett und Filtersystem ausgestattet. Beide Trocknungsanlagen wurden 1994 gebaut. Eine Modernisierung erfolgte bei dem Sprühturm der Firma APV Anhydro im Jahre 2010 und bei GEA Niro in Jahre 2007. Grundlagen für den Aufbau der Sprühtrocknungsanlage sind nach Kessler (1996) beschrieben.

Die Einspeisungsvorrichtung ist zentrisch im Kopfraum des Sprühturmes angebracht. Durch die Düsenvorrichtung wird der Speisestrom in kleine Tröpfchen zerteilt. Beide Sprühtürme besitzen jeweils 4 Einstoffdüsen mit einem Durchmesser von 1,6 mm. Die Anordnung der Düsen ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.



**Abbildung 13: Sprühdüsenanordnung; links: GEA Niro-Sprühturm; rechts: APV Anhydro (nicht maßstabsgetreu)**

Durch die unterschiedliche Anordnung der Sprühdüsen ergeben sich auch Unterschiede in der Trocknung und Pulverbeschaffenheit.

Nach der Einspeisung des Konzentrates erfolgt die Trocknung der Tröpfchenpartikel im Sprühturm. Dafür wird ein Heißstrom aus trockener Luft im Gleichstrom in den Sprühturm geleitet. In der folgenden Abbildung ist schematisch der Aufbau einer Sprühtrocknungsanlage dargestellt.

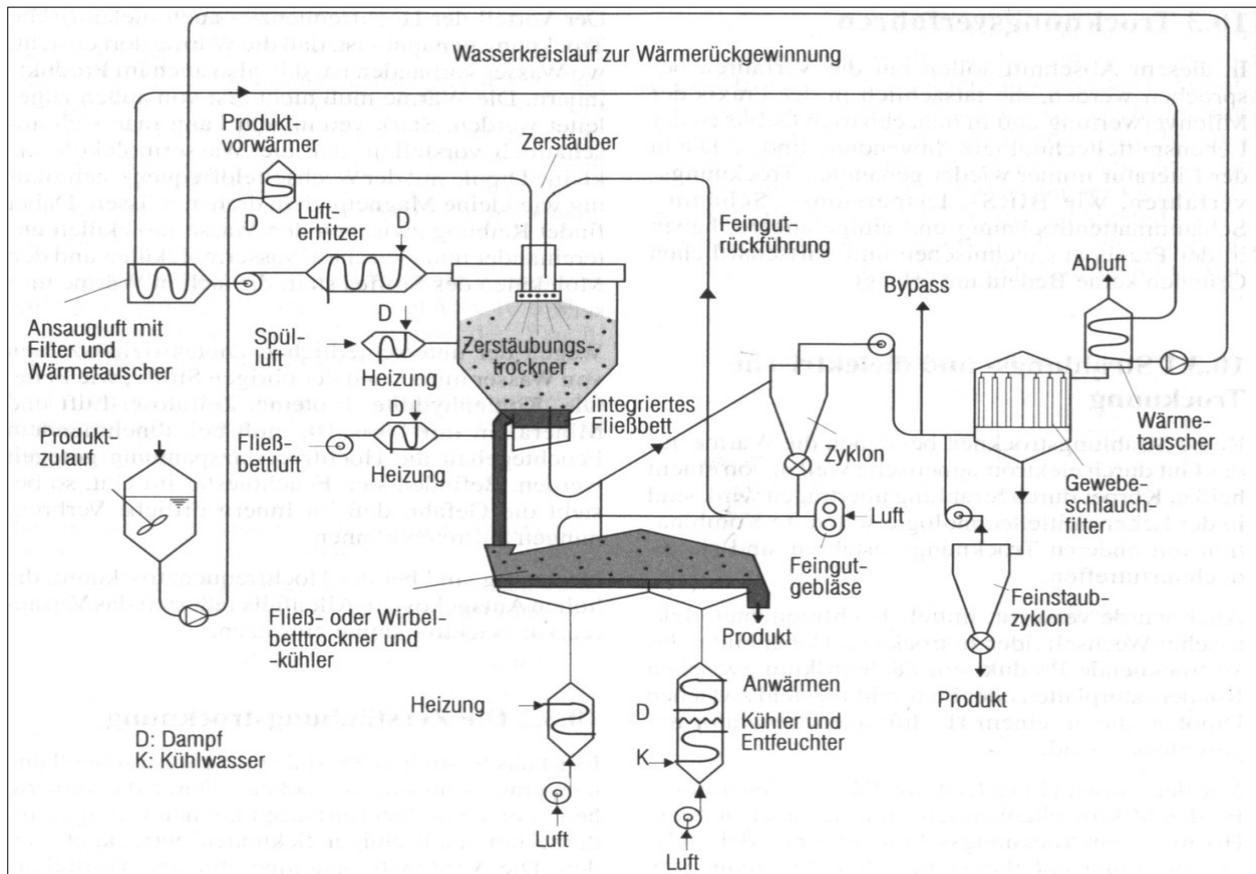


Abbildung 14: Sprühtrocknungsanlage (Kessler, 1996)

Im unteren Teil des Konus wird das Pulver durch ein internes und externes Fließbett nachgetrocknet. Im externen Fließbett, auch Wirbelschichtrockner genannt, sind verschiedene Sektionen vorhanden, die durch Wehre getrennt sind. Der APV-Sprühturm besitzt 2 und der Niro-Sprühturm besitzt 3 dieser Sektionen. In diesen Sektionen ist eine temperierte Zuluftzuführung vorhanden, die das Pulver weiter nachtrocknet (Bake K. , 2003).

Die einzelnen Prozessdaten der Sprühtrocknungsanlage befinden sich in tabellarischer Form im Anhang. Auf Grund der unterschiedlichen Bauweise der beiden Sprühtürme ergeben sich Unterschiede in der Pulverbeschaffenheit und somit auch in den physikalischen Eigenschaften. (Kessler, 1996; wheyco, 2012)

### 4.3 Anlage im Technikumsmaßstab

Die Herstellung des Molkenproteinkonzentrates für die zweite Versuchsreihe (Veränderung des pH-Wertes) erfolgt von der Mischung der Rohmolke bis einschließlich der Eindampfung im Produktionsmaßstab. Für die Trocknung des Konzentrates wird eine Sprühtrocknungsanlage der

Firma GEA Niro, Typ FSD-4, Baujahr 2000 (Identifikationsnummer: 096-0053-00) mit einer Wasserverdampfungsleistung von 15 kg/h verwendet.

Die Versuchsanlage des MLUA Oranienburg besteht aus einem Sprühturm mit einer zentrisch angeordneten Einspeisungsanlage mit integrierter Feinpulverrückführung im Technikumsmaßstab. Das Prinzip der Sprühtrocknung ist das Gleiche wie im vorherigen Abschnitt. Die detaillierte Sprühtrocknungsanlage ist im Anhang als Anlagenzeichnung (Seite 128) dargestellt.

Der Zerstäuber besteht aus einem Gleichstrom-Zweistoff-Düsensystem, welches aus einer Düse mit einem Durchmesser von 2 mm besteht. Die Zuluftführung erfolgt vertikal in der konisch geformten Trocknungskammer. Das entstandene Feinpulver wird durch die Abluftabsaugung in einem Zyklon gesammelt und wieder in die Trocknungskammer geführt.

Die Trocknung der Partikel erfolgt ebenfalls durch die Fluidisierung der heißen trockenen Zuluft. Im Anschluss gelangt das Pulver weiter zum internen Fließbett, welches eine separate Zuluftsteuerung besitzt. Durch ein halbautomatisches Wehr kann das Pulver weiter in das externe Fließbett geleitet werden. Auch hier ist eine temperierte Zuluftführung eingerichtet. Die Prozessdaten sind ebenfalls im Anhang aufgelistet. (GEA Niro, 2000)

#### **4.4 Berechnung der Salzzugabe für die erste Versuchsreihe – Veränderung der Ionenkonzentration**

Die erste Versuchsreihe mit veränderter Ionenkonzentration ist durch eine Zugabe der neutralen Salze, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid, durchzuführen. Die Salze werden dazu im Vorfeld mit Wasser in Lösung versetzt. Das UF-Retentat ist über einen Vorlaufbehälter mit der Salzlösung zu mischen und der Eindampfungsanlage zuzuführen. Das Edukt wird durch Eindampfung konzentriert und anschließend sprühgetrocknet.

Laut Literatur kann durch eine Salzzugabe von maximal 1 M (entspricht 1 Mol/l) eine Löslichkeitsverbesserung von Proteinen erreicht werden. Da die Zugabe des Salzes im Vorlauf des Eindampfers erfolgt, kann die Gesamtmenge des Salzes (bei einer Konzentration von 1 M) an Hand des zulaufenden UF-Konzentrates zum Eindampfer (22.500 l UF-Retentat) berechnet werden. (Cheftel, 1992)

### Berechnung der Salzzugabe

Am Beispiel des Magnesiumchlorids (mit einer molaren Masse von 95 g/mol) ist folgende Berechnung dargestellt:

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 95 \frac{\text{g Magnesiumchlorid}}{\text{mol}} = 95 \frac{\text{g Magnesiumchlorid}}{\text{l}}$$

$$95 \frac{\text{g Magnesiumchlorid}}{\text{l Zulauf}} * 22500 \frac{\text{l Zulauf zum Eindampfer}}{\text{Stunde}} = 2137500 \frac{\text{g Magnesiumchlorid}}{\text{Stunde}}$$

→ Das entspricht einer Salzmenge von 2,18 t pro Stunde.

Der Zulauf des Eindampfers liegt bei 22.500 l/h mit einer Dichte von 1,100 g/l. Das ergibt einen Massenstrom von etwa 24,7 t/h. Die Trockenmasse des Zulaufes liegt bei rund 15 %, d.h. der Zulauf hat eine Trockenmasse von etwa 3,7 t/h. Bei einer Zugabe von 2,18 t Salz/h ergibt das eine Trockenmasseerhöhung auf 5,88 t/h. Dabei entspricht die Salzmenge 37,1 % in der Trockenmasse. Durch diese Salzmenge kann der Proteingehalt von 35 oder 60 % in der Trockenmasse nicht mehr eingehalten werden und auf Grund des hohen Salzgehaltes würde das Pulver nur noch in geringen Mengen als Zusatzstoff verwendbar sein. Außerdem ergibt sich vermutlich aus der hohen Salzkonzentration auch eine unangenehme Veränderung in den sensorischen Eigenschaften. Daher ist die Umsetzung dieser Salzkonzentration im Produktionsmaßstab nicht realisierbar.

Die Menge des Salzes sollte daher so gewählt werden, dass der Proteingehalt in Trockenmasseanteil nicht signifikant verändert wird. Bei einer Salzzugabe von 1 % auf die Trockenmasse kann die Zugabe ohne Veränderung der inhaltsstofflichen Vorgaben erfolgen. Aus dieser Festlegung ergibt sich folgende Salzberechnung (Dichte des Zulaufes gleich 1,1 kg/l bei einer Zulaufmenge von 22.500 l/h ist):

$$24.750 \frac{\text{kg Zulauf}}{\text{h}} * \frac{15 \% \text{ Trockenmasse des Zulaufes}}{100 \%} = 3712,5 \frac{\text{kg Trockenmasse}}{\text{h}}$$

$$\frac{3712,5 \text{ kg Trockenmasse}}{x \text{ kg Salz}} = \frac{100 \%}{1 \%} \rightarrow x = 37,13 \frac{\text{kg Salz}}{\text{h}} = 37,13 \frac{\text{g Salz}}{\text{h}}$$

$$\frac{37,125 \text{ g Salz/h}}{22500 \text{ l/h}} = 1,65 \frac{\text{g Salz}}{\text{l}}$$

$$\frac{1,65 \text{ g Salz/l}}{95 \text{ g Magnesiumchlorid/mol}} = 0,017 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = \mathbf{0,017 \text{ M}}$$

Die Salzkonzentration von 1 % von der Trockenmasse entspricht einer Konzentration von 0,017 mol/l. Die Salzzugabe beläuft sich dann dabei auf 37,13 kg/h. Bei einer Eindampfungszeit von 4 Stunden beläuft sich die gesamte Salzmenge auf 148,52 kg. Diese Salzmenge kann im Vorlaufbehälter mit Wasser aufgelöst und dem Zulauf des Eindampfers zu dosiert werden. Daher ist nur diese Möglichkeit aus produktionstechnischer Sicht vereinbar. Kritisch zu betrachten ist aber die niedrige Salzkonzentration von 0,017 M. Im Vergleich dazu ist laut Literatur eine Verbesserung der Löslichkeit bis zu einer Konzentration zwischen 0,5 und 1,0 M optimal. (Cheftel, 1992) Diese optimalen Salzkonzentration sind im Produktionsmaßstab nicht realisierbar und daher nicht für jedes Produkt ohne weiteres einsetzbar. Wenn aber schon bei einer Konzentration von 0,017 M eine Löslichkeitsverbesserung eintreten kann, dann besteht großes Potenzial für weitere Untersuchungen in diesem Bereich.

#### **4.5 Prozessanpassung für die zweite Versuchsreihe – Veränderung des pH-Wertes**

Innerhalb der zweiten Versuchsreihe wird der Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit untersucht.

Für die zweite Versuchsreihe ist eine pH-Wert-Erhöhung auf 7,0 und 7,5 festgelegt. Da die festgelegten pH-Werte die Spezifikationswerte überschreiten, dürfen die Konzentrate nicht im Produktionsmaßstab getrocknet werden

Dazu wird ein Molkenproteinkonzentrat durch Ultrafiltration und Eindampfung nach Produktionsmaßstab des Unternehmens hergestellt. Von der konzentrierten Molkenproteinlösung ist für die zehn Versuche je eine Probenmenge von 20 l zu entnehmen. Von der Molkenproteinlösung ist die Trockenmasse mittels Schnellrockner zu bestimmen. Anschließend ist eine Probe des Molkenproteinkonzentrates auf eine Trockenmasse von zehn Prozent zu verdünnen. Die Verdünnung wird dann mittels 4-%iger Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung auf einen festgelegten pH-Wert von 7,0 oder 7,5 titriert. Die Titration ist mit einer Dreifachbestimmung zu wiederholen. Die ermittelte Menge des titrierten Hydroxides für die pH-Wert-Erhöhung der Probenlösungsmenge kann dann auf das Versuchsprobenvolumen von 20 l hochgerechnet werden. Die berechnete Hydroxidmenge kann als Richtwert für die pH-Wert-Einstellung des 20-l-Versuchskonzentrates verwendet werden.

Direkt vor der Sprühtrocknung ist der pH-Wert des Konzentrates mittels Hydroxid nach Vorgaben einzustellen. Der pH-Wert-Messung ist dabei stets bei einer Trockensubstanz von 10

% zu messen, d.h. die Konzentratprobe ist bei jeder pH-Wert-Messung auf eine 10-%ige Trockenmasse zu verdünnen. Danach erfolgt die Trocknung mittels Sprühturm im Technikumsmaßstab.

#### 4.6 Beschreibung analytischer Methoden

Bei der Molkenproteinherstellung gibt es eine Reihe von Stufenkontrollen, die wichtig für eine optimale Prozessübersicht sind. Folglich sind diese Methoden in Kurzform beschrieben:

- **Bestimmung der Trockenmasse nach Seesandmethode (Referenz-Messung) und Verwendung eines Infrarot-Schnelltrockners (produktionsbegleitende Messung):**

Prozessbegleitend findet eine Bestimmung der Trockenmasse mit einem **Schnelltrockner** der Firma Sartorius (Typ: MA-40) statt. Dabei wird das Produkt durch die Einwirkung von Infrarotstrahlung getrocknet und durch eine automatische Wiegung kann die prozentuale Trockenmasse errechnet werden.

Zusätzlich wird für eine Referenzmethode der Trockenmassebestimmung nach der **Seesandmethode** durchgeführt. Es wird zunächst 3 g der Pulverprobe in ein Wägegläschen gewogen und für 3 h bei 102 °C im Trockenschrank getrocknet. Durch gravimetrische Differenzwiegung kann die relative Trockenmasse berechnet werden. Es ist immer eine Doppelbestimmung anzufertigen und daraus das arithmetische Mittel zu bilden. Diese Analysemethode wird nach den Vorgaben des Handbuches der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch 4 VDLUFA, 1985) durchgeführt.

- **pH- und Temperatur-Messung mit Registriereinheit:**

Zur pH-Messung wird eine Elektrode der Firma ProMinent Dulcotest, Typ PHER-112 verwendet. Diese hat einen pH-Messbereich von 1 bis 12 bei einem Temperatur-Messbereich von 0 bis 80 °C und einem maximalen Druck von 6 bar.

Die Temperaturmessung erfolgt über einen Messsensor der Firma Ahlborn, Typ NiCr-Ni (K). Die Registriereinheit der Firma Ahlborn, Typ Almemo 2690 sammelt und speichert die Daten der Messelemente.

- **Bestimmung der Gesamtasche:**

Der Aschegehalt gibt den Gehalt an nichtflüchtigen anorganischen Stoffen wieder. Die Bestimmung erfolgt durch gravimetrische Differenzmessung. Die zu untersuchende Probe ist mittels Vorverascher (Fa. LHG, Typ SVR/E) ca. 30 min und bei 950 °C bis zur leichten

Schwarzfärbung zu erhitzen. Anschließend ist die Probe 3 Stunden bei 500 °C im Muffelofen der Firma Nabertherm (inklusive Controller B170) zu veraschen. Die Bestimmung erfolgt nach den Vorgaben des Handbuches der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch 4 VDLUFA, 1985).

- **Schütt- und Stampfdichtebestimmung:**

Die Ermittlung der Schüttdichte erfolgt durch die Messung des Schüttvolumens einer 50 g Pulverprobe in einem 250 ml Standzylinder. Zu Ermittlung der Stampfdichte wird der Standzylinder 50-mal unter gleichbleibenden Bedingungen geklopft. Dazu wird ein Stampfvolumeter der Firma Jel (Typ: Stav 2003) verwendet. (wheyco GmbH, 2012)

- **Messung der Bestandteile in flüssigen Proben über Infrarotspektroskopie:**

Diese Schnellmessmethode basierend auf Infrarotstrahlungen wird durch das Gerät „MilkoScan FT 120“ der Firma „Foss“ durchgeführt. Für die Messungen können nur flüssige, gelöste Proben verwendet werden. Es werden die Bestandteile Protein, Lactose, Trockenmasse und Asche mittels Infrarot-Strahlen in der flüssigen Probe bestimmt. (wheyco GmbH, 2012)

- **Messung der Bestandteile in Pulverproben über Infrarotspektroskopie:**

Als Schnellmethode ist Messung des Analysegerätes „Bruker MPA-Reihe“ verwendet. Durch Infrarotstrahlen des Analysegerätes werden Pulverproben auf Trockenmasse-, Lactose-, Asche-, Fett- und Eiweißgehalt untersucht. (wheyco GmbH, 2012)

- **Messung des Mineralstoffspektrums**

Röntgenspektrometer der Firma Bruker, Typ S2 Ranger; 7 g einer Pulverprobe sind einzuwiegen und durch eine Presse mit einem Druck von 10 t zu tablettieren. Anschließend erfolgt die Messung des Mineralstoffspektrums nach dem Prinzip der Totalreflexions-Röntgenspektroskopie. (wheyco GmbH, 2012)

- **Messung der Dichte:**

Die Dichtebestimmung erfolgt innerhalb der Vorversuche mit verschiedenen Aerometern, die einen Messbereich von 1,020 bis 1,050 g/l abdecken. Gleichzeitig wird die Temperatur zur Dichtemessung mit aufgenommen. Die Temperatur wird mittels elektronischem Thermometer der Fa. TFA (Typ: P200) untersucht.

Zur genaueren Bestimmung der Dichte wird in den Hauptversuchen ein Biegeschwinger der Fa. Mettler Toledo (Typ: DE 40 Density Meter) verwendet. Das Messprinzip beruht auf der Schwingung einer U-förmigen Kapillare. Die Schwingung wird durch einen Magneten und Transmitter erfasst und nach stoffspezifischen Kenngrößen ausgewertet. (Siehe Literatur Mettler Toledo, Betriebsanleitung DE 40)

- **Partikelgrößenbestimmung mittels Laserbeugungsspektrometer:**

Durch das Laserbeugungsspektrometer „Malvern 2000“ mit dazugehöriger Nasszelle (Typ: Small Volume Sample Disersion Unit; Firma Malvern Instruments) wird die Partikelgröße und Partikelverteilung in einer Pulverprobe gemessen. Bei der Probenvorbereitung wird in einem Becherglas einer 5 g Pulverprobe mit ca. 50 ml Pflanzenöl dispergiert und anschließend mit Öl auf 100 ml aufgefüllt. Dann sind 20 ml der Dispersion zu entnehmen und in einem weiteren Becherglas mit 30 ml Öl zu dispergieren. Die zweite Dispersion muss dabei stetig gerührt werden, um einen Bodensatz zu vermeiden. Anschließend ist die Probe im Ultraschallbad 15 min bei 30 °C zu dispergieren, damit eine homogene Dispersion gewährleistet werden kann. Bei der Lasermessung werden die Pulverdispersionen dreimal untersucht und durch die Berechnung des Mittelwertes charakterisiert. Bei der Messung werden die D90-, D50- und D10-Werte, die Spannbreite und spezifische Oberfläche ermittelt. Der D90-Wert gibt an, dass 90 % der Pulverpartikelgröße der Probe eine Partikelgröße kleiner gleich dem Messwert haben. Die Spannbreite sind wie folgt berechnet:  $\frac{x_{90-Wert} - x_{10-Wert}}{x_{50-Wert}} = [-]$ . Die spezifische Oberfläche ist angegeben in m<sup>2</sup>/g und sagt aus, wie groß die Partikeloberfläche bezogen auf die Masse des Partikels ist. (Malvern Betriebsanleitung, k.A.)

- **Analysewaage:**

Gravimetrische Messung der Masse mittels Analysewaage der Firma Mettler Toledo, Typ PB3002-S/PH mit einer maximalen bzw. minimalen Belastbarkeit von 3100 g bzw. 0,5 g und einer Genauigkeit von 0,01 g.

Gravimetrische Messung mittels Analysewaage der Firma Sartorius, Typ TE 2101 mit einer maximalen Belastbarkeit von 2100 g und einer Genauigkeit von 0,1 g.

- **Kleingeräte:**

Es werden für die Untersuchungen diverse Kleingeräte wie zum Beispiel Bechergläser, Pipetten, Rührstäbe, Messzylinder usw. verwendet.

Zusätzlich zu den analytischen Methoden werden weitere Reagenzien verwendet. Diese sind im Folgenden aufgelistet:

- **Demineralisiertes Wasser:**

Trinkwasseraufbereitung durch Ionentauscher der Firma SG/Siemens; Charge 932.9

- **Kalibrierlösungen für die pH-Elektrode:**

Firma Jürgen Boesecke, Pufferlösung: pH=4,01, Charge=1127014, MHD=11/2013;

Pufferlösung: pH=7,00, Charge=1008817, MHD=11/2013

- **Natriumhydroxid, NaOH:**

Die lebensmitteltaugliche 50 %ige Natriumhydroxidlösung (Siehe Spezifikation im Anhang, ab Seite 124) ist zunächst auf 4 % zu verdünnen. Verwendet wird die Lösung in der Versuchsreihe für die Einstellung des pH-Wertes (Versuche 2.1.1 + 2.1.2 sowie 2.2.1 + 2.2.2). Natriumhydroxid ist auch als Säureregulator bekannt und wird in der Lebensmittelindustrie zur Einstellung und Stabilisierung des Säuregrades verwendet. Gewonnen wird das Natriumhydroxid durch die Elektrolyse von Natriumchlorid (Die Verbraucher Initiative e.V., 2006). Das Natriumhydroxid ist nach Gesetzesvorgaben ein lebensmitteltauglicher Zusatzstoff und muss mit der Nummer E524 deklariert werden. (Die-Verbraucher-Initiative-e.V., zusatzstoffe-online.de, 2006)

- **Kaliumhydroxid, KOH:**

Von den Kaliumhydroxidplättchen (Siehe Spezifikation im Anhang, ab Seite 124) ist eine 4%ige Lösung herzustellen. Verwendet wird die Lösung in der Versuchsreihe für die Einstellung des pH-Wertes (Versuche 2.1.3 + 2.1.4 sowie 2.2.3 + 2.2.4). Kaliumhydroxid ist ein Säureregulator und wird ebenfalls zur Einstellung und Stabilisierung gewünschter Säuregrade eingesetzt. Kaliumhydroxid wird aus Kaliumchlorid gewonnen. Kaliumhydroxid ist nach Vorgaben als Zusatzstoffe mit den Nummer E525 zu kennzeichnen. (Die-Verbraucher-Initiative-e.V., zusatzstoffe-online.de, 2006)

- **Magnesiumchlorid, MgCl<sub>2</sub>:**

Die berechnete Salzmenge ist wie unter Punkt 4.4 (Seite 42) beschrieben in 450 l Wasser aufzulösen und entsprechend im Verhältnis von 1 % zu der Trockenmasse des Vorlaufes vom Eindampfer zuzuführen. Die Magnesiumchloridlösung ist bei jeweils einem Versuch

mit 35 und 60 % Protein i. Tr. (Versuchsnr. 1.1.1 und 1.2.1) zu verwenden. Die Spezifikation des Salzes befindet sich im Anhang ab Seite 124.

- **Kaliumchlorid, KCl:**

Die berechnete Salzmenge ist wie unter Punkt 4.4 (Seite 42) ist beschrieben in 450 l Wasser aufzulösen und entsprechend im Verhältnis von 1 % zu der Trockenmasse des Vorlaufes vom Eindampfer zuzuführen. Die Kaliumchloridlösung ist bei den Versuchen mit veränderter Ionenkonzentration bei Molkenproteinpulver mit 35 und 60 % Protein i. Tr. (Versuchsnr. 1.1.2 und 1.2.2) zu verwenden. Die Spezifikation des Salzes befindet sich im Anhang ab Seite 124.

## **4.7 Beschreibung der Löslichkeitsmessmethoden**

### **4.7.1 Methoden nach Literaturangaben**

#### **1. Bestimmung des Löslichkeitsindex nach IDF Standard 129 A: 1988**

Hierfür ist 6 g Pulverprobe in 100 g demineralisiertem Wasser bei 24 °C ( $\pm 0,2$  °C) zu geben, 2-3 Tropfen Entschäumer hinzufügen und 90 Sekunden bei 3600 U/min zu mixen. Anschließend ist die Probe 15 min stehen zulassen. Nach Ablauf der Zeit ist die Probe mittels Spatel homogen zu rühren, in ein 50 ml Zentrifugengefäße füllen und bei 900 rpm für 5 min zu zentrifugieren. Sediment-freie Flüssigkeit zu entfernen, bis etwa 5 ml über der Sediment-Schicht. Erneutes Auffüllen bis 50 ml mit Wasser und anschließend nochmals zentrifugieren. Sediment an der volumetrischen Skala ablesen. Das Sediment in Millilitern wird bezeichnet als Unlöslichkeitsindex. (Die detaillierte Methodenanleitung ist der Literatur zu entnehmen.)

#### **2. Bestimmung der Benetzbarkeit nach IDF Standard 87:1979:**

Es wird 10 g ( $\pm 0,05$  g) einer homogenen Pulverprobe auf die Oberfläche von 250 g ( $\pm 1$  ml) Wasser (25°C  $\pm 0,5$  °C) in einem trockenen 600 ml Becherglas gegeben. Das Pulver wird zunächst gleichmäßig auf eine Stahlplatte gegeben. Auf diese Platte kommt ein Glaszylinder, der die ganze Pulverprobe umschließt. Dann erfolgt das Starten der Stoppuhr. Nach 10 Sekunden wird die Platte gleichmäßig herausgezogen, so dass das Pulver gleichmäßig innerhalb von 2,5 s auf die Wasseroberfläche fallen kann.

Dabei wird die Zeit gemessen, die das Pulver benötigt um eine vollständige Befeuchtung zu erreichen. Der gemessenen Benetzungszeit werden dann die anfänglichen 10 s wieder abgezogen. (Die detaillierte Methodenanleitung ist der Literatur zu entnehmen) (ADPI, 2002)

**3. Bestimmung der Löslichkeit von „Instant-Nichtfett-Trocken-Milch (modifiziert nach Moats-Dabbah Methode)“ (ADPI, 2002):**

Nach ADPI (2002) ist die Löslichkeitsmethode wie folgt definiert:

**Tabelle 5: Teilschritte der Dispergierbarkeit-Messmethode modifiziert nach der "Moats-Dabbah Methode"**

Teilschritt	Methode nach „Moats-Dabbah Methode“
1	26 g Pulver und 235 ml demin. Wasser mischen und sofort den Teilschritt 2 durchführen
2	Rühren der Mischung mit Teelöffel (25-mal vor und zurück)
3	Lösung mittels 250 und 150 µm Sieb fraktionieren, dabei sind die Siebe nach je 15 s waagrecht um 180° zu drehen; nach 60 sind die Siebe an hoch zu heben, so dass die Lösung ablaufen kann.
4	Die aufgefangene Lösung im Siebboden in ein Becherglas geben und 2 bis 3 Tropfen Entschäumer-Öl hinzu geben.
5	Lösung in ein skalierten 250 ml-Messzylinder geben und gegebenenfalls mit dest. Wasser bis auf 250 ml auffüllen
	anschließend durch zweimaliges Umschütten mit Hilfe eines Becherglases vermischen bzw. homogenisieren
6	Dichtemessung mittels Aerometer bei einem Temperaturbereich von 21 °C bis 24°C
	an Hand einer vollständigen bzw. „100-%ige“ Auflösung des Pulvers ist der gemessene Dichtewert in eine prozentuale Angabe um zu rechnen

#### 4.7.2 angepasste Löslichkeitsmethode nach „Moats-Dabbah“

Der Grundgedanke der Messmethode nach einer prozentualen Angabe der Löslichkeit bleibt erhalten. Im Folgenden sind dazu die einzelnen geänderte Durchführungsweise in einer Tabelle gegenüber aufgezeigt. Der Grund für die Veränderungen sind in Punkt 5.1.1.2 (Seite 60):

**Tabelle 6: Anpassung der Löslichkeitsmethode (modifiziert nach „Moats-Dabbah-Methode“, 2002)**

Teil-schritt	geänderte Durchführungsweise	Zeitvorgabe der Teil-schritte (s)
1	26 g Pulver und 235 ml demin. Wasser mischen und sofort den Teilschritt 2 durchführen	-
2	Rühren mittels Rührelement (Quirlaufsatz) bei 500 rpm	15
3	Lösung mittels Siebturm (bestehend aus 250 und 150 µm Sieben) fraktionieren; nach 60 s den Siebturm anheben, so dass die Lösung ablaufen kann.	90
4	Die aufgefangene Lösung im Siebboden in ein Becherglas geben und 2 bis 3 Tropfen Entschäumer-Öl hinzu geben.	-
5	Lösung durch ein Ultraschallbad. Homogenisieren	300
6	für die <b>Voruntersuchungen</b> wird hier auch die Temperatur mittels Thermometer sowie die Messung der Dichte mittels Spindel durchgeführt → bei den <b>Hauptversuchen</b> ist ein Biegeschwinger der Firma Metler Toledo (Typ: DE 40 Density Meter) einzusetzen	-

Die Grundlage für die Berechnung der prozentualen Löslichkeit ist eine maximale Auflösung des Molkenproteinpulvers in Wasser. Es ist sozusagen eine „vollständige Auflösung des Pulvers“ zu erstellen.

Für die maximale Auflösung der „ersten Versuchsreihe“ bilden jeweils drei Stichproben von verschiedenen Chargen, die an verschiedenen Tagen produziert worden sind, die Grundlage für die Löslichkeitsbestimmung. Von den Proben sind jeweils drei Auflösungen herzustellen und die Dichte der Lösung mittels Biegeschwinger zu messen. Die Durchführung einer vollständigen Auflösung einer Pulverprobe ist in der folgenden Tabelle aufgelistet:

**Tabelle 7: Messmethode der vollständiger Auflösung einer Pulverprobe**

Teil-schritt	Durchführungsweise	Zeitvorgabe der Teil-schritte (min)
1	26 g Pulverprobe und 235 g Wasser vermischen und mittels Rührelement auflösen	15
2	- Lösung in 2 Probengefäße überführen und fest verschließen - Proben mittels Ultraschallbad homogenisieren	15
3	Dichtebestimmung mittels Biegeschwinger bei der zu untersuchenden Probe durch führen	-

Für die „Versuchsreihe 2“ ist ein Pulver aus dem Konzentrat ohne pH-Wert-Veränderung herzustellen. Aus dem Standardpulver ist dann ebenfalls aus drei „100%-igen“ bzw. vollständigen Auflösungen die Dichte zu bestimmen. Das Gleiche gilt auch hier für die hergestellten Versuchspulver der „Versuchsreihe 2“. Aus den vorhandenen Daten kann dann ein Mittelwert mit der dazugehörigen Standardabweichung errechnet werden.

Desweiteren ist die Messmethode auf die **Reproduzierbarkeit** des Testes, d.h. wie aussagekräftig der Messwert und somit die Löslichkeit ist. Zur Bestimmung sind aus einer Stichprobe eines Molkenproteinpulvers 5 Auflösungen herzustellen. Diese sind dann mittels Dreifachbestimmung auf ihre Dichte zu bestimmen. Untersucht wird jeweils eine Stichprobe mit einem Proteingehalt von 35 % i. Tr. und 60 % i. Tr..

### 4.7.3 Berechnung der prozentualen Löslichkeit

Um eine Aussage über die Löslichkeit zu treffen, ist es notwendig, die maximale (100%-ige) Lösung im Verhältnis zur Lösung nach der angepassten „Moats-Dabbah-Methode“ zu setzen. Daraus ergibt sich folgende Formel:

$$\text{Löslichkeit eines Pulvers} = \frac{(\text{gemessene Dichte des WPC nach Methode} - \text{Dichte von Wasser}) * 100}{(\text{maximale Dichte des WPC} - \text{Dichte von Wasser})}$$

Die Dichte des Wassers ist entsprechend der Raumtemperatur anzugeben. Die Messwerte der maximalen Dichte sind in Punkt 5.1.1.3 „

Maximale Löslichkeit eines Molkenproteinpulvers mit 35 % und 60 % Protein i. Tr.“ (Seite 62) angegeben.

Aus dieser Formel ergibt sich ein prozentualer Anteil, der aussagt, wie viel Molkenproteinpulver sich in der vorgegebenen Zeit von 15 s in demin. Wasser aufgelöst hat. Wird die Löslichkeit eines Versuches mit der Löslichkeit eines Standard-WPC verglichen, so ergibt sich eine Aussage, in wie weit sich der Veränderung der Ionenkonzentration bzw. des pH-Wertes auf die Löslichkeit ausgewirkt hat. Mathematisch ausgedrückt ergibt sich daraus folgende Formel:

$$\text{Löslichkeitsverhältnis Standard zu Versuch} \\ = \text{Löslichkeit des Versuches} - \text{Löslichkeit des Standards}$$

Das Ziel dieser Arbeit ist dabei, ein positives Ergebnis bzw. eine Löslichkeitsverbesserung durch die Veränderung des Molkenproteinpulvers zu erhalten.

#### **4.8 Kriterien für ein optimale Produktbeschaffenheit und Löslichkeit**

Für eine Beurteilung der Löslichkeit ist zunächst eine geeignete Messmethode zu entwickeln. Die Methodenentwicklung ist im weiteren Verlauf der Arbeit erläutert (Siehe Punkt 5.1; Seite 58). Die Grundlage dafür bildet die modifizierte „Moats-Dabbah Methode“ des „American Dairy Products Institute“ (2002). In Anlehnung an die „Bestimmung der Löslichkeit von Instant-Nichtfett-Trockenmilchprodukten“ ist die Messmethode anzupassen und speziell auf das Molkenproteinpulver des Unternehmens zu standardisieren. Als löslichkeitsabhängige Größe ist die Dichte verwendet. Die Durchführung ist in Punkt 4.7.1 (Seite 49) beschrieben. Die gesamte Messmethode und die bestmöglichen Löslichkeitseigenschaften sind im Ergebnisteil erläutert.

Weiterhin sind von den hergestellten Pulvern physikalische Parameter, wie Trockenmasse, pH-Wert, Aschegehalt, Schütt- und Stampfdichte, sowie die inhaltlichen Stoffe der Pulver bzw. Lösungen usw. gemessen. Desweiteren ist die Partikelgrößenverteilung zu ermitteln um strukturellen Eigenschaften der Partikel darzustellen. Die Messung bzw. Messmethoden der genannten Parameter werden im folgenden Abschnitt erläutert.

#### **4.9 Standarddefinition der Molkenproteinpulver des Unternehmens (für die Versuchsreihe 1)**

Es ist ein Vergleichsmuster bzw. eine Blindprobe zu den Versuchen der ersten Versuchsreihe zu definieren. Die Vergleichsmuster sind an Hand von einer Datensammlung des Unternehmens nach Zufallsauswahlverfahren zu wählen. Die Datensammlung ist in einem Zeitraum von 12 Monaten erhoben worden. Der Zeitraum der Datensammlung ist vom 01.08.2011 bis 31.07.2012.

Diese Sammlung beinhaltet zufällig, über den Zeitraum gewählte Messdaten des standardisierten WPC 35- und WPC 60-Pulvers. Die Messdaten gliedern sich in folgende Gruppen:

- a) Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, Mineralstoffgehalt, pH-Wert
- b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung
- c) Löslichkeit

Die Datensammlung des Unternehmens erfasst die inhaltsstofflichen Parameter der Gruppe a) und die Schütt- und Stampfdichte der Gruppe b). Die Partikelgrößenverteilung der Gruppe b) und die Messdaten der Löslichkeit (Gruppe c) sind innerhalb dieser Arbeit untersucht und in Punkt 5.2.2 „Standarddefinierung für die Versuchsreihe 1“ (Seite 83) aufgelistet. Die analytischen Messmethoden sind in Punkt 4.6 „Beschreibung analytischer Methoden“ (Seite 45) beschrieben. Die einzelnen Messdaten sind durch das arithmetische Mittel und Standardabweichung charakterisiert. Aus dem Mittelwert +/- der Standardabweichung kann ein Messdatenbereich erstellt werden. Dieser Bereich ist eine Minimal-Maximal-Angabe in der sich die Messdaten befinden sollten. Damit wird eine Erleichterung bei der Einteilung der zukünftigen Messwerte der ersten Versuchsreihe ermöglicht.

a) **Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, einzelne Mineralstoffgehalte, pH-Wert**

Für die Bestimmung der inhaltsstofflichen Parameter sind die Messungen der Bestandteile mittels Referenzanalytik durchgeführt worden. Die Messdaten der Mineralstoffgehalte werden mittels Spektrum der Firma Bruker, Typ Ranger, erfasst. Dabei ergaben sich aus den Stichproben folgende Messbereiche:

**Tabelle 8: Standarddefinition der Versuchsreihe 1 - Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, pH-Wert**

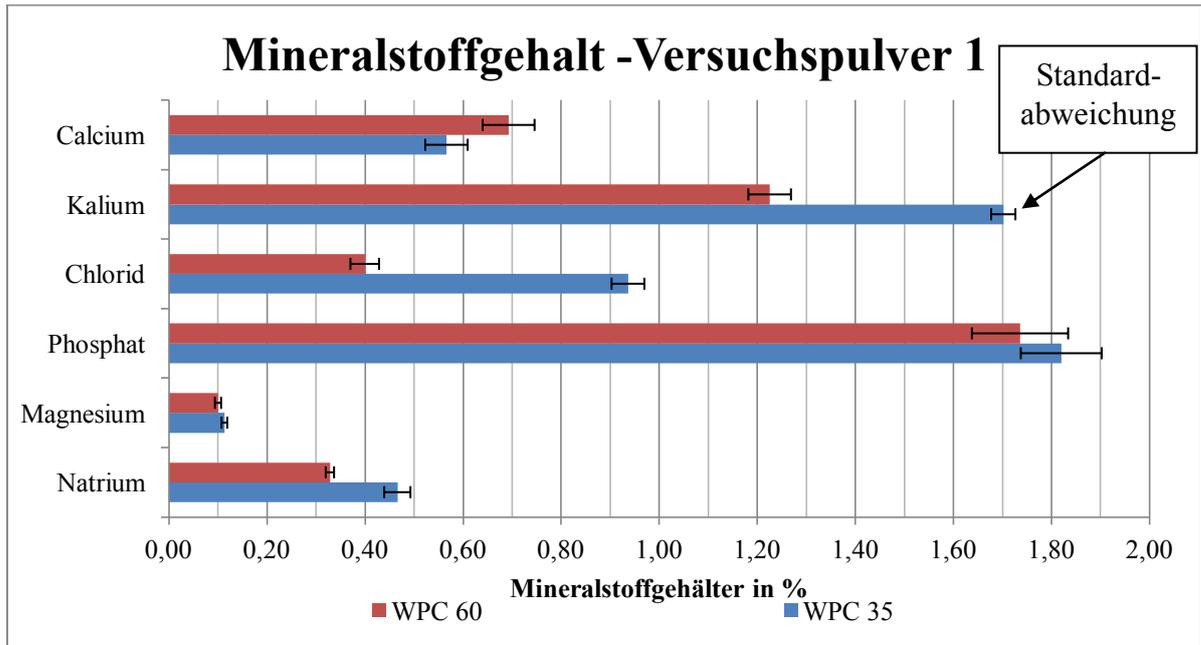
<b>Messparameter</b>	<b>WPC 35</b>	<b>WPC 60</b>
Trockenmasse (%)	95,9 – 97,1	95,6 – 96,8
Gesamtasche (%)	5,8 – 6,8	4,6 – 5,2
Eiweiß(%)	34,5 – 35,7	58,2 – 60,4
Fettgehalt(%)	2,5 – 2,9	4,7 – 5,3
pH-Wert	6,0 – 6,7	6,6 – 6,8

Die Datensammlung besteht aus 29 Einzelmessdaten. Die gesamten Daten sind in elektronischer Form im Anhang zu finden. Die einzelnen Messwerte sind für die Ermittlung

des Messbereiches durch den Mittelwert und die jeweilige Standardabweichung zusammengefasst. Der Messbereich in Tabelle 8 berechnet sich aus dem Mittelwert +/- der Standardabweichung.

Auffällig bei der Datenzusammenfassung ist, dass ein Teil der Einzelmessdaten außerhalb des berechneten Messbereiches liegen. Der ermittelte Messbereich ist eine theoretische Auffassung in weit die einzelnen Messwerte beieinander liegen. Von der Grundgesamtheit des WPC 35 liegen maximal 28 % der Messwerte über oder unter dem Messbereich. Bei WPC 60 ist die maximale Abweichung mit 34,5 % noch höher. Das zeigt, dass die Datensammlung zwar einen theoretischen Messbereich vorgegeben kann, aber es in der Realität durch inhaltsstoffliche oder produktionstechnische Schwankungen zu Messdaten außerhalb des Messbereiches kommen kann. Da die Datensammlung „durchschnittliche Standard-Produktionen“ umfasst, gelten die Ausreißer bzw. Abweichungen als Messwert und können nicht ausgegliedert werden. Auch bei den weiteren Daten gab es Einzelmessdaten, die außerhalb des Mittelwertes +/- der Standardabweichung sind. Daher kann der ermittelte Messbereich nur als Richtvorgabe für die Beurteilung einzelner Messergebnisse dienen.

Weitere inhaltsstoffliche Parameter sind in der folgenden Abbildung dargestellt:



**Abbildung 15: Mineralstoffgehalt - Vergleichspulver der ersten Versuchsreihe**

Die obige Abbildung zeigt den Mittelwert der gesammelten Messdaten inklusive der Standardabweichungen (schwarzer Linie). Bei den 18 untersuchten Pulvern in der Datensammlung von WPC 35 wurde, wie bei Abbildung 15, der Mittelwert und die Standardabweichung der Mineralstoffgehalte ermittelt. Die Standardabweichungen ist bei

jedem Mineralstoffgehalt kleiner als 0,1 %. Somit ergaben sich die in Abbildung 15 gezeigten Messdaten. Das gleiche gilt auch für die 11 untersuchten WPC 60-Proben.

Auch in dieser Datensammlung gab es ebenfalls Abweichungen der Einzelmessdaten über oder unter den ermittelten Messbereich. Bei den Elementen Magnesium, Phosphat und Calcium zeigten sich die größten Abweichungen in der WPC 35-Reihe. Diese lagen hier bei 38,9 %, d.h. das fast 2 von 5 Messwerten über oder unter dem Messbereich liegen. Bei der WPC 60-Reihe lag die maximalste Abweichungsrate von Calcium und Phosphat bei 36,4 %. Diese Abweichungen könnten die natürlichen und produktionstechnischen Schwankungen widerspiegeln, zusätzlich sollte aber auch die Messmethodik und Messgenauigkeit nochmals überprüft werden, da in den Mineralstoffgehalten die größten Abweichungen vom theoretischen Messbereich zu finden waren.

#### b) Physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte

Für die Bestimmung der physikalischen Parameter sind die Messungsbereiche der Schüttdichte und Stampfdichte aufgelistet (Erläuterung der Durchführung in Punkt 4.6).

Die folgende Grafik zeigt den Mittelwert mit den dazugehörigen Standardabweichungen für WPC 35 und WPC 60.

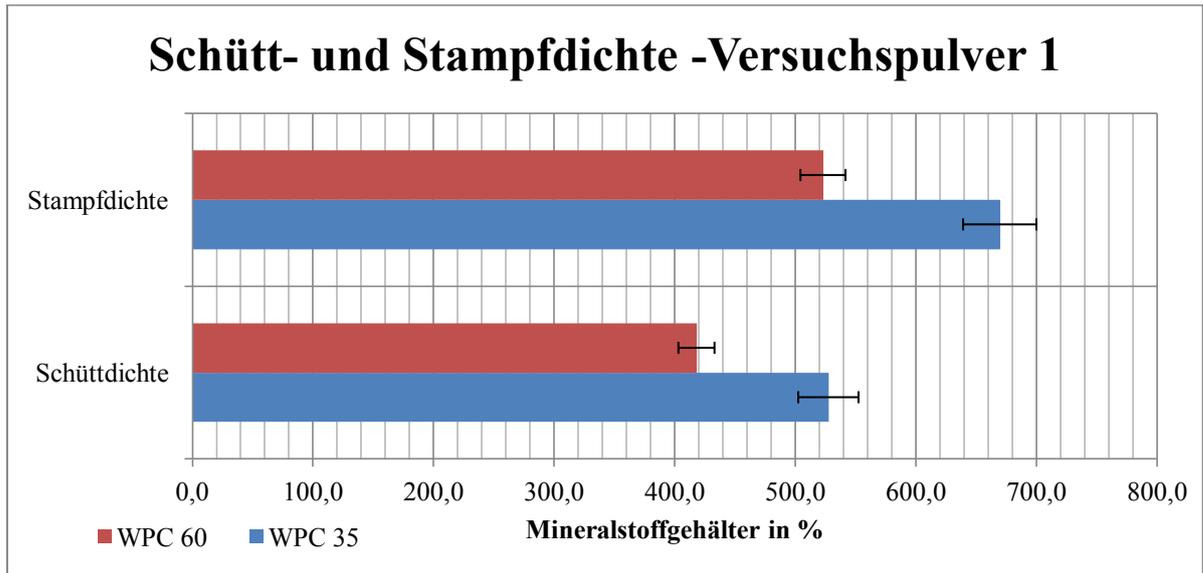


Abbildung 16: Schütt- und Stampfdichte Vergleichsmuster - Versuchsreihe 1

Für diese Datensammlung sind 27 Pulverproben untersucht worden, die folgende Messbereiche in Abbildung 16 ergeben. Auch hier spiegeln sich die Abweichungen über oder unter den Messbereich wieder. Von der Grundgesamtheit weichen die Messdaten der Schütt- bzw- Stampfdichte zu 34 % bzw 23 % ab.

Zusammenfassend kann die Datensammlung zwar einen theoretischen Messbereich ermitteln, aber in der Realität ist dieser Messbereich durch Schwankungen des Rohproduktes, der Herstellungsbedingungen usw. nicht immer einhaltbar. Daher kann die Grenze des Messbereichs nicht zu scharf definiert werden, so dass der Messbereich eher als richtungsweisend betrachtet werden sollte.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Methodenentwicklung und Voruntersuchungen

#### 5.1.1.1 Beurteilung der Löslichkeitsmethoden

Das Ziel ist, eine Bestimmungsmethode zur Beurteilung der Löslichkeit für verschiedene Molkenproteinpulver zu finden, abzuleiten oder zu entwickeln. Dabei sollen gezielt Unterschiede zwischen verschiedenen Molkenproteinpulvern durch die Analysemethode fest zu stellen sein. Zunächst sind dazu Literaturangaben zur Bestimmung der Löslichkeit auf die Eignung zu prüfen. Kann mit Hilfe der Analysemethode keine signifikanten Unterschiede zwischen den Pulvern fest gestellt werden, ist die Messmethode nicht für die Untersuchungen geeignet. Da die Löslichkeit nicht direkt messbar ist, wird als Bezugsgröße eine physikalische Messgröße herangezogen. Die Messgrößen sind innerhalb der getesteten Methoden sehr unterschiedlich. Die Durchführung der einzelnen Tests sind in Punkt 3.4.5 „Testmethoden zur Löslichkeitsbestimmung“ (Seite 32) erläutert.

#### 1. Bestimmung des Löslichkeitsindex nach IDF Standard 129 A: 1988

Diese Methode wurde mit WPC 35 und WPC 60 getestet und ergab jeweils ein Sediment von 0 ml. Da die Skalierung des Zentrifugenglases bei einer Einheit von 0,5 ml beginnt und die Messdaten sich immer unter diesem Mindestwert befanden, kann kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Pulver-Lösungen fest gestellt werden. Daher ist die Messmethode für weitere Untersuchungen in Bezug auf die Löslichkeit ungeeignet.

#### 2. Bestimmung der Benetzbarkeit nach IDF Standard 87:1979:

Bei jeder Untersuchung von WPC 35 und WPC 60 sind Benetzbarkeiten über 300 s ermittelt worden. Auffällig war, dass beim direkten Vergleich von zwei WPC's, die durch die GEA Niro- und APV Anhydro-Sprühturm getrocknet sind, zwar Benetzbarkeiten über 300 s zu ermitteln waren, aber der Ablauf der Benetzung war unterschiedlich. Das Molkenproteinpulver des GEA Niro-Sprühturmes hatte eine kürzere Benetzungszeit als das Molkenproteinpulvers des APV Anhydro-Sprühturmes zu haben. Folgende Messwerte sind ermittelt worden:

**Tabelle 9: Benetzbarkeit von WPC 35 nach IDF Standard 87:1979**

Messung	APV Anhydro-Sprühturm	GEA Niro-Sprühturm
1	Versuchsabbruch nach 15 min	75 s
2	Versuchsabbruch nach 15 min	100 s
3	Versuchsabbruch nach 15 min	80 s
4	-	90 s
<b>Mittelwert</b>	-	<b>82 s</b>
<b>Standardabweichung</b>	-	<b>9,6 s</b>

Innerhalb der Messreihe des Pulvers vom GEA Niro-Sprühturmes ergab sich eine Spannbreite von 25 s. Die Abweichungen der Messdaten innerhalb einer Probe betragen mehr als 20 %. Daher ist die Methode nicht repräsentativ.

Aus diesen Messdaten ist aber zu fest zu stellen, dass das Molkenproteinpulver des APV-Sprühturmes eine schlechtere Benetzbarkeit hat als das Pulver des GEA Niro-Sprühturmes.

Zusammenfassend ist die Methode für die Beurteilung des Löslichkeitsverhaltens nur bedingt geeignet. Es kann bei der Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens hilfreich sein, jedoch können keine eindeutigen repräsentativen Unterschiede fest gestellt werden.

### 3. Bestimmung der Löslichkeit von Instant-Nichtfett-Trocken-Milch (modifiziert nach Moats-Dabbah Methode):

Die entscheidenden Kriterien bei dieser Methode sind die Temperatur und die Genauigkeit der Dichtermittlung und Durchführung der Methode. Die Messdaten ergeben dann eine prozentuale Löslichkeit des Pulvers. Die Löslichkeit des Pulvers basiert auf die vorgegebene Tabelle von „Standards for Grades of Dry Milk“ (2002).

**Tabelle 10: Messdaten für die Löslichkeitsbeurteilung der Moats-Dabbah Methode**

Messung	Temperatur (°C)	Dichte (g/l)	Löslichkeit (%)
1	25	1,021	64,5
2	26	1,022	67,7
3	26	1,023	70,3
4	26	1,023	70,3

Die Messdaten zeigen schon bei einem geringen Unterschied in der Dichtemessung auch einen Unterschied in der prozentualen Löslichkeit.

Da die Dichtermittlung mittels Aerometer und gleichzeitiger Temperaturmessung durchgeführt wurde, liegt die Genauigkeit der Messungen bei  $0,001 \text{ g/cm}^3$ . Es besteht aber hier eine große Gefahr für Ungenauigkeiten, da viele manuelle Teilschritte vorgegeben werden. Dadurch kann es auch zu Abweichungen in den Ergebnissen der späteren Löslichkeit kommen. Daher sollten die manuellen Teilschritte durch automatisierte Teilschritte ersetzt werden um das Potenzial für Abweichungen und Fehlmessungen deutlich zu senken.

Der Grundgedanke des Messverfahrens ist einfach und die Messmethode kann durch einige Änderungen verändert werden. Daher ist die Messverfahren für die Beurteilung der Löslichkeit gut geeignet.

Die einzige Messmethode, die repräsentative Ergebnisse in Bezug auf Unterschiede in der Löslichkeit gibt, ist die „Bestimmung der Löslichkeit von Instant-Nichtfett-Trockenmilch“ modifiziert nach der „Moats-Dabbah-Methode“. Diese Methode ist auf die Untersuchung von Trockenmilchprodukten kann aber auch auf andere Produkte abgewandelt werden. Im folgenden Punkt ist die Anpassung dieser Methode in den einzelnen Schritten erklärt und dargestellt.

### **5.1.1.2 Anpassung der Löslichkeitsmethode nach der „Moats-Dabbah-Methode“**

Die einzelnen Teilschritte der Messmethode sind so zu ändern, dass zu jederzeit eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht wird. Die ursprünglichen Teilschritte sind in der Tabelle 5 „Teilschritte der Dispergierbarkeit-Messmethode **modifiziert nach der "Moats-Dabbah Methode"** (Seite 50) aufgelistet. Im folgendem Abschnitt sind die Veränderungen erläutert.

Im zweiten Teilschritt ist, dass Rühren mit einem Teelöffel durch das Rühren mittels elektrischen Rührelement ersetzt worden. Das Rührelement ist in Abbildung 17 dargestellt.



**Abbildung 17: elektrisches Rührelement im variabler Umdrehungseinstellung**

Mit dem Rührelement, der Firma Heidolph (Typ RZR2021), kann die Umdrehungszahl variabel eingestellt werden. Für die Untersuchungen nach der angepassten Löslichkeitsmethode wird eine Umdrehungszahl von 500 rpm festgelegt. Dadurch kann stets eine gleichmäßige Vermischung der Rohstoffe gewährleistet werden.

Im dritten Teilschritt sind die einzelnen Drehungen des Siebturmes entfernt und nur das Anheben des Siebturmes nach 60 s ist beibehalten worden. Da sich durch die Aufgabe der Lösung auf das oberste Sieb ein Gegendruck zu den unteren Sieben einstellen kann, kann die Flüssigkeit nicht mehr weiter fließen. Daher ist es notwendig, die Siebe nach 60 Sekunden einmal anzuheben.

Im fünften und sechsten Teilschritt wird durch das Umschütten der Lösung vom Messzylinder in ein Becherglas und wieder zurück eine homogene Vermischung der Lösung erreicht und anschließend die Dichte bzw. Temperatur ermittelt. Da in der angepassten Methode kein Aerometer verwendet wird, fällt die Benutzung eines Messzylinders für die Dichtebestimmung weg. Um trotzdem eine homogene Lösung zu erreichen und eventuelle Luftbläschen zu entfernen, wird die Lösung 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

Zunächst wurde die Dichte mittels Aerometer bestimmt. Die Dichte wird dabei jeweils für nur eine bestimmte Temperatur angegeben. Dadurch haben Abweichungen in der Temperatur durch externe Temperierung, inhomogenes Produkt etc. einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis. Daher wurde im Verlauf der Methodenentwicklung nach einer präzisen

Messmethode für die Dichtermittlung gesucht. Geeignet ist dafür ein sogenannter Biegeschwinger (Fa. Mettler Toledo, Typ DE 40) mit einer Fehlergrenze von  $0,0001 \text{ g/cm}^3$ . Mit diesem Messgerät kann die Dichte bei einer vorgegebenen Temperatur auf eine Genauigkeit von  $1/10.000 \text{ g/l}$  gemessen werden. Durch die kontinuierliche Temperierung der Messzelle ist der Einfluss der Temperatur gegenüber dem Aerometer deutlich minimiert. Das Messprinzip beruht auf der Schwingung eines U-förmiges Glasrohres. Die Schwingung ist dabei elektromagnetisch durch einen Magneten und Transmitter induziert. (Toledo, k.A.)

Für die Vorversuche werden Untersuchungen durchgeführt, die für eine Definierung des Standards und Unterscheidungskriterien zwischen verschiedenen Molkenproteinpulvern notwendig sind. Zunächst ist die Grundlage für die Messungen der Löslichkeit zu definieren.

### **5.1.1.3 Maximale Löslichkeit eines Molkenproteinpulvers mit 35 % und 60 % Protein i. Tr.**

Um diese Löslichkeitsmethode an das Molkenproteinpulver des Unternehmens anzupassen, ist es notwendig die Dichte einer Proteinlösung zu kennen, bei der das Molkenproteinpulver vollständig aufgelöst ist. Diese maximale Dichte entspricht dann einer 100-%ige Auflösung und bildet die Grundlage für die Berechnung der prozentualen Löslichkeit. Die Berechnung für die Löslichkeit sind in Punkt 4.7.3 (Seite 52) erläutert.

#### **Messwerte für die Standarddefinierung der „Versuchsreihe 1“ (Veränderung der Ionenkonzentration):**

Es sind WPC mit 35 % und 60 % Protein i. Tr. verwendet und nach den Teilschritten der Tabelle 7 (Seite 52) aufgelöst worden. Die Werte sind die Grundlage für die spätere Berechnung der prozentualen Löslichkeit der jeweiligen Pulver. Die Stichproben der Standard-WPC des Unternehmens sind zusammengefasst in den Versuchsnr. 1.1.0 für WPC 35 und 1.2.0 für WPC 60. Die ermittelten Messwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (Die einzelnen Messdaten sind im Anhang aufgelistet):

**Tabelle 11: maximale Auflösung der WPC (erste Versuchsreihe – VÄ der Ionenkonzentration)**

Versuchsnr.	WPC	Veränderung	maximale Dichte [g/l]
1.1.0	35	-	1,0333
1.1.1	35	+ MgCl <sub>2</sub>	1,0335
1.1.2	35	+ KCl	1,0339
1.2.0	60	-	1,0282
1.2.1	60	+ MgCl <sub>2</sub>	1,0282
1.2.2	60	+ KCl	1,0284

**Messwerte für die Standarddefinierung der Versuchsreihe 2 (Veränderung des pH-Wertes):**

Auch hier sind alle Molkenproteine mit 35 und 60 % Protein i.Tr. der zweiten Versuchsreihe zu 10% aufgelöst und einer Dichtemessung unterzogen.

Da bei dieser Versuchsreihe die Sprühtrocknung im Technikumsmaßstab durchgeführt ist, musste ein Vergleichsmuster ohne pH-Veränderung hergestellt werden. Die Vergleichsmuster sind den Versuchsnummern 2.1.0 für WPC 35 und 2.2.0 für WPC 60 gekennzeichnet. Die zusammengefassten Messwerte sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Alle Einzelmesswerte sind im Anhang dargestellt.

**Tabelle 12: maximale Auflösung der WPC (zweite Versuchsreihe – VÄ des pH-Wertes)**

Versuchsnr.	WPC	Veränderung	maximale Dichte [g/l]
2.1.0	35	-	1,0324
2.1.1	35	NaOH pH = 7,0	1,0325
2.1.2	35	NaOH pH = 7,5	1,0329
2.1.3	35	KOH pH = 7,0	1,0329
2.1.4	35	KOH pH = 7,5	1,0327
2.2.0	60	-	1,0274
2.2.1	60	NaOH pH = 7,0	1,0273
2.2.2	60	NaOH pH = 7,5	1,0276
2.2.3	60	KOH pH = 7,0	1,0276
2.2.4	60	KOH pH = 7,5	1,0279

#### 5.1.1.4 Reproduzierbarkeit der Messmethode

In diesem Abschnitt ist die Genauigkeit der Messmethode untersucht, d.h. die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sind hinterfragt. Dafür sind WPC 35- und WPC 60-Proben mehrmals nach der angepassten Löslichkeitsmethode aufzulösen und die jeweiligen Auflösungen sind mehrfach der Dichtemessung zu unterziehen. Die ermittelten Dichtemessungen einer Auflösung sollen dabei möglichst nah beieinander liegen. Auch die Streubreite von mehreren Auflösungen einer Probe sollte möglichst klein sein.

Bei der Durchführung der Löslichkeitsmethode zeigten sich bereits Unterschiede zwischen WPC 35 und WPC 60. Dabei ist ersichtlich, dass der Pulverrückstand im obersten Sieb des Siebturmes bei WPC 35 deutlich kleiner ist als bei WPC 60. Dargestellt ist dies in Abbildung 18.



Abbildung 18: Siebrückstand von WPC 60 (links) und WPC 35 (rechts)

Die Siebrückstände der beiden Pulverauflösungen lassen die Vermutung entstehen, dass sich das WPC 60 deutlich schlechter lösen lässt als das WPC 35. Für die Löslichkeiten der beiden Molkenproteinpulver ergaben sich dann folgende Messwerte:

Tabelle 13: Reproduzierbarkeit von WPC mit 35 % Protein i.Tr. (bei 24°C)

Nr. der Auflösung..	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Mittelwert der Dichte der jeweiligen Auflösung (g/cm <sup>3</sup> )	Standardabweichung der jeweiligen Auflösung (g/cm <sup>3</sup> )	errechnete Löslichkeit (%)
1	1,0299	1,0300	$8,165 * 10^{-5}$	90,83
	1,0300			
	1,0301			
2	1,0298	1,0299	$4,714 * 10^{-5}$	90,46
	1,0299			
	1,0299			
3	1,0299	1,0300	$4,714 * 10^{-5}$	90,74
	1,0300			
	1,0300			
4	1,0303	1,0303	$4,714 * 10^{-5}$	91,76
	1,0303			
	1,0304			
5	1,0300	1,0300	$4,714 * 10^{-5}$	90,93
	1,0301			
	1,0300			
<b>Mittelwert</b>	<b>1,0300</b>	/		<b>90,94</b>
<b>Standardabweichung aller Auflösungen</b>	<b><math>2 * 10^{-4}</math></b>			<b>0,44</b>
<b>Spannbreite</b>	<b><math>5 * 10^{-4}</math></b>			<b>1,3</b>

Tabelle 14: Reproduzierbarkeit von WPC mit 60 % Protein i.Tr. (bei 24°C)

Nr. der Auflösung.	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Mittelwert der Dichte der jeweiligen Auflösung (g/cm <sup>3</sup> )	Standardabweichung der jeweiligen Auflösung (g/cm <sup>3</sup> )	Löslichkeit (%)
1	1,0231	1,0231	$4,714 \cdot 10^{-5}$	82,59
	1,0230			
	1,0231			
2	1,0230	1,0231	$9,428 \cdot 10^{-5}$	82,59
	1,0232			
	1,0230			
3	1,0228	1,0229	$4,714 \cdot 10^{-5}$	81,94
	1,0229			
	1,0229			
4	1,0230	1,0231	$4,714 \cdot 10^{-5}$	82,59
	1,0231			
	1,0231			
5	1,0230	1,0230	$8,165 \cdot 10^{-5}$	82,37
	1,0229			
	1,0231			
<b>Mittelwert</b>	<b>1,0230</b>	/		<b>82,41</b>
<b>Standardabweichung aller Auflösungen</b>	<b><math>1 \cdot 10^{-4}</math></b>			<b>0,25</b>
<b>Spannbreite</b>	<b><math>4 \cdot 10^{-4}</math></b>			<b>0,65</b>

In Tabelle 13 und Tabelle 14 sind jeweils 5 Auflösungen von WPC 35 und WPC 60 dargestellt. Diese sind dann mittels Biegeschwinger einer Dreifachmessung unterzogen. Die Messdaten der **Dichte** von WPC 35 und WPC 60 zeigen, dass **innerhalb einer Auflösung** eine Standardabweichung von maximal  $9 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> und eine maximale Streubreite von  $2 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> vorliegt. Da die Messdaten nahe beieinander liegen, ist es ausgeschlossen, dass sich die Lösung inhomogen verteilt bzw. dass es zu größeren Abweichungen durch Fehlermessungen kommen könnte.

Bei jeweils beiden Molkenproteinpulvern ist außerdem auch die Standardabweichung der **Dichte aller Auflösung** sehr gering. Damit kann eine breite Streuung der Dichtemessungen aus statistischer Sicht ausgeschlossen werden. Demzufolge kann auch die Reproduzierbarkeit der Messmethode gewährleistet und bestätigt werden.

Desweiteren sind in beiden Tabellen die Löslichkeiten des WPC 35 und WPC 60 ersichtlich. Bereits jetzt ist ein großer Löslichkeitsunterschied zwischen eine WPC mit 35 % und 60 %

Protein i.Tr. auffallend. Die Löslichkeitsunterschiede werden im weiteren Verlauf der Arbeit noch genauer definiert.

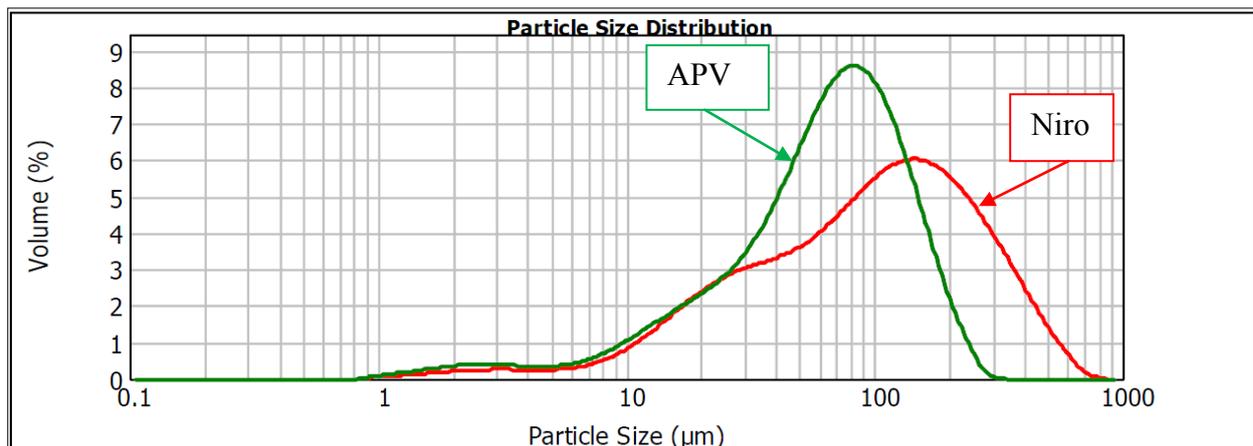
### 5.1.1.5 Einfluss der Sprühtrocknungstürme

Wie schon durch die Theorie erläutert, hat die Art und Weise der Trocknung einen entscheidenden Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten des Pulvers. Da im Unternehmen zwei verschiedene Sprühtrocknungstürme zur Verfügung stehen (Siehe Punkt 4.2 Anlage im Produktionsmaßstab, Seite 39), muss die Löslichkeitsbetrachtung für beide Sprühtürme differenziert betrachtet werden.

Für die Untersuchung wurden jeweils eine Charge eines WPC 35 und WPC 60 gleichzeitig mit den beiden Sprühtürmen des Unternehmens zeitgleich getrocknet. Die Inhaltsstoffe und Voraussetzungen sind bei den beiden untersuchten Pulvern daher gleich. Ein Löslichkeitsunterschied kann daher nur allein durch die Trocknung zurückgeführt werden.

Jeder der beiden Sprühtürme hat seine charakteristische Partikelgrößenverteilung. Diese ist mittels Laserbeugungsspektrometer untersucht worden und ergibt folgende Daten:

#### WPC 35:



**Abbildung 19: Partikelgrößenverteilung WPC 35, getrocknet durch GEA Niro- (rot) und APV Anhydro-Sprühturm (grün)**

Die obere Grafik zeigt eine monomodale Partikelgrößenverteilung des APV-Pulvers. Die Kurve des untersuchten Niro-Pulver verläuft annähernd monomodal, aber diese Kurve ist deutlich flacher gegenüber der Kurve des APV-Pulvers und zeigt eine deutlich weitere Spannbreite. Außerdem verläuft die Kurve des Niro-Pulvers an der linken Anstiegsseite etwas „welliger“. Das zeigt vor allem eine ungleichmäßige Partikelgrößenverteilung. Wichtig bei dieser Betrachtung ist

der D50- und D90-Messwert. Der D50- bzw. D90-Wert gibt an, dass 50 % bzw. 90 % der Partikelanzahl kleiner oder gleich der gemessenen Partikelgröße entsprechen. Der D50-Wert ist sozusagen das „Maß für die mittlere Teilchengröße“.

**Tabelle 15: Partikelgrößenverteilung WPC 35, getrocknet durch GEA Niro- und APV Anhydro-Sprühturm**

<b>Sprühturm des WPC 35</b>	<b>Spann-breite [-]</b>	<b>D10 [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>D50 [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>D90 [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
GEA Niro (rot)	2,897	18,4	100,3	308,9
APV Anhydro (grün)	1,983	15,4	66,0	146,2

Für den mittlere Teilchengröße bzw. der D50-Wert wurden Messgrößen von 100,3  $\mu\text{m}$  für das Niro-Pulver und 66,0  $\mu\text{m}$  ermittelt. Die Differenz der Messwert ist 34,3  $\mu\text{m}$ . Da der D50-Wert der APV- und Niro-Pulver sehr nah aneinander liegt, kann allein durch diesen Wert keine konkrete Aussage über die Partikelgröße bzw. -Verteilung getroffen werden. Im Gegensatz zum D50-Wert beträgt die Differenz der D90-Werte 168,7  $\mu\text{m}$ . Das Niro-Pulver ist demnach im D90-Messwert doppelt so groß wie das APV-Pulver.

Interessant ist auch die Spanne zwischen dem D50- und D90-Wert eines Pulvers. Die Spanne beträgt beim APV-Pulver 80,2  $\mu\text{m}$  und beim Niro-Pulver 208,6  $\mu\text{m}$ . Diese Differenz des Niro-Pulver zeigt, dass die Partikelgröße innerhalb des Pulvers sehr unterschiedlich ist. Es gibt dabei viele Partikel, die eine Partikelgröße von ca. 100 bis 200  $\mu\text{m}$  aufweisen, aber es sind genauso gleich viele Partikel vorhanden, die eine Partikelgröße von 20  $\mu\text{m}$  oder 400  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die Spanne der Partikelgrößenverteilung des Niro-Pulvers ist also viel breiter gefächert und weist keine einheitlich geometrisch großen Partikelgrößen auf. Im Gegensatz dazu zeigt die Partikelgrößenverteilungskurve des APV-Pulvers eine monomodale Verteilung auf, d.h. es gibt nur einen Peaks im Verlaufe der Verteilung. Der Peaks verläuft dabei sehr viel schmaler als beim Niro-Pulver, daher ist der Unterschied von der kleinsten bis zur größten Partikelgröße (bzw. die Differenz vom D10- und D90-Wert) sehr viel kleiner. Zusammenfassend zeigen die erhobenen Messdaten einen signifikant messbaren Unterschied in der Partikelgrößenverteilung des jeweiligen Sprühturmes.

Die Daten zeigen, dass es einen signifikant messbaren Unterschied in der Partikelgrößenverteilung des jeweiligen Sprühturmes geben muss.

Für eine gute Rekonstituierung gilt nach Kessler (1996) eine theoretische Teilchengröße über 100  $\mu\text{m}$ . Diese Teilchengröße ist bei beiden Sprühtrocknungstürmen erreicht. Das Trocknungsprinzip der beiden Sprühtürme ist im Grunde gleich, aber durch kleine Unterschiede in der Bauweise und Trocknungsweise ergibt sich eine Differenz von 168,7  $\mu\text{m}$  im D90-Wert.

Die Differenz in der Partikelgrößenverteilung spiegelt sich auch in der Löslichkeiten der Pulver wieder.

**Tabelle 16: Löslichkeiten von WPC 35, hergestellt mit APV-Anhydro- und GEA Niro-Sprühturm (bei 24°C)**

Messung	APV Anhydro-Sprühturm		GEA Niro-Sprühturm	
	Gemessen Dichte	Errechnete Löslichkeit des Pulvers	Gemessene Dichte	Errechnete Löslichkeit des Pulvers
1	1,0290	88,06	1,0310	93,61
2	1,0295	89,44	1,0305	92,22
3	1,0290	88,06	1,0310	93,61
4	1,0300	90,83	1,0305	92,22
5	1,0300	90,83	1,0305	92,22
6	1,0300	90,83	1,0305	92,22
7	1,0295	89,44	1,0305	92,22
8	1,0295	89,44	1,0305	92,22
9	1,0290	88,06	1,0305	92,22
10	1,0295	89,44	1,0300	90,83
<b>Mittelwert</b>	<b>1,0295</b>	<b>89,44</b>	<b>1,0306</b>	<b>92,36</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b><math>4 * 10^{-4}</math></b>	<b>1,08</b>	<b><math>3 * 10^{-4}</math></b>	<b>0,75</b>

Nach allgemein gültiger Berechnung des t-Testes ist für Prüfwahl t die folgende Formel zu verwenden:

$$t = \sqrt{10} * \frac{\text{Mittelwert}_1 - \text{Mittelwert}_2}{\sqrt{(\text{Standardabweichung}_1^2 + \text{Standardabweichung}_2^2)}}$$

An Hand von 1 % Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  ist die kritische Prüfwahl  $X = P(1 - \alpha; m)$  mit Hilfe der Grubbs-Tabelle zu definieren. Ist der die Prüfwahl t kleiner oder gleich der kritischen Prüfwahl X, liegt kein signifikanter Unterschied vor.

für die Löslichkeitsmessdaten der Tabelle 16 liegt die Prüfwahl t bei 7,16. Die kritische Prüfwahl X beträgt bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit 2,5. Da die Prüfwahl t größer als die kritische Prüfwahl X ist, liegt bei den Messdaten der obigen Tabelle ein signifikanter Löslichkeitsunterschied vor.

Die Löslichkeit des APV Anhydro-Pulvers liegt laut den Messungen bei 89,44 %. Im Gegensatz dazu liegt die Löslichkeit des GEA Niro-Pulvers bei 92,36 %. Das ergibt eine Differenz 2,92 %, d.h. das Pulver des GEA Niro-Sprühturmes löst sich in der vorgegebenen Auflösungszeit von

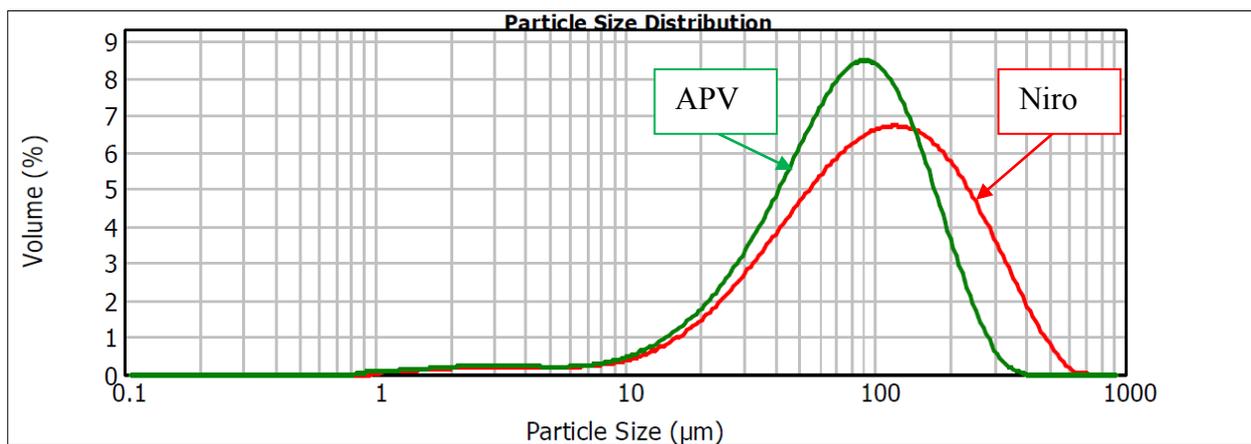
15s zu 2,92 % mehr auf als bei einem Pulver des APV Anhydro-Sprühturmes. Es besteht also ein messbarer Unterschied zwischen einem Pulver des APV Anhydro- und Niro-Sprühturmes.

Einer Löslichkeitsdifferenz von 2,92 % entsprechen bei einer eingesetzten Pulvermenge von 26 g etwa 0,8 g des Pulvers. Das heißt, dass sich in einer Auflösungszeit von 15 s 0,8 g mehr von dem GEA Niro-Pulverpartikeln lösen gegenüber dem APV Anhydro-Pulverpartikel.

In Bezug auf die Partikelgrößenverteilung kann festgestellt werden, dass es beim Niro-Pulver mit einer größeren Spannbreite und einem D90-Wert von 308,9  $\mu\text{m}$  eine bessere Löslichkeit ermittelt werden konnte. Die bessere Löslichkeit könnte vermutlich durch das schnellere Auflösung der größeren Partikel kommen, da diese größeren Partikel im Vergleich zu den kleineren Partikel eine höhere Porosität aufweisen, wodurch wiederum das Wasser schneller in die Partikel eindringen kann und es somit schneller zur Auflösung kommt.

Zusammenfassend konnte bei WPC 35 nachgewiesen werden, dass es einen Unterschied in der Löslichkeit zwischen den beiden Sprühtrocknungstürmen vorhanden ist. Durch die vorliegenden Messdaten zeigten, dass sich dabei die Löslichkeit und die Partikelgröße proportional zueinander verändert haben.(Kessler, 1996)

### **WPC 60:**



**Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung WPC 60, getrocknet durch GEA Niro- (rot) und APV Anhydro-Sprühturm (grün)**

Die obere Abbildung zeigt für das WPC 60-Pulver des APV-Sprühturmes und des Niro-Sprühturmes eine monomodale Partikelgrößenverteilung. Auch in diesem Beispiel verläuft die Kurve des Niro-Sprühturm-Pulvers flacher und zeigt eine breite Spannbreite. Die Partikelgrößenverteilung zeigt an Hand der Spannbreite auch hier, dass beim Niro-Pulver die

Partikelgrößen deutlich weiter auseinanderliegen bzw. es eine größere Differenz zwischen dem D10- und D90-Wert geben muss.

Die Kurve des Niro-Pulver zeigt hier aber einen deutlich gleichmäßigeren Verlauf einer monomodalen Verteilung. Bei der Niro-Pulver-Kurve von WPC 35 ist ein kleiner Hügel an der positiven, linken Anstiegsseite zu sehen.

**Tabelle 17: Partikelgrößenverteilung WPC 60, getrocknet durch GEA Niro- und APV Anhydro-Sprühturm**

<b>Sprühturm des WPC 60</b>	<b>Spann-breite [-]</b>	<b>D10 [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>D50 [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>D90 [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
GEA Niro (rot)	2,489	27,2	99,9	275,8
APV Anhydro (grün)	1,942	24,0	76,6	172,8

Die D50-Messwerte des Niro- und APV-Pulvers ergeben Messdaten von 99,9  $\mu\text{m}$  bzw. 76,6  $\mu\text{m}$ . Die Differenz der beiden Messwerte beträgt 23,3  $\mu\text{m}$ . Die mittlere Partikelgröße liegt demzufolge näher zusammen als bei WPC 35 (Differenz der D50-Werte: 34,3  $\mu\text{m}$ . Weit größer ist die Abweichung beim D90-Wert. Für den Niro-Sprühturm beträgt den D90-Wert 275,8  $\mu\text{m}$  bzw. für den APV-Sprühturm 172,8  $\mu\text{m}$ . Der Unterschied beträgt beim, D90-Wert 103  $\mu\text{m}$ . Im Vergleich zum obigen WPC 35 Pulver die Messdaten der Partikelgrößenverteilung kleiner und die Abweichungen zwischen den beiden Sprühtürmen sind auch zunehmend geringer. An Hand der kleineren D90-Werte des WPC 60-APV-Pulvers ist zu vermuten, dass die Löslichkeit des APV-Pulvers auch geringer ist.

Folglich sind die Messdaten der Pulver dargestellt. Die einzelnen Messdaten sind wieder im Anhang zu finden.

Tabelle 18: Löslichkeiten von WPC 60, hergestellt mit APV-Anhydro- und GEA Niro-Sprühturm (bei 24°C)

Messung	APV Anhydro-Sprühturm		GEA Niro-Sprühturm	
	Gemessen Dichte	Errechnete Löslichkeit des Pulvers	Gemessene Dichte	Errechnete Löslichkeit des Pulvers
1	1,0220	79,68	1,0225	81,29
2	1,0220	79,68	1,0230	82,90
3	1,0215	78,06	1,0230	82,90
4	1,0210	76,45	1,0235	84,52
5	1,0220	79,68	1,0230	82,90
6	1,0215	78,06	1,0225	81,29
7	1,0220	79,68	1,0220	79,68
8	1,0220	79,68	1,0230	82,90
9	1,0215	78,06	1,0230	82,90
10	1,0210	76,45	1,0230	82,90
<b>Mittelwert</b>	<b>1,0217</b>	<b>78,55</b>	<b>1,0229</b>	<b>82,42</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b><math>4 * 10^{-4}</math></b>	<b>1,26</b>	<b><math>4 * 10^{-4}</math></b>	<b>1,26</b>

Für die Messdaten der obigen Tabelle wurde einer Prüfwahl  $t$  von 14,2 ermittelt. Nach der Grubbs-Tabelle ist bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1 % die kritische Prüfwahl  $X$  gleich 2,5. Da die Prüfwahl  $t$  größer ist als die kritische Prüfwahl  $X$ , liegt hier ein signifikanter Unterschied in den Löslichkeitsmessungen vor.

Für die Löslichkeit wurden 78,55 % für das APV-Pulver und 82,42 % für das Niro-Pulver. Die Differenz beträgt 3,87 %. Auch in diesen Messwerten bestätigt sich der Löslichkeitsunterschied zwischen den beiden Pulvern.

Das Niro-Pulver des WPC 60 hatte auch in dieser Messdatenreihe einen höheren D90-Wert und eine weitere Spannbreite. Auch die Messdaten der Löslichkeit sind beim Niro-Pulver größer gegenüber dem APV-Pulver. Die Theorie über das schnellere Auflösen von größeren Pulverpartikeln kann auch mit den Messwerten des APV-Pulvers bestätigt werden.

Insgesamt kann bei dieser WPC 60-Messreihe über den Einfluss der Sprühtrocknungstürme ebenfalls bestätigt werden, dass ein Unterschied in der Löslichkeit zwischen den beiden Sprühtürmen gibt. Genauso wie bei WPC 35 steigt die Löslichkeit der Molkenproteinpulver mit zunehmender Partikelgrößenverteilung.

### 5.1.1.6 Löslichkeitsveränderung bei gleicher Trocknungsweise

Da produktionstechnische Schwankungen (zum Beispiel: Feuchtegehalt der Zuluft) die physikalischen Parameter des Pulvers beeinflussen können, gilt es zu überprüfen, in wie weit die Partikelgrößenverteilung eines Sprühturmes einen Einfluss auf die Löslichkeit eines Molkenproteinpulvers hat. Da der APV-Anhydro-Sprühturm die geringere Löslichkeit aufweist, beziehen sie die Messdaten auf diesen Sprühtrocknungsturm.

Dazu sind aus einer Sammlung von zufälligen WPC-35- und WPC-60-Stichproben des APV-Sprühturmes die Partikelgrößenverteilung und die Löslichkeit zu ermittelt. Da es sich bei der Partikelgrößenverteilung stets um eine monomodale Verteilung der Messdaten handelt, wird für diese Beurteilung der D90-Wert herangezogen, da dieser Messwert nahezu alle möglichen Schwankungen oder Abweichungen von einer monomodalen Partikelgrößen erfasst und mit in die Berechnungen mit einbezieht. Alle Messungen sind einer Doppelbestimmung zu unterziehen. Die Einzelmessdaten sind mittels Durchschnitt zusammenzufassen.

Jeweils die Proben mit dem kleinsten und größten D90-Wert sind auf die Löslichkeit zu untersuchen. Die Messdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst (Die Einzelmessdaten befinden sich im Anhang):

**Tabelle 19: Vergleich der Partikelgrößenverteilung mit der Löslichkeit des APV Anhydro-Sprühturmes**

	<b>D90-Wert (µm)</b>	<b>Löslichkeit (%) (bei 24°C)</b>
WPC 35	123,668	91,36
WPC 35	161,383	90,94
WPC 60	118,201	82,10
WPC 60	181,158	82,72

Um die statistische Sicherheit zu erhalten, ist der Grubb'scher Ausreißertest gemacht. Die mittlere Löslichkeit für WPC 35 beträgt 90,5 % mit einer Standardabweichung von +/- 0,7 %. Für WPC 60 beträgt die mittlere Löslichkeit 80,8 % mit einer Standardabweichung +/- 2,0 % (Datensammlung Siehe Punkt 5.1.1.7) Für die statistische Bewertung wird folgende Formel verwendet:

$$\text{Prüfzahl } t = \frac{\Delta (\text{Mittelwert-Ausreißer})}{\text{Standardabweichung}}$$

Die jeweiligen ermittelten Löslichkeitsmessdaten sind dabei als Ausreißer zu betrachten. Die kritische Prüfgröße ist wieder nach der Grubb'schen Tabelle abzulesen. Die Irrtumswahrscheinlichkeit wird mit 1 % vorgegeben.

**Tabelle 20: Ermittlung der Prüfwahl - bei gleicher Löslichkeit**

	<b>Löslichkeit (%)</b>	<b>Prüfwahl t</b>
WPC 35	91,36	1,228
WPC 35	90,94	0,628
WPC 60	82,10	0,650
WPC 60	82,72	0,960

Die kritische Prüfwahl X der Datenerhebung ist bei  $n = 52,896$ . Somit liegen die vier berechneten Prüfwahlen t unter der kritischen Prüfwahl X, d.h. es ist kein signifikanter Löslichkeitsunterschied vorhanden.

Die Differenz der WPC-35-Pulver des APV Anhydro-Sprühturm liegt bei  $37,715 \mu\text{m}$ . Die dazugehörigen Löslichkeiten unterscheiden sich um  $0,42 \%$ . Das WPC 60 unterscheidet sich im D90-Wert um  $62,957 \mu\text{m}$ . Die dazugehörigen Löslichkeiten unterscheiden sich dabei um  $0,62 \%$ . An Hand der nahe beieinander liegenden Messdaten ist ersichtlich, dass innerhalb der Partikelgrößenverteilung des APV Anhydro-Turmes Löslichkeitsunterschiede unter  $1 \%$  entstehen.

### **5.1.1.7 Löslichkeiten verschiedener Produktionschargen des APV-Sprühturmes**

Wie bereits erwähnt, unterliegt die Molke als Naturprodukt natürlichen inhaltsstofflichen Schwankungen. Diese Schwankungen spiegeln sich auch in der Zusammensetzung des Molkenproteinpulvers wieder. Die Zusammensetzung wiederum kann auch durch Herstellungsweisen Schwankungen unterliegen. Um eine Beeinflussung auf die Löslichkeit zu charakterisieren, müssen diese Störfaktoren in ihrer Auswirkung erfasst werden. Diese Störfaktoren stellen somit das „Grundrauschen“ der Löslichkeit da, d.h. in welchem Rahmen von natürlichen und produktionstechnischen Schwankungen kann sich die Löslichkeit befinden bzw. verändern ohne einen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit zu haben.

Dafür sind verschiedene Proben von unterschiedlichen Chargen auf die Löslichkeit untersucht. Die Chargen beziehen sich dabei auf den APV-Sprühturm, da dieser Sprühturm die schlechtere Löslichkeit des Molkenproteinpulvers aufweist. Die Löslichkeiten von WPC 35 und WPC 60 sind hier zusammengefasst gezeigt. (Einzelmesswerte sind im Anhang zu finden.)

**Tabelle 21: Löslichkeiten von verschiedenen Chargen des Unternehmens**

<b>Stichprobe</b>	<b>Löslichkeit (%) von WPC 35</b>	<b>Löslichkeit (%) von WPC 60</b>
1	90,9	82,4
2	89,8	78,1
3	89,6	78,6
4	91,4	82,1
5	90,9	82,7
<b>Mittelwert</b>	<b>90,5</b>	<b>80,8</b>
Standardabweichung	0,7	2,0
kleinster Messwert	89,6	78,1
größter Messwert	91,4	82,7
<b>Spannbreite</b>	<b>1,8</b>	<b>4,6</b>

Die Stichprobennahme erfolgt unabhängig vom Produktionsdatum und stellt daher eine Zufallsauswahl des WPC 35 und WPC 60 dar. Bei der Betrachtung der Einzelmesswerte ist auffällig, dass jeweils einer der Messdaten von WPC 35 und WPC 60 über die Standardabweichung hinaus vom Mittelwert abweicht (rot markierte Messwerte). Da hier nur 5 zufällige, unabhängige Stichproben untersucht wurden, liegt es nahe, dass es sich hier um einen Ausreißer handelt. Dieser Ausreißer kann durch Schwankungen in den inhaltsstofflichen Parameter oder produktionstechnische Abweichungen entstanden sein. Messfehler in der Löslichkeit können ausgeschlossen werden, da die vier Einzelmesswerte der Dichte bei der Löslichkeitsermittlung innerhalb einer Spannbreite von  $3 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  abweichen. Da die gesammelten Messwerte eine Zufallsauswahl für die WPC 35 und WPC 60 Produktion darstellen, stellt die Messreihe eine unabhängige willkürliche Auswahl dar. Die Messreihe beinhaltet sowohl die Ausreißer von Produktionschargen als auch alltägliche Standard-Produktionen. Somit sind auch die rot markierten Ausreißer der WPC 35- und WPC 60-Messreihen als Messergebnisse mit einbezogen werden, obwohl die ermittelten Messwerte der Löslichkeit außerhalb der Standardabweichung liegt.

### **5.1.2 Definierung eines Unterschiedes bei der Löslichkeitsmessung**

Entscheidend für die spätere Beurteilung der Löslichkeit ist die Definition ab wann ein Unterschied in der Löslichkeit auch als Unterschied betrachtet werden kann. Da es innerhalb der Reproduzierbarkeit-Untersuchungen usw. schon eine sehr geringe Standardabweichung ermittelt

wurde und die Streubreite der Partikelgrößenverteilung eines Sprühturmes keinen Einfluss auf die Löslichkeit hat, kann dieser Bereich auch als Grundlage für die Definition der Unterschiedsgrenze betrachtet werden.

Laut der Reproduzierbarkeitsuntersuchung ist bei WPC 35 eine mittlere Löslichkeit von 90,94 % mit einer Standardabweichung von 0,44 % ermittelt worden. Die mittlere Löslichkeit von WPC 60 ist 82,41 % mit einer Standardabweichung von 0,25 % (Messdaten siehe Punkt 5.1.1.4, Seite 64). Die Methode weist laut diesen Messwerten eine gute Reproduzierbarkeit auf und es können aussagekräftige Ergebnisse ermittelt werden. Desweiteren konnte durch die Streubreitenuntersuchung des APV Anhydro-Sprühturmes (Punkt 5.1.1.6) keine Auswirkung auf die Löslichkeit nachgewiesen werden.

Um die Löslichkeitsgrenzen zu bestimmen, werden Intervallgrenzen durch den zentralen Grenzwertsatz nach Ljapunow bestimmt. Dabei gilt (Rinne, 2008):

$$P(a \leq k \leq b) = \Phi\left(\frac{b - \mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a - \mu}{\sigma}\right)$$

a = Intervalluntergrenze      b = Intervallobergrenze      k = Erwartungswert

$\mu$  = Mittelwert       $\sigma$  = Standardabweichung

Für die Berechnungen sind Vorgaben für WPC 35 vorhanden, wie die Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ( $P = 0,95$ ), Mittelwert der Löslichkeit ( $\mu$ ) von 90,5 % und einer Standardabweichung ( $\sigma$ ) von 0,7 %.

- Es erfolgt eine Standardisierung

durch die Transformation von  $k' = \frac{k - \mu}{\sigma}$  mit

$$P(a \leq k \leq b) = \Phi\left(\frac{b - \mu}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{a - \mu}{\sigma}\right)$$

- Aus Symmetriegründen gilt dann:

$$\Phi(x) - \Phi(-x) = 2 * \Phi(x) - 1 = 0,95 = k'$$

Diese Gleichung wird nach  $\Phi(x)$  aufgelöst und ergibt folgende Werte:

$$\Phi(x) = 0,975$$

- Laut der Tabelle der Funktionswerte  $\Phi$  der Standardnormalverteilung entspricht das einem Wert von  $x = 1,96$
- Die Formel  $k' = \frac{k - \mu}{\sigma}$  ist nach  $k = k' \sigma + \mu$  umzuformen und anstatt  $k'$  kann der Wert von 0,95 eingesetzt werden. Desweiteren können auch die anderen vorgegebenen Daten auch eingesetzt werden. Die Formel mit den eingesetzten Werten ist folglich konkretisiert:

$$a = -1,96 * 0,7 \% + 90,5 \% = 89,128$$

$$b = +1,96 * 0,7 \% + 90,5 \% = 91,872$$

- Die berechneten Intervallgrenzen von a und b sind aus statistischer Sicht als Löslichkeitsgrenze geeignet.

Bei gleicher Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % und der mittleren Löslichkeit von 80,8 % und einer Standardabweichung von 2,0 % ergeben sich für die WPC 60-Löslichkeit folgende Intervallgrenzen: a = 76,88 und b = 84,72.

Die berechneten Grenzintervalle bildet aus statistischer Sicht eine Grundlage für die Löslichkeitsgrenzen. Die berechneten Grenzwerte basieren auf der Grundlage einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 %, d.h. dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % nehmen die normalverteilten Zufallsgrößen Werte außerhalb der Intervallgrenzen an.

### 5.1.3 weitere Betrachtungen für die Beurteilung des Löslichkeitsverhaltens

#### 5.1.3.1 Benetzungsverhalten

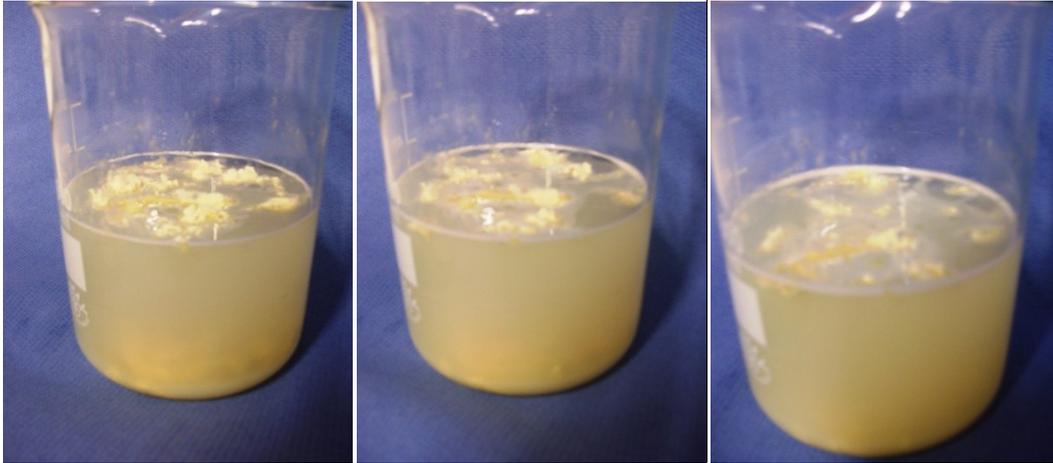
Wie schon im Punkt 5.1.1.1 „Beurteilung der Löslichkeitsmethoden“ (Seite 58) erwähnt, kann die Untersuchung des Benetzungsverhaltens zwar keine eindeutigen Aussagen über die Löslichkeit geben, aber es kann zu einer Beurteilung des Löslichkeitsverhaltens beitragen.

Für die Untersuchung ist jeweils eine Pulvermenge von 30 g und 300 ml Wasser verwendet worden. Angelehnt sind diese Angaben an die Dosierung von „Whey Protein Shakes“ 1 (Engel, 2012). Um die Beurteilung zu beschreiben, ist an Hand von Bildern das Benetzungsverhalten erfasst und dargestellt.

#### Molkenprotein mit 35 % Protein i. Tr.



Abbildung 21: Benetzungsverhalten von WPC 35 nach 0 s, 30 s und 60 s (v.l.; bei Raumtemperatur)



**Abbildung 22: Benetzungsverhalten von WPC 35 nach 3 min, 5 min und nach 10 min (v.l.; bei Raumtemperatur)**



**Abbildung 23: Rückstand bei Versuchsabbruch (nach 10 min)**

Die Aufnahmen zeigen, dass sich das WPC 35 nur sehr langsam an der Wasseroberfläche benetzen lässt. Ein großer Teil des Pulvers sinkt dann als Klumpen zu Boden und löst sich nur wenig auf. An der Wasseroberfläche ist nach 10 min immer noch ein Rest des Pulvers, welches nicht benetzt wird, vorhanden. Verglichen mit den Literaturangaben nach Schubert (1990) scheint das Molkenproteinpulver einen sehr großen Randwinkel für die Benetzung zu haben, da die Gesamtzeit der Benetzung sehr lange andauert. Der Randwinkel entsteht auf Grund der Oberflächenspannung zwischen den Grenzflächen verschiedener Stoffe. Umso kleiner der Randwinkel ist, desto besser ist die Benetzung des Pulvers. (Siehe auch Literaturangaben Punkt 3.4.2 „Auflöseverhalten“, Seite 19).

Desweiteren zeigt der große Rückstand nach Versuchsabbruch (nach 10 min), dass das Wasser nicht in die Partikeloberfläche eindringen kann und somit Trockennester im „Pulverklumpen“ entstehen, der wiederum durch die Quellung der Proteine zu einer schlechten Auslösung führt (Siehe Literaturangaben beschrieben durch Kessler, 1996).

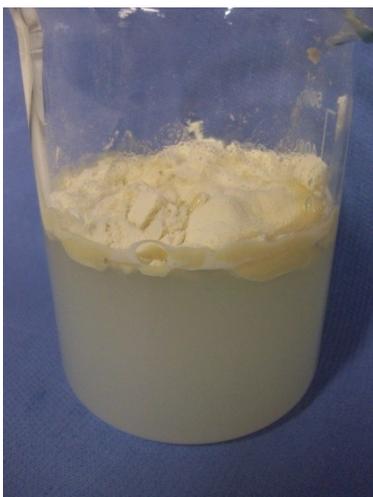
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die schlechte Benetzung und die entstandenen Trockennester eine vorzeitige Quellung der Pulverpartikel zeigen. Die Folge ist die Hemmung des Auflösungsverhaltens des Pulvers.

### **Molkenprotein mit 60 % Protein i. Tr.**

Bei der Untersuchung des Benetzungsverhaltens des WPC 60 ergeben sich folgende Abbildungen:



**Abbildung 24: Benetzungsverhalten von WPC 60 nach 0 s, 30 s und 60 s (v.l., bei Raumtemperatur)**



**Abbildung 25: Benetzungsverhalten von WPC 60 nach 10 min (bei Raumtemperatur)**

Die Aufnahmen des WPC 60 zeigen, dass zwar an der Grenzfläche zwischen Pulverpartikel und Wasser Pulverpartikel in Lösung gehen, ersichtlich an der milchigen Trübung, der Großteil des Pulver verbleibt ungelöst und nicht benetzt an der Oberfläche zurück. Demzufolge wird vermutet, dass der Benetzungswinkel sehr schlecht ist, so dass das Wasser nicht in die Kapillaren des Pulvers eindringen kann um die Partikel zu benetzen bzw. zu lösen.

Im Vergleich zum WPC 35 ist die Benetzung ebenfalls sehr langsamer und wird durch die vorzeitige Quellung der Proteine gehemmt. Ohne mechanische Einwirkung wird das Pulver nicht in den löslichen Zustand über gehen.

### 5.1.3.2 Zeitliche Abhängigkeit des Lösens

Im Punkt 3.4 „Löslichkeit des Molkenproteinpulvers“ ist die Löslichkeitskurve bereits beschrieben worden (Siehe Seite 18). Um die zeitliche Abhängigkeit der Löslichkeit zu untersuchen, ist das Molkenproteinpulver zu bestimmten Zeitabständen auf die Löslichkeit zu untersuchen. Die Gesamtzeit für die Untersuchung beträgt 15 Sekunden. Für die Untersuchung wurden 26 g eines Molkenproteinkonzentrates mit 235 ml demineralisiertes Wasser vermischt und mittels Rührelement (Siehe Seite 61) bei 500 rpm gerührt. Die Rührzeit beträgt drei, fünf, sieben, zehn, zwölf und fünfzehn Sekunden. Nach Ablauf der Rührzeit ist die Lösung, wie in der angepassten Löslichkeitsmethode, auf die Dichte zu untersuchen, d.h. die Lösung muss mittels Siebturm 30 s getrennt werden und das Filtrat ist auf die Dichte mittels Biegeschwinger zu untersuchen. Alle weiteren Randparameter (zum Beispiel die Temperatur der Dichtebestimmung von 24 °C) bleibt gleich den Vorgaben. Für die Löslichkeitsberechnung ist zusätzlich die maximale Löslichkeit nach Punkt 4.7.2 (Seite 51) zu ermitteln. Die einzelnen berechneten Löslichkeiten sind im Anhang zu finden (Seite 137).

Für die Untersuchung der Löslichkeitskurve wurden jeweils eine Stichprobe für WPC 35 und WPC 60 verwendet. Die berechneten Daten der Löslichkeit können grafisch gegen die Zeit in Sekunden dargestellt werden.

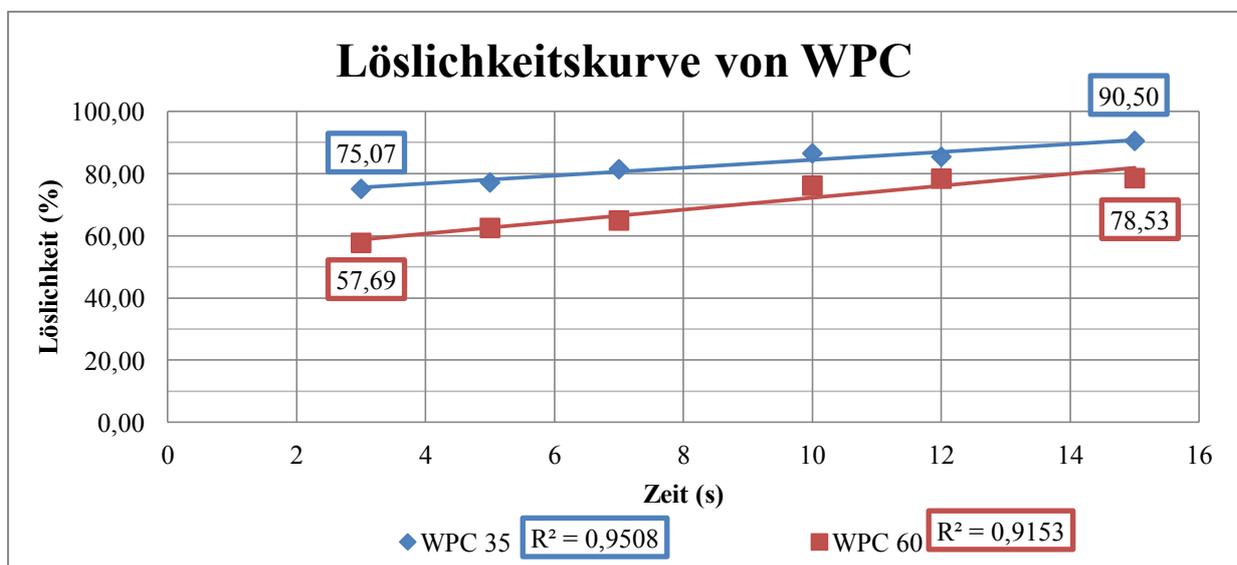


Abbildung 26: Löslichkeitskurve von WPC 35 und WPC 60 (bei 24 °C)

Das Diagramm zeigt das Löslichkeitsverhalten des WPC 35 und WPC 60 zu verschiedenen Zeitpunkten. Um den Verlauf der Messdaten zu verdeutlichen, ist eine lineare Trendkurve dargestellt. Diese Linie verdeutlicht den langsamen Anstieg der Löslichkeit des WPC. Das WPC 35 zeigt zu Messzeit eine höhere Menge der gelösten Bestandteile. Zu Beginn der Messungen ist die Differenz der gelösten Bestandteile von WPC 35 und WPC 60 17,38 %. Zum Zeitpunkt von 15 s ist diese Differenz noch 11,97 %. Das zeigt vor allem bei WPC 35, dass sich die leicht löslichen Bestandteile besonders schnell innerhalb der ersten drei Sekunden auflösen. Ein leicht löslicher Bestandteil ist zum Beispiel die amorphe Forme der Lactose, welche im WPC 35 in einem Anteil von 46,5 % vorhanden ist (Spreer, 2011).

Nach dem neu entwickelten Löslichkeitsmessverfahren erfolgt die Auflösung des Pulvers innerhalb von 15 s. Durch die Löslichkeitskurve ist gezeigt, dass zu diesem Zeitpunkt die Menge der aufgelösten Bestandteile nur noch sehr langsam steigt.

#### **5.1.4 Zusammenfassung und Festlegung der Parameter**

Zusammenfassend ist die angepasste Methode zur Löslichkeitsermittlung gut für die Beurteilung der Löslichkeit geeignet. Entscheidend ist aber die Definierung der Temperatur. Es ist daher eine Temperatur für die Messung der Löslichkeit zu wählen, die angelehnt an die Auflösetemperatur eines „Whey Protein Concentrates“ in der Sportlernahrungsindustrie ist. Laut der Firma „Sportlernahrung Engel“ ist die Auflösung eines solchen Pulvers bei Raumtemperatur durch zu führen und als Lösungsmittel wird dabei Milch oder Wasser verwendet. Da Milch auf Grund seiner Inhaltsstoffe zu Abweichungen in der Löslichkeit kommen kann, wird in den gesamten Untersuchungen demineralisiertes Wasser verwendet. Auf Grund des strukturellen Aufbaus ist Wasser ein polares Lösungsmittel, welches schon in untersuchten Stoffen vorhanden ist. Da die Temperatur bei der Zubereitung eines Sportlergetränks allgemein als Raumtemperatur definiert wird, bedarf es hier auch einer Konkretisierung. In Anlehnung an die Methodenvorgaben wird daher eine Messtemperatur von 24 °C festgelegt.

Desweiteren ist im Punkt 5.1.2 „Definierung eines Unterschiedes bei der Löslichkeitsmessung“ die Festlegung des Unterschiedes bei der Löslichkeitsermittlung beschrieben.

Um die Homogenität einer Pulverprobe und deren Auflösung nach der angepassten Löslichkeitsmethode zu gewährleisten, muss die Dichtemessungen innerhalb einer Spannbreite von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$  liegen. Dieser Wert der Spannbreite ist angelehnt an die Messung der Reproduzierbarkeit (Punkt 5.1.1.4).

Die Betrachtung des Benetzungsverhaltens ist durch fehlende Reproduzierbarkeit nicht direkt an der Beurteilung der Löslichkeit beteiligt und gilt daher nur als Veranschaulichung und Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens.

Um für den Standard des Unternehmens die Löslichkeiten zu verbessern ist für die Untersuchungen der Versuchsreihe 1 (Veränderungen der Ionenkonzentration) nur das Pulver des APV Anhydro-Sprühturmes zu betrachten, da hier die schlechtere Löslichkeit im Vergleich zum GEA Niro-Sprühturm vorliegt.

## **5.2 Standarddefinierung der Molkenproteinpulver**

### **5.2.1 Allgemein**

Innerhalb einer Standarddefinition sind die Ausgangsprodukte an Hand ihrer physikalischen und stofflichen Parameter festzulegen. Die Vergleichsmuster sind für jede der beiden Versuchsreihen zu definieren.

Im Folgenden sind die einzelnen Parameter der Standarddefinition gruppiert:

- a) Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, Mineralstoffgehalt, pH-Wert
- b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung
- c) Löslichkeit

Die Versuchsreihe 1 mit veränderter Ionenkonzentration ist im Produktionsmaßstab hergestellt. Daher gelten als Standard für die Versuchsreihe 1 die Molkenproteinpulver (WPC 35 und WPC 60), die nach Spezifikation im Unternehmen hergestellt werden. Somit können für die Messdaten der Inhaltsstoffe (Gruppe a) sowie Schütt- und Stampfdichte (Gruppe b) auf die Messergebnisse des Unternehmens zurück gegriffen werden. Die Daten sind im Punkt 4.9 „Standarddefinition der Molkenproteinpulver des Unternehmens (für die Versuchsreihe 1)“ (ab Seite 53) zu finden. Die Messdaten der Partikelgrößenverteilung und der Löslichkeit sind im folgenden Punkt zu finden.

Für die Versuchsreihe 2 (mit verändertem pH-Wert) muss die Trocknung des Konzentrates im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Daher ist für die Versuchsreihe 2 ein zusätzliches Vergleichsmuster anzufertigen und gemäß den Parametern zu definieren.

Um einen einfachen Vergleich mit den Versuchen zu ermöglichen, sind die Messergebnisse in einem Messbereich angegeben. Dieser Messbereich setzt sich aus der Spanne des Minimums und Maximums zusammen. Die Berechnungen sehen wie folgt aus:

Minimum = Mittelwert – Standardabweichung

Maximum = Mittelwert + Standardabweichung

Die gesamten einzelnen Messdaten befinden sich im Anhang.

## 5.2.2 Standarddefinierung für die Versuchsreihe 1

Die Standarddefinierung erfolgte an Hand von subjektiv zufällig gewählten WPC 35 und WPC 60, die über einen Zeitraum von 12 Monaten gesammelt wurden.

### b) physikalische Parameter: Partikelgrößenverteilung

Für die Bestimmung der physikalischen Parameter sind die Messungen der Partikelgrößenverteilung (mittels Laserbeugungsspektroskopie) durchgeführt. Im Folgenden sind die wichtigsten Messbereiche der Messungen dargestellt:

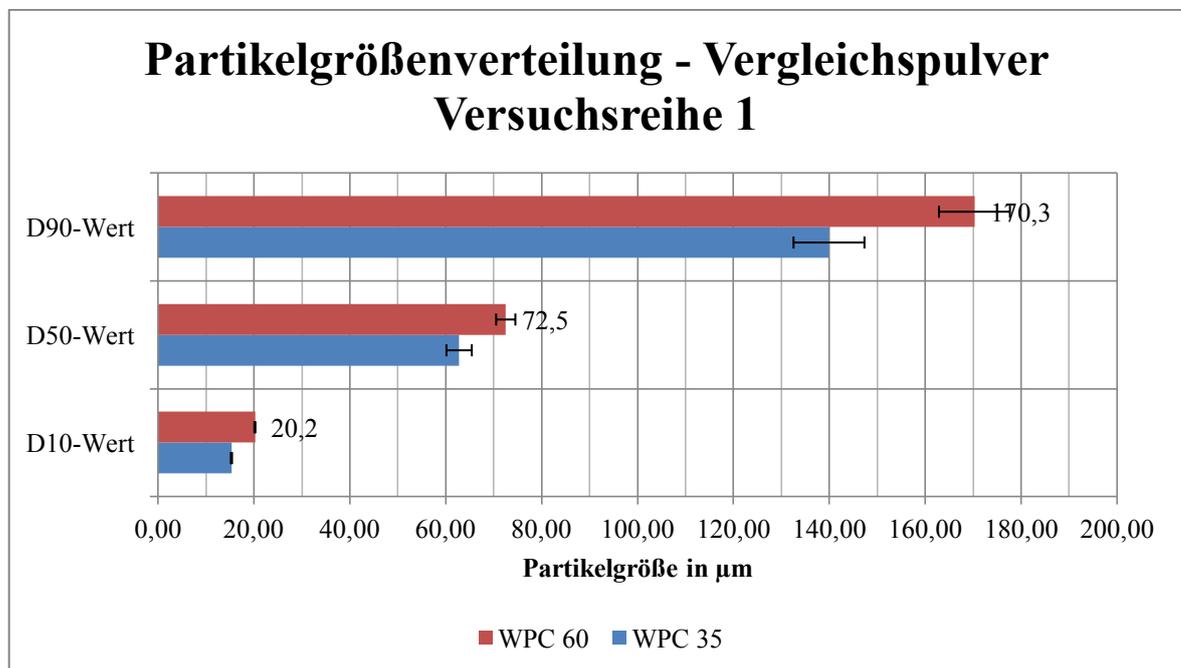


Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung Vergleichspulver - Versuchsreihe 1

Die Abbildung zeigt die Partikelgrößenverteilung des Vergleichspulverses für die erste Versuchsreihe. Die blauen Balken zeigen die Messdaten des WPC 35 mit den dazugehörigen Standardabweichungsbalken. Die roten Balken stehen für die Ergebnisse des WPC 60. Vom D10-Messwert bis zum D90-Wert wird die Standardabweichung immer größer. Die Standardabweichung bei D90-Wert zeigt somit, einen breiten Messbereich der Partikelgrößenverteilung. Die Spanne der Partikelgrößenverteilung liegt bei WPC 35 und WPC 60 bei ca. 2,0.

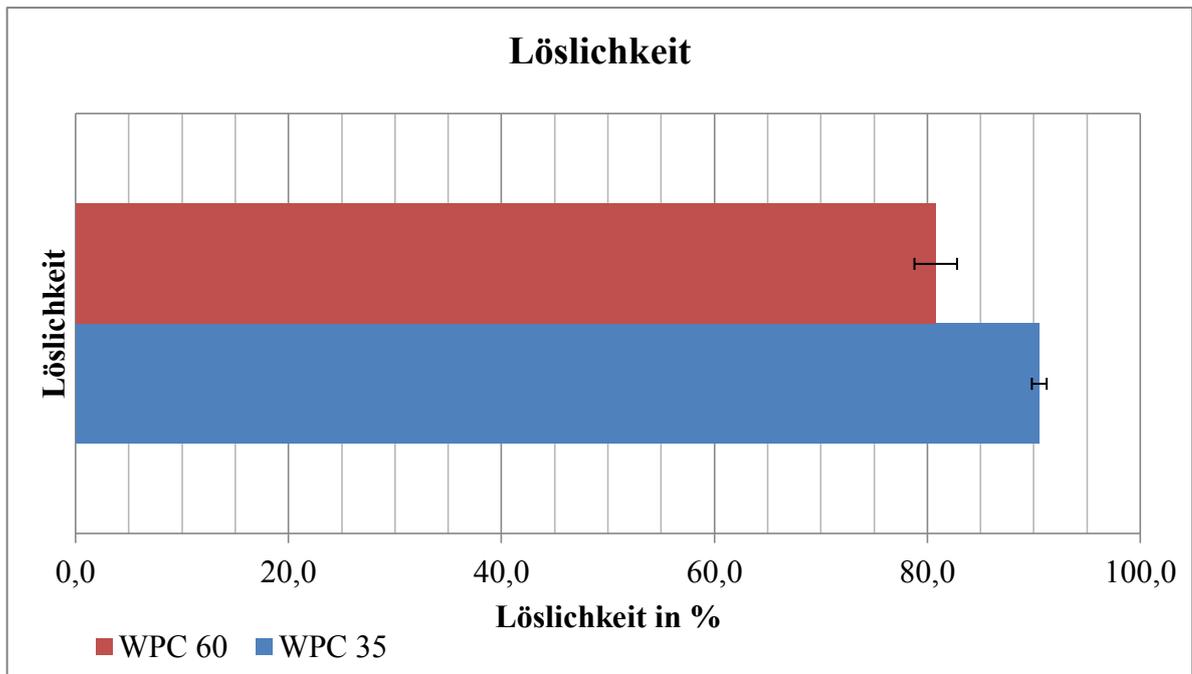
Wie schon im Punkt 4.9 „Standarddefinition der Molkenproteinpulver des Unternehmens (für die Versuchsreihe 1)“ (Seite 53) gibt es innerhalb der Datensammlung Messdaten außerhalb der berechneten Standardabweichung. Dieser Trend setzt sich auch in den Messdaten der Partikelgröße fort.

Da aber die Grundgesamtheit der WPC-Pulver auch derartige Abweichungen auffangen sollte, werden die Ausreißer nicht aus der Datensammlung entfernt. Die Datensammlung soll demnach eine tatsächliche Erfassung der Partikelgrößenverteilung darstellen und für die tatsächlichen Momentaufnahmen sind Ausreißer ebenso wie Messwerte innerhalb der Standardabweichung wichtig. Auf Grund dessen wird für den theoretischen Messbereich (der errechnete Mittelwert +/- der Standardabweichung zu Grunde gelegt. Die Messbereiche gelten bei der Beurteilung der ersten Versuchsreihe als Richtwertangaben des Vergleichsmusters.

c) **Löslichkeit**

Die Löslichkeitsberechnungen basieren auf der Grundlage der Methodenentwicklung. Der Messbereich ist durch die Definierung des Löslichkeitsunterschiedes definiert. (Siehe Punkt 5.1.2, Seite 75).

Dafür wurden fünf Stichproben nach Zufallsauswahl aus der Standard-Produktion ausgewählt und auf die Löslichkeit getestet. Die einzelnen Messdaten sind in Punkt 5.1.1.7 (Seite 74) zu finden. Die Messdaten der Stichproben stellen die Basis für die Definierung des Löslichkeitsunterschiedes. Dieser Unterschied ist in Punkt 5.1.2 (Seite 75) erläutert und festgelegt. Die Grenzen des Löslichkeitsbereiches für die erste Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle dargestellt.



**Abbildung 28: Löslichkeit Vergleichspulver - Versuchsreihe 1**

Der Messbereich von WPC 35 etwa 10 % höher als der Messbereich von WPC 60, d.h. allgemein besteht zwischen den beiden Pulversorten ein signifikanter Löslichkeitsunterschied. (Siehe Löslichkeitsunterschied an Hand der Intervallgrenzen in Punkt 5.1.2)

Außerdem zeigen die Messwerte eine breite Streubreite der Löslichkeit einer jeweiligen Pulverart. Bei WPC 35 liegt die Streubreite bei 1,8 %. Im Vergleich dazu liegt diese bei WPC 60 bei 4,8 %. Die Streuung des Löslichkeitsbereiches von WPC 60 ist demnach doppelt so groß wie beim WPC 35.

Die bessere Löslichkeit des WPC 35 resultiert aus dem hohen Gehalt an Lactose. Der Lactose-Gehalt liegt bei ca. 46 % (Siehe auch Punkt 3.1 „Molkenproteinpulver“ Seite 7). Die Lactose kann sich auf Grund seiner vorwiegenden amorphen Form sehr schnell in Wasser auflösen. Die Proteine sind dagegen zu einem Anteil von ca. 35 % vorhanden. Die Proteine brauchen demzufolge länger um sich in Lösung zu versetzen bzw zu dissoziieren. Desweiteren kann ein hoher Grad der Proteindenaturierung auch eine Hemmung auf die Löslichkeit verursachen. Dieser Fall könnte vermehrt im WPC 60 vorkommen, da der Gehalt an Protein mehr als doppelt so groß ist, wie im WPC 35. (Kessler, 1996; Spreer, 2011)

### 5.2.3 Standarddefinierung für die Versuchsreihe 2

Für die Standarddefinierung ist ein vergleichbares Muster aus dem unverändertem Molkenproteinkonzentrat herzustellen. Die Messdaten sind daher spezifisch nur mit der Versuchsreihe 2 vergleichbar. Da die zweite Versuchsreihe im Technikumsmaßstab getrocknet wurde, wurde für WPC 60 und WPC 35 ein Vergleichsmuster ohne pH-Veränderungen hergestellt. Dieses Vergleichsmuster hat demzufolge die gleichen inhaltsstofflichen Voraussetzungen wie die Versuchspulver.

a) **Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, einzelne Mineralstoffgehalte, pH-Wert**

Für die Bestimmung des Trockenmasse und Gesamtasche sind die Vergleichsproben mittels Referenzanalytik untersucht worden. Die Bestimmung des Fett- und Eiweißgehaltes können nicht direkt durch das Unternehmen untersucht werden. Daher sind für Eiweiß- und Fettermittlung externe Untersuchungen durch das Unternehmen „MQD - Institut für Analytik und Hygiene“ getätigt worden. Demnach basiert die Eiweißuntersuchung auf der Bestimmung nach ASU § 64 LFBG L01.00-10. Für den Fettgehalt wurde die Bestimmung nach ASU § 64 LFBG L02.06 verwendet.

Die pH-Wert-Messung erfolgte in einer 10-%igen Trockenmasse-Lösung nach den Vorgaben der analytischen Messmethoden (Siehe Punkt 4.6 „Beschreibung analytischer Methoden“, Seite 45). Alle aufgeführten Messdaten sind zusammengefasst im Mittelwert in der folgenden Tabelle:

**Tabelle 22: Standarddefinierung der Versuchsreihe 2 - Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, pH-Wert**

<b>Messparameter</b>	<b>WPC 35</b>	<b>WPC 60</b>
Trockenmasse (%)	94,2	94,9
Gesamtasche (%)	6,5	3,9
Eiweiß (%)	35,5	64,2
Fettgehalt (%)	4,2	6,0
pH-Wert	6,6	6,6

Die obige Tabelle zeigt inhaltsstofflichen Messdaten der zweiten Versuchsreihe. Die Vergleichspulver der zweiten Versuchsreihe weisen eine Trockenmasse von 94,2 % und 94,9 % auf. Die WPC 35- und WPC 60-Pulver des Unternehmens weisen im Durchschnitt eine Trockenmasse von 96 bis 97 % auf. Das Pulver im Technikumsmaßstab ist dementsprechend etwa zwei bis drei Prozent feuchter.

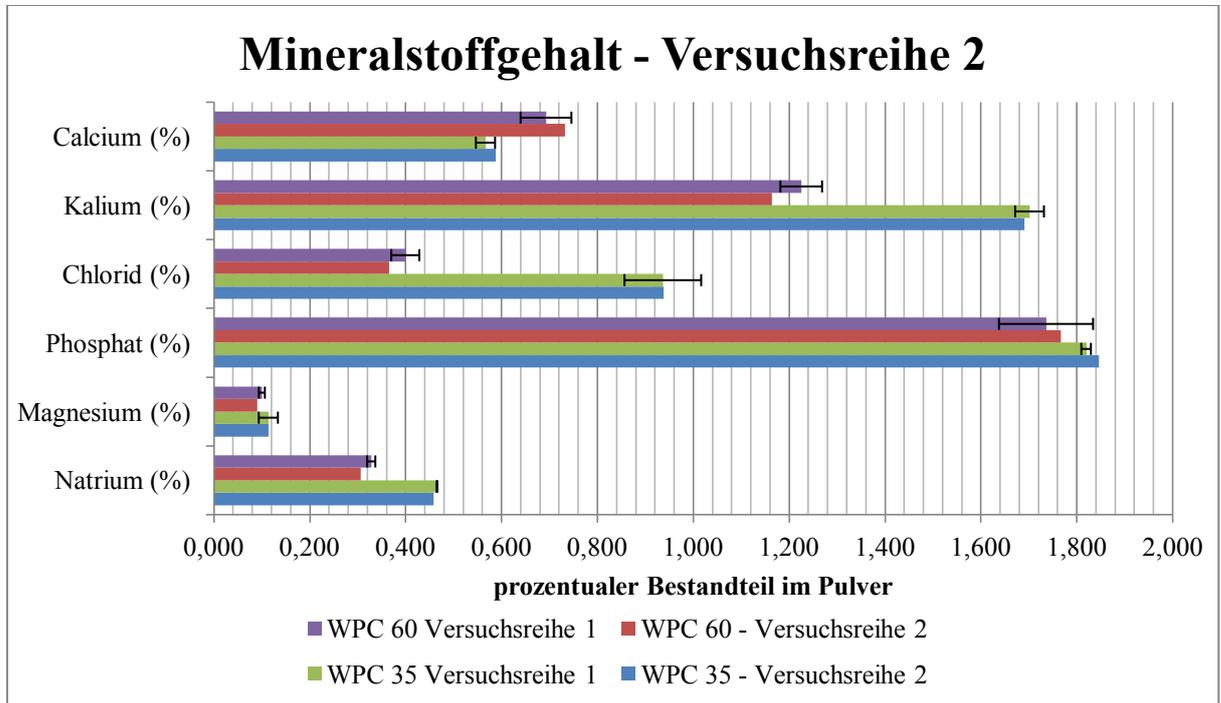
Da das verwendete Molkenproteinkonzentrat innerhalb des Unternehmens ultrafiltriert und eingedampft wurde, sind die Messdaten der Gesamtasche, des Eiweiß- und des Fettgehaltes sowie der pH-Wert mit den Unternehmensdaten des ersten Versuchsreihe vergleichbar (Siehe Punkt 4.9 „Standarddefinition der Molkenproteinpulver des Unternehmens (für die Versuchsreihe 1)“ Seite 53). Demzufolge sind die WPC 35-Messdaten der Gesamtasche, des Eiweißgehaltes und des pH-Werts innerhalb des Messbereiches der Pulver, die im Produktionsmaßstab hergestellt worden sind. Jedoch ist der Fettgehalt dieses Pulvers sehr hoch. Der übliche Messbereich des Fettes liegt nach Punkt 4.9 zwischen 2,5 und 2,9 %. Demnach liegt der Fettgehalt des WPC 35 im Technikumsmaßstab 1,3 % höher als bei üblichen WPC 35-Produktion.

Der Gesamtaschegehalt des WPC 60 (Tabelle 22) von 3,9 % liegt unter dem üblichen Messbereich von 4,6 % bis 5,2 %. Im Gegensatz dazu ist der Proteingehalt mit 64,2 % und der Fettgehalt mit 6,0 % sehr hoch. Diese Abweichungen sind vermutlich auf die natürlichen Schwankungen der Molke oder auf Ultrafiltrationseinstellungen zurück zu führen. Durch die Ultrafiltration kann das Eiweiß-Trockenmasse-Verhältnis eingestellt werden. Vermutlich ist dieses Verhältnis nicht optimal gewählt gewesen. Der pH-Wert des WPC 60-Vergleichsmusters in Tabelle 25 liegt wiederum im Messbereich der Standardproduktion von WPC 60.

Innerhalb dieser Versuchsreihe sind die Grenzüberschreitungen des Messbereiches nicht von belangen, aber im produktionstechnischen Maßstab müssen bestehende Grenzwerte von

Inhaltsstoffen eingehalten werden, da es zum Beispiel vertragliche Regelungen mit Kunden gibt, die keine Grenzüberschreitungen des Messbereiches vorgeben.

Die Messdaten der Mineralstoffgehalte wurden mittels Röntgenspektrometer der Firma Bruker ermittelt. Die Mineralstoffgehalte beinhaltete jeweils eine Doppelbestimmung. Der daraus resultierende Mittelwert ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 29: Mineralstoffgehalte der zweiten Versuchsreihe**

Die Abbildung zeigt die einzelnen Mineralstoffgehalte von den WPC 35- und WPC 60-Vergleichsmustern. Der blaue Balken zeigt die Mineralstoffgehalte des WPC 35 der zweiten Versuchsreihe. Vergleichend ist dazu der grüne Balken hinzugefügt. Der grüne Messbalken zeigt vergleichend den Gehalt der Mineralstoffgehalte im WPC 35 nach Standard-Herstellungsbedingungen beim Unternehmen. Zusätzlich ist die Standardabweichung in dem roten Balken unterlegt. Die Mineralstoffwerte liegen demzufolge nahe an beieinander und liegen nicht über der Standardabweichung der WPC 35-Vergleichsmuster der ersten Versuchsreihe. Daher gibt es beim WPC 35 kein Unterschied zu den „alltäglichen“ Produktionen. Hingegen

**b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung**

Analog sind für die Bestimmung der physikalischen Parameter die Messungen der Schüttdichte und Stampfdichte (Durchführung in Punkt 4.6 erläutert) sowie der

Partikelgrößenverteilung (mittels Laserbeugungsspektroskopie) durchgeführt. Im Folgenden sind die Mittelwerte der Messungen dargestellt:

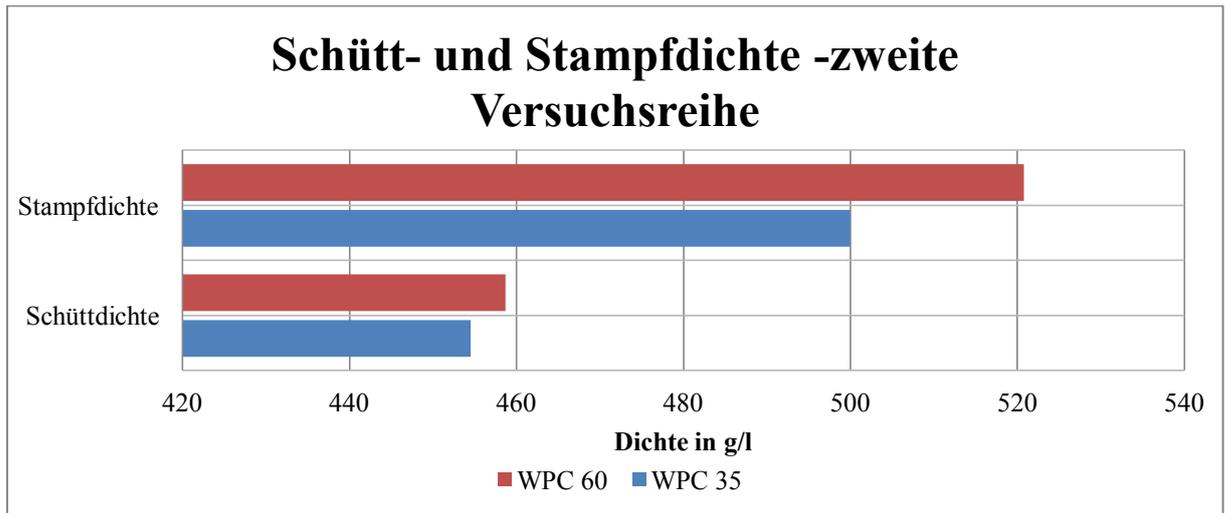


Abbildung 30: Schütt- und Stampfdichte Vergleichspulver - Versuchsreihe 2

Die Schüttdichte von WPC 35 und WPC 60 liegen in einem Bereich von 450 bis 500 g/l. Die Streubreite der beiden Pulver liegt bei ca. 50 g/l. Die Pulver im Produktionsmaßstab haben eine doppelt so große Streubreite.

Die Streubreite der Stampfdichte bei WPC 35 und WPC 60 dieser Versuchsreihe liegt bei 20 g/l. Im Gegensatz dazu liegt die Streubreite der Standard-Produktionen bei 150 g/l. Insgesamt zeigen die Vergleichspulver der zweiten Versuchsreihe kleinere bis gleiche Schütt- bzw. Stampfdichte auf, daher lässt sich vermuten, dass die Partikelgrößenverteilung größer ist als die Standard-Pulver des Unternehmens.

Mit den Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung kann die Vermutung bestätigt werden:

Tabelle 23: Standarddefinierung der Versuchsreihe 2 – Schüttdichte, Stampfdichte, Messwerte der Partikelgrößenverteilung

Messwert	WPC 35	WPC 60
D10-Wert ( $\mu\text{m}$ )	54,7	36,7
D50-Wert ( $\mu\text{m}$ )	162,3	159,6
D90-Wert ( $\mu\text{m}$ )	346,2	338,3
Spanne (-)	1,80	1,89

Die Messdaten der mittleren Schüttdichte für WPC 35 bzw. WPC 60 aus der Standardproduktion betragen 527,7 g/l bzw. 418,3 g/l. In Kontrast zu den Vergleichsmustern im Technikumsmaßstab (Tabelle 23) liegen bei WPC 35 73,2 g/l unter dem Wert der

Standard-Produktion. Bei der Betrachtung des WPC 60 verhält sich die Schüttdichte umgekehrt. Die Schüttdichte des Pulvers im Technikumsmaßstab ist 40,4 g/l höher als Pulver im Produktionsmaßstab. Vor allem die Schüttdichte ist bei Pulverproduktion von großer Bedeutung. Da die Schüttdichte eine wichtige Rolle bei der Verpackung der Pulver spielt. Demzufolge hat das Pulver bei einer niedrigen Schüttdichte eine höhere Pulvermasse sowie Partikelporosität und kann das Sackvolumen schneller erreichen. Dementsprechend können Verpackungsmaterialien zu klein sein, wodurch die Verpackungsmaterialien schlecht befüllbar oder verschließbar sein können.

Die Messdaten der Partikelgrößenverteilung zwischen dem Technikumsmaßstab und dem Produktionsmaßstab zeigen einen großen Unterschied. Die Messdaten des Produktionsmaßstabes liegen bei einem mittleren D90-Wert von WPC 35 bei ca. 140 µm und von WPC 60 bei 170 µm. Durch die Trocknungsweise im Technikumsmaßstab ist der D90-Wert um das Doppelte angestiegen. Diese Differenz der D90-Wert schlägt vermutlich auch in einem größeren Löslichkeitsunterschied aus.

### c) Löslichkeit

An Hand des hergestellten unveränderten Molkenproteinpulvers ist die Messung der Löslichkeit erfolgt. Das jeweilige Pulver wurde dabei fünfmal aufgelöst und durch Doppelbestimmung der Dichtemessung analysiert. Anschließend ist mit Hilfe der vollständigen Auflösung des Pulvers die prozentuale Löslichkeit ermittelt worden.

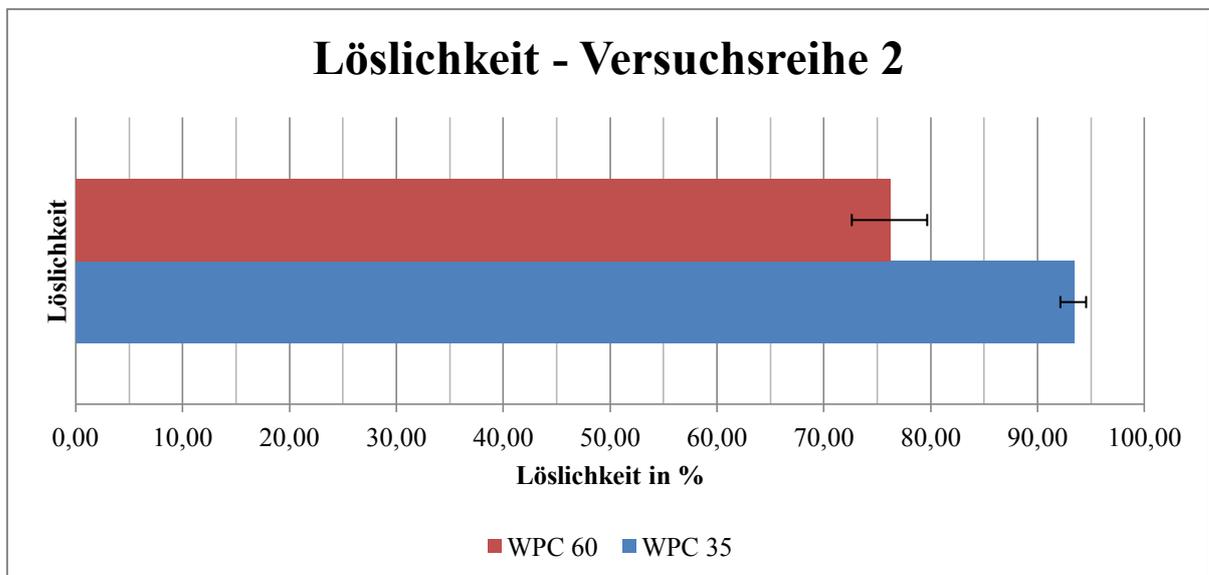


Abbildung 31: Löslichkeit - Vergleichmuster der zweiten Versuchsreihe

Die obige Abbildung zeigt die mittlere Löslichkeit mit den dazugehörigen Standardabweichungen. Für die Bestimmung der Löslichkeit sind die ermittelten Messdaten

zu einem Mittelwert zusammengefasst. Durch die Berechnung nach dem zentralen Grenzwertsatz von Ljapunow können die Intervallgrenzen für die Löslichkeitsunterscheidung berechnet werden. Für WPC 35 sind Intervallgrenzen von 92,16 % bis 94,57 % ermittelt worden. Für WPC 60 sind Intervallgrenzen von 72,63 % bis 79,69 % berechnet worden. Für WPC 35 bzw. WPC 60 ist eine Intervallgrenze von +/- 1,2 % bzw. +/- 3,53 % errechnet. Diese Intervallgrenze ist bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % das Doppelte der Standardabweichung.

Da es nur ein Vergleichsmuster für die Bestimmung der Löslichkeit gibt, kann keine Streubreite der Messdaten ermittelt werden. Umso wichtiger ist dafür in der zweiten Versuchsreihe die Definition des Löslichkeitsunterschiedes. Dieser definiert genau, wann eine Löslichkeitsveränderung innerhalb der Versuche vorhanden ist.

### **5.3 Versuchsreihe 1 – Veränderung der Ionenkonzentration**

#### **5.3.1 Ablauf, Durchführung und Besonderheiten**

In dieser Versuchsreihe sind vier Versuche durchgeführt worden, die den Einfluss von Salzzusätzen auf die Löslichkeit von verschiedenen Molkenproteinpulvern untersucht. Die einzelnen Versuche sind in Tabelle 3: Versuchsplanung erste Versuchsreihe – Veränderung der Ionenkonzentration“ (Seite 37) aufgelistet.

Die Versuche 1.1.0 und 1.2.0 sind jeweils die Vergleichsmuster zu der Versuchsreihe. Die einzelnen Parameter sind im vorherigen Abschnitt definiert worden.

Für die einzelnen Versuche ist im Vorfeld die Trockenmasse des ultrafiltrierten UF-Retentates zu bestimmen. Die Vorgabe der Salzkonzentration liegt bei 1 % bezogen auf die Trockenmasse des Molkenproteinkonzentrates. An Hand der Trockenmasse und der Zulaufmenge von 22,5 m<sup>3</sup>/h ist die Salzmenge für eine vorgegebene Zeitdauer zu bestimmen. Die Berechnung der Salzmenge ist im Punkt 4.4 „Berechnung der Salzzugabe für die erste Versuchsreihe – Veränderung der Ionenkonzentration“ auf Seite 42 erläutert. Für die Versuche ergeben sich folgende Ergebnisse für die Salzberechnung:

**Tabelle 24: Salzzugabe der Versuchsreihe 1**

Versuchs- nr.	Versuch	Trockenmasse des UF- Retentates (%)	Zeitdauer der Eindampfung (h)	Berechnete Salzmenge (kg)	Trinkwasser- menge für die Salzlösung (kg)
1.1.1	WPC 35 + MgCl <sub>2</sub>	15,59	3,5	136	350
1.1.2	WPC 35 + KCl	16,30	4,0	163	450
1.2.1	WPC 60 + MgCl <sub>2</sub>	12,52	4,0	125	450
1.2.2	WPC 60 + KCl	13,00	2,0	65	250

Die jeweilige Salzmenge ist in einem Vormischtank mit 450 l Wasser (mit ca. 50°C) zu lösen. Anschließend ist Lösung in einen Vorlagebehälter zu überführen. Von dort aus, kann eine variabel einstellbare Pumpe (max. Leistung: 150 l/h), die Lösung in den Vorlaufbehälter des Eindampfers dosieren.

Das Magnesiumchlorid löste sich in Wasser mit einer Temperatur von 20 °C sehr schnell auf und es entstand eine klare farblose Salzlösung. Die Konzentration der Salzlösung beträgt für Versuch 1.1.1 beträgt 28 %. Im Versuch 1.2.1 ist eine Salzlösung mit 450 kg Trinkwasser und 125 kg Salz hergestellt worden, dass entspricht einer Salzkonzentration von 28 %.

Bei der Herstellung der Kaliumchloridlösung kam es zu keiner vollständigen Auflösung des Salzes. Für den Versuch 1.1.2 wurde 163 kg Kaliumchlorid mit 450 kg Trinkwasser gemischt. Durch intensives Umwälzen der Lösung mittels Kreiselpumpe sollte die Löslichkeit gefördert werden. Nach 15 min Mischungszeit hatte die „Lösung“ ein weißes trübes Aussehen, aber es zeigte sich nach zwei minütiger Standzeit, dass sich die Salzlösung entmischt und die Salzkristalle zu Boden des Probengefäßes sinken. Auf Grund dessen wurde die Salzsuspension mit Hilfe von direktem Sattedampf auf die Siedetemperatur gebracht und zehn Minuten erhitzt. Nach der Erhitzungszeit zeigte sich erneut die komplette Entmischung von Salz und Wasser. Die Konzentration der Lösung betrug ca. 26,6 %. Im Vergleich dazu beträgt die Konzentration bei siedendem Wasser ca. 33 %. Nach Herstellerangaben in der Spezifikation sollte sich das Kaliumchlorid auflösen (Siehe Spezifikation im Anhang, Seite 133). Der Hersteller vermerkt aber auch, dass „in Mischungen eine trübe Lösung entstehen kann oder es löst sich unvollständig

auf“. In diesem Fall lag beim Trinkwasser keine Mischung vor, daher kann nur gemutmaßt werden, dass diese Form des Salzes nicht löslich ist.

Um den Einfluss des Kaliumchlorids zu untersuchen, wurde trotzdem weiter mit dieser Salzsuspension gearbeitet. Die Suspension wurde durch stetigem manuellen Rührens in Bewegung gehalten und durch die Kreiselpumpe dem Vorlauf des Eindampfers zugeführt.

Die Dosierung der Kaliumchlorid-Suspension und Magnesiumchlorid-Lösung in den Vorlauf des Eindampfers erwies sich durch die variabel einstellbare Pumpenleistung als einfach und praktikabel.

Die Eindampfung und Trocknung ist nach Standardparametern durchgeführt und zeigte keine Veränderungen zu den üblichen Produktionsabläufen, daher gelten die vier Versuche in Hinsicht auf die Herstellungsweise als repräsentativ und vergleichbar. Die verwendete Kaliumchloridsuspension muss in den ermittelten Ergebnissen als Fehlerbetrachtung mit einbezogen werden. Im Anhang befindet sich eine Übersicht der Eindampfungs- und Trocknungsparameter während der Produktion.

Die Beurteilung der Löslichkeit und physikalischen Parameter ist an Hand der Pulverproben zu untersuchen. Nach zwei und drei Stunden der Trocknung erfolgt jeweils eine Probenahme. Beide Proben sind auf die vorgegebenen Parameter durch eine Doppelbestimmung zu untersuchen. Die beiden Proben als Momentaufnahmen sollten identisch bzw. kaum voneinander abweichen um zu gewährleisten, dass die Messergebnisse repräsentativ sind.

Zu Veranschaulichung sind dann die repräsentativen Messwerte in der folgenden Ergebnisdiskussion durch einen Mittelwert zusammengefasst.

## **5.3.2 Ergebnisse der Pulveruntersuchungen**

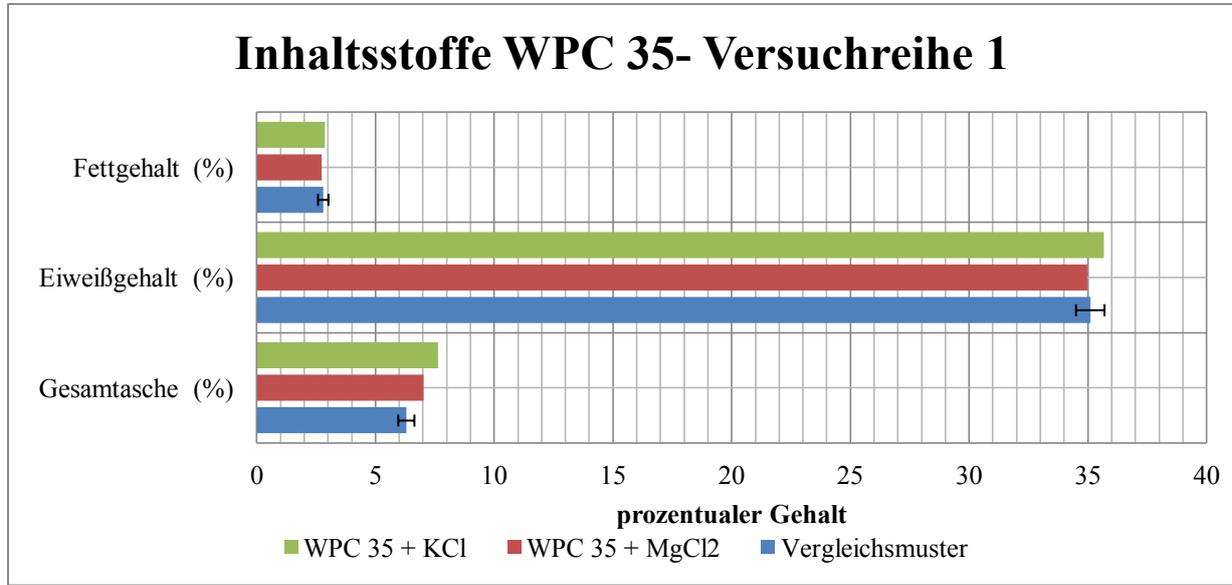
### **5.3.2.1 Molkenprotein mit 35 % Protein i. Tr.**

Als Bezugsgröße gelten die definierten Standards des Molkenproteinpulvers (WPC 35) des Unternehmens. Definiert sind diese in Punkt 4.9 (Seite 53) und Punkt 5.2.2 (Seite 83). Für die Versuche mit WPC 35 ergeben sich folgende Einzelmesswerte:

#### **a) Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, einzelne Mineralstoffgehalte, pH-Wert**

In den folgenden Erläuterungen und Darstellungen sind die inhaltsstofflichen Parameter angegeben:

Die Trockenmasse des Versuchspulvers 1.1.1 (mit Magnesiumchlorid) und des Versuchspulvers 1.1.2 (mit Kaliumchlorid) liegt bei 96,5 %. Der Messbereich des Vergleichsmusters liegt zwischen 95,9 % und 97,1 %. Die ermittelten Messdaten liegen somit im Messbereich des Vergleichsmusters.



**Abbildung 32: Inhaltsstoffe WPC 35 - Versuchreihe 1**

Die Messdaten der weiteren inhaltsstofflichen Parameter liegen bis auf den Gesamtaschegehalt des WPC 35 mit Kaliumchlorid alle im Messbereich des Vergleichsmusters. Wie es zu erwarten ist, ist durch die Salzzugabe der Gesamtaschegehalt bei den beiden Versuchen sehr hoch. Besonders der Aschegehalt des Versuchs mit Kaliumchlorid ist signifikant über dem Messbereich des Vergleichsmusters. Dieser hohe Aschegehalt könnte vermutlich auf der schlechten Handhabung der zugegebenen Kaliumchlorid-Zugabe basieren. Die Zugabe erfolgt durch eine Suspension aus Wasser und Kaliumchlorid-Kristallen, da sich das Kaliumchlorid nicht auflöste. Wahrscheinlich war die Konzentration der Kaliumchlorid-Suspension durch Messungenauigkeiten zu hoch konzentriert worden.

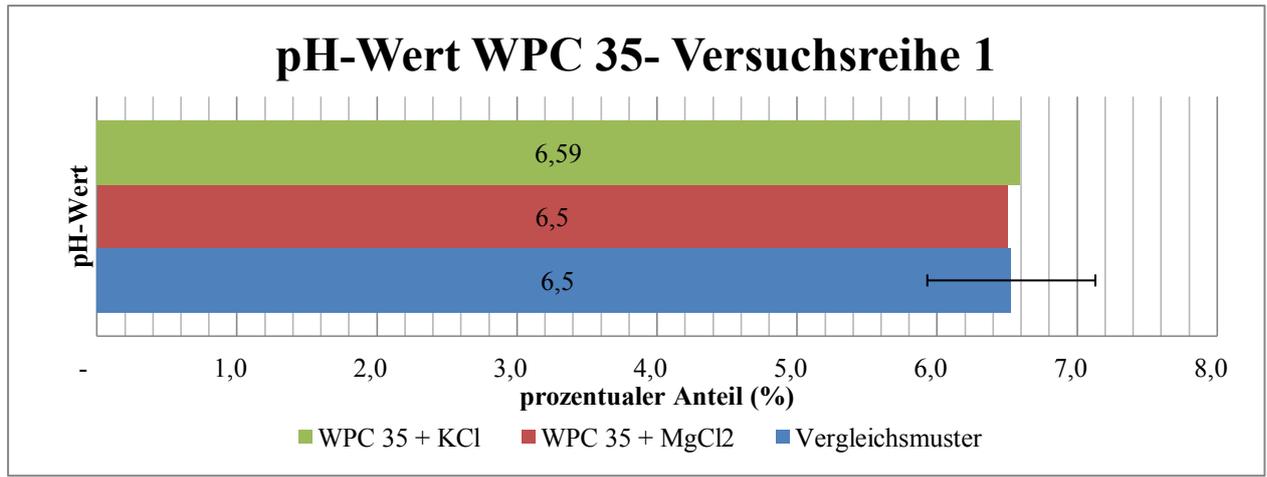


Abbildung 33: pH-Wert WPC 35 - Versuchsreihe 1

Die Messdaten des pH-Wert dieser Versuchsreihe liegen alle im Messbereich des Vergleichsmusters.

Für die einzelnen Mineralstoffgehalte ist es zu erwarten, dass der Magnesium- und Chlorid-Gehalt bzw. Kalium- und Chlorid-Gehalt steigt. Magnesiumchlorid hat eine molare Masse von 95,21 g/mol. Die molare Masse setzt sich zusammen aus der molaren Masse von Magnesium mit 24,31 g/mol und von Chlorid mit 70,9 g/mol ( $2 \cdot 35,45$  g/mol). Bei einer Salzzugabe von 1 % bezogen auf die Trockenmasse sollte sich dann bei dem Magnesium-Gehalt eine Erhöhung von ca. 0,3% bzw. bei dem Chlorid-Gehalt eine Erhöhung von 0,7 % ergeben.

Bei gleicher Berechnungsgrundlage ergibt sich bei der Zugabe von Kaliumchlorid (molare Masse = 74,55 g/mol) eine Erhöhung des Kalium-Gehaltes von 0,5 % und des Chlorid-Gehaltes von 0,5 %.

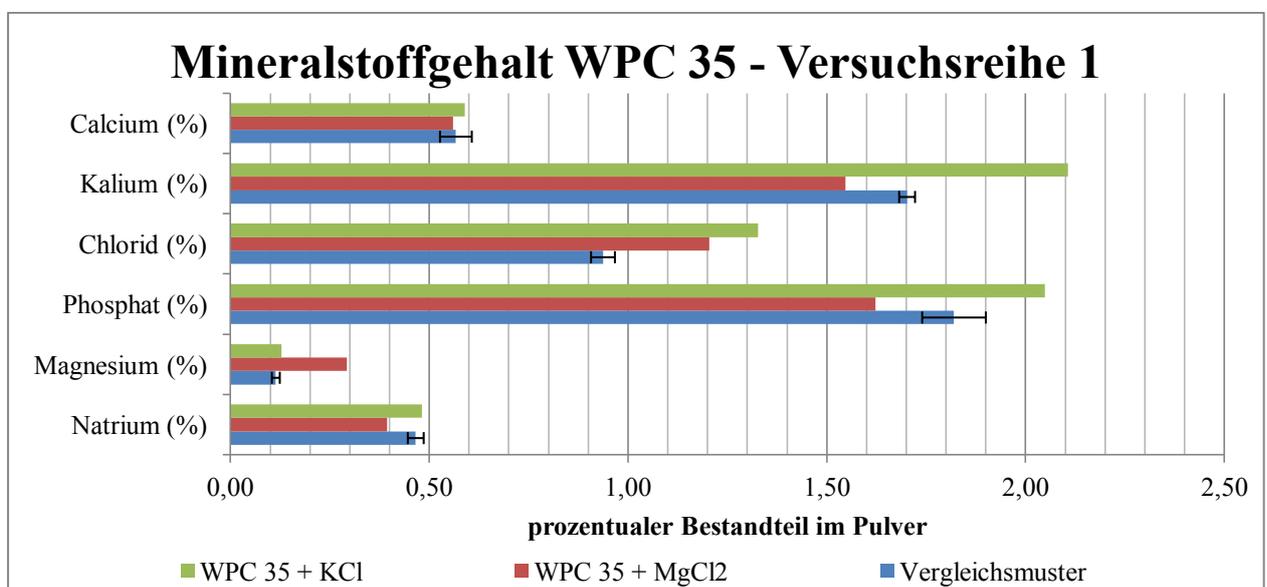


Abbildung 34: Mineralstoffgehalt WPC 35 - Versuchsreihe 1

Die Abbildung 34 stellt den Mittelwert sowie den Standardmessbereich des Vergleichsmusters da. Der Messbereich des Vergleichsmusters beinhaltet den mittleren Standardmesswert +/- der Standardabweichung. Die grünen und die roten Balken zeigen die Mineralstoffgehalte der Versuche mit Magnesium- und Kaliumchlorid.

Die Mineralstoffgehalte des Vergleichsmusters weisen alle einen kleinen Messbereich auf. Die Streubreite liegt hier bei unter +/- 0,1 %. Im Versuch 1.1.1 (mit Magnesiumchlorid) zeigt sich deutlich eine Steigerung des Magnesium-Gehaltes von 0,18 %. Die erwartete Steigerung des Magnesiums von 0,3 % konnte aber durch die Messwerte nicht bestätigt werden. Gleichzeitig stieg der Chlorid-Gehalt des Pulvers beim Versuch 1.1.1 um etwa 0,3 %. Berechnet wurde eine Erhöhung des Chloridgehaltes von 0,7 %. Da die Messwerterhöhungen von beiden Elementen nicht erreicht wurden, war die tatsächliche Salzkonzentration zu schwach konzentriert. Es könnte aber auch durch das An- und Abfahrphase des Eindampfers die Salzkonzentration geschwächt haben. Da während dieser Phase, wird das Wasser mittels Produkt oder umgekehrt ausgeschoben und daher könnte ein Teil der Salzlösung nicht ins Produkt gelangen.

Bei dem Versuch 1.1.2 (Kaliumchloridzugabe) ist der Kaliumgehalt um ca. 0,4 % gestiegen. Die berechnete Steigerung lag bei 0,5 %. Somit konnte auch hier die Vorgabe der Berechnung nicht erfüllt werden. Der Chloridgehalt ist im Versuchspulver 1.1.2 um 0,4 % gestiegen. Durch die Berechnungen konnte die gleiche Steigerung ermittelt werden.

Beachtlich ist auch der Gehalt an Phosphaten im obigen Diagramm. Dieser Gehalt ist im Versuch 1.1.1 um 0,2 % niedriger als das Vergleichspulver. Im Versuch 1.1.2 ist der Phosphatgehalt um 0,25 % gegenüber dem Vergleichsmuster gestiegen. Da es unabhängig von der Versuchsreihe schon durch die Standardabweichungen große Schwankungen gab, ist der Gehalt an Phosphaten sehr den natürlichen Schwankungen unterlegen.

**b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung**

**Tabelle 25: physikalische Parameter der Versuchsreihe 1 – WPC 35**

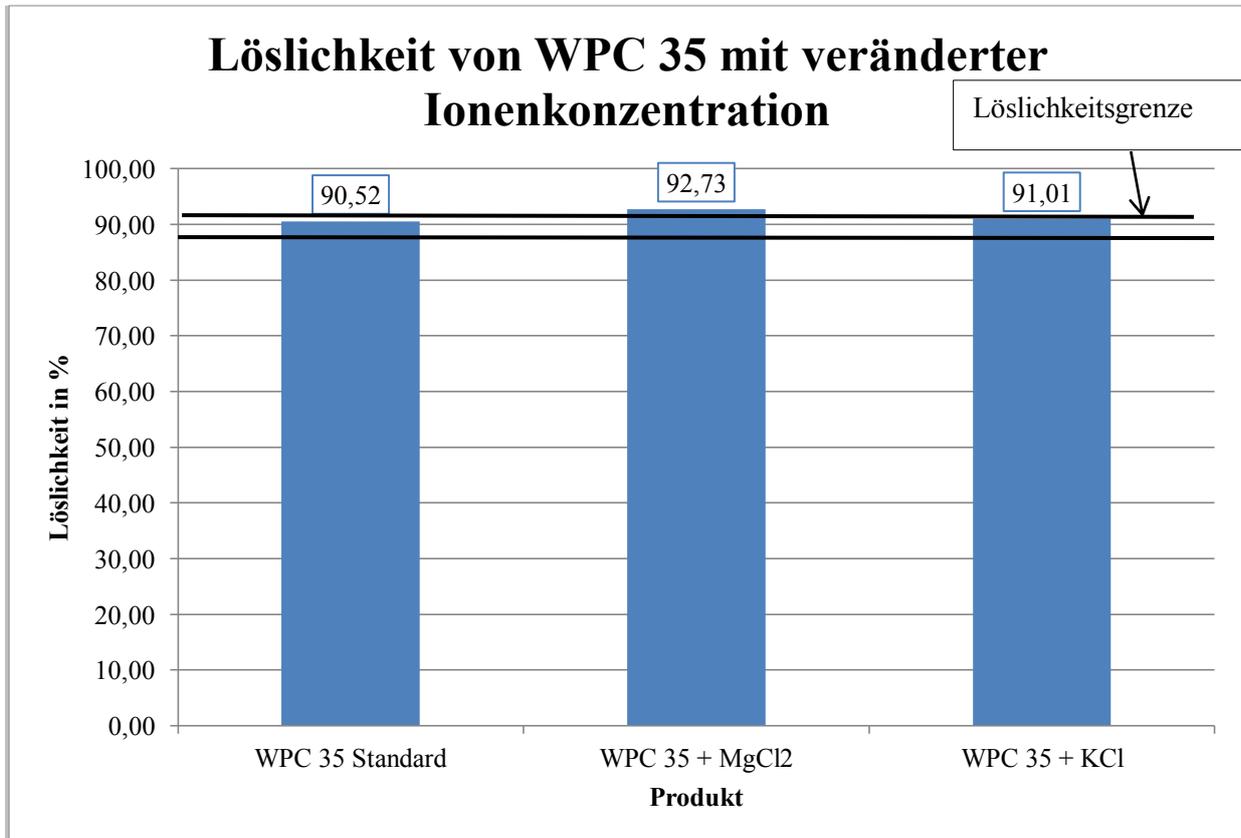
Messwert	Messbereich des Vergleichsmusters	WPC 35 + MgCl <sub>2</sub>	WPC 35 + KCl
Versuchsnr.	1.1.0	1.1.1	1.1.2
Schüttdichte (g/l)	502,7 - 552,7	515,5	495,1
Stampfdichte (g/l)	639,4 - 700,2	657,9	609,8
D10-Wert (µm)	13,3 - 17,3	14,085	15,362
D50-Wert (µm)	55,4 - 70,2	56,939	59,339
D90-Wert (µm)	125,2 - 154,8	124,4685	126,9615
Spanne (-)	1,79 - 2,19	1,9125	1,8825

Die physikalischen Werte der Schütt- und Stampfdichte ergaben beim Zusatz von Magnesiumchlorid keine Schwankungen außerhalb des Messbereiches des Standards. Die Versuche mit Kaliumchlorid weisen eine Schütt- und Stampfdichten unterhalb der Vergleichsmuster auf. Es kann aber nicht widerlegt werden, dass der Kaliumchloridgehalt verantwortlich für die Reduzierung der Schütt- und Stampfdichte ist. Die Messdaten der Partikeldichte liegen der Versuche 1.1.1 und 1.1.2 liegen sehr dicht beieinander. Der D90-Wert des Versuches 1.1.1 liegt um 0,8 µm unter dem Messbereich des Vergleichsmusters. Die geringfügige Abweichung kann auf Grund von Messungenauigkeiten entstanden sein. Nach den Messdaten der Partikelgrößenverteilung wird sich die Löslichkeit wahrscheinlich nicht ändern.

**c) Löslichkeit**

Die Messergebnisse weisen innerhalb der Momentaufnahmen der Probe keine Schwankungen auf. Da die Pulverproben nach 2 und 3 Stunden eine Homogenität in den Messdaten aufweisen, wird die Pulverprobe zusammengefasst.

Für die Messung der Löslichkeit ergeben sich folgenden Werte:



**Abbildung 35: Löslichkeit WPC 35 -Versuchsreihe 1**

Nach statistischer Erhebung über die Intervallgrenzenbestimmung ist ein Löslichkeitsbereich für WPC 35 von 89,1 % bis 91,9 % ermittelt worden. Die Irrtumswahrscheinlichkeit liegt bei 5%. Innerhalb dieses Bereiches ist kein signifikanter Unterschied in der Löslichkeit gegeben. (Siehe auch Punkt 5.1.2, Seite 75) Die ermittelten Messwerte der Löslichkeit für den Versuch mit Magnesiumchlorid zeigen eine Löslichkeitserhöhung auf 92,73 %. Das entspricht einer Erhöhung von +2,2 % im Vergleich zum Standard-WPC 35. Damit zeigt der Versuch 1.1.1 mit der Zugabe von Magnesiumchlorid einen signifikante Löslichkeitsverbesserung. Laut Literatur sollte das Magnesiumchlorid einen stärkeren Einfluss auf die Löslichkeit haben als das Kaliumchlorid. Der stärkere Einfluss ist positiv zu betrachten, da die Löslichkeitsverbesserung intensiviert wird. Durch die Messwerte der Löslichkeit konnte diese Aussage bestätigt werden.

### **5.3.2.2 Molkenprotein mit 60 % Protein i. Tr.**

Das WPC 60 der zweiten Versuchsreihe ist definiert durch ein Vergleichsmuster aus der Standard-Produktion des Unternehmens. Definiert ist das Vergleichspulver in Punkt 4.9 (Seite 53).

a) **Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, einzelne Mineralstoffgehalte, pH-Wert**

Tabelle 26: inhaltsstoffliche Parameter der Versuchsreihe 1 – WPC 60

Messparameter	Messbereich des Vergleichsmusters	WPC 60 + MgCl <sub>2</sub>	WPC 60 + KCl
Versuchsnr.	1.2.0	1.2.1	1.2.2
Trockenmasse (%)	95,6 – 96,8	96,5	96,6
Gesamtasche (%)	4,6 – 5,2	5,9	6,2
Eiweiß (%)	58,2 – 60,4	61,2	60,5
Fettgehalt (%)	4,7 – 5,3	5,5	5,5
pH-Wert	6,6 – 6,8	6,6	6,7

Die Messdaten der Trockenmasse und des pH-Wertes liegen im Messbereich des Vergleichsmusters. Wie bei den Versuchen mit WPC 35 ist der Gesamtaschegehalt durch die Salzzugabe um etwa 1 % erhöht. Diese Erhöhung konnte an Hand der Aschegehalte der Versuche 1.2.1 und 1.2.2 bestätigt werden. Die erhöhten Gehälter des Eiweißes und Fettes liegen außerhalb des Messbereiches, aber auf Grund von natürlichen Schwankungen kann der theoretische Messbereich nicht immer in der Realität eingehalten werden.

Wie bereits im vorherigen Punkt erklärt, steigt theoretisch der Magnesium-Gehalt um 0,3 % und der Chlorid-Gehalt um 0,7 % bei der Zugabe von Magnesiumchlorid. Bei der Zugabe von Kaliumchlorid steigen theoretisch der Kalium-Anteil um 0,5 % und der Chlorid-Anteil von 0,5 %.

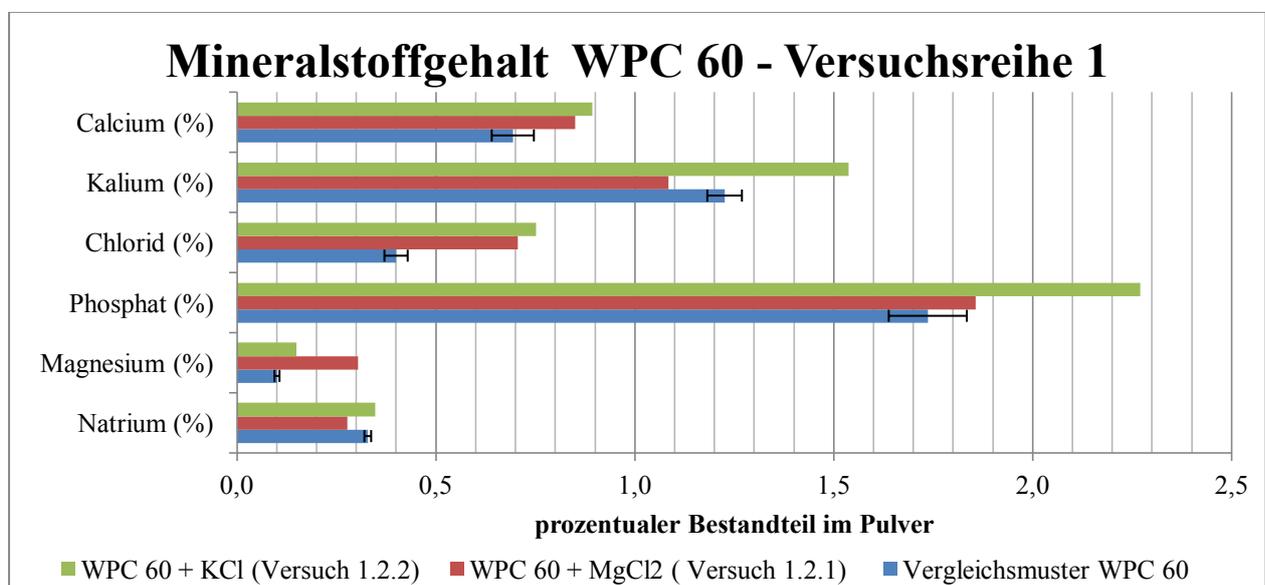


Abbildung 36: Mineralstoffgehalte von WPC 60 - Versuchsreihe 1

In der obigen Abbildung sind Mineralstoffgehalte des Versuche 1.2.1 und 1.2.2 sowie des Vergleichsmusters enthalten. Die schwarzen Striche beim blauen Balken der Vergleichsmuster zeigen die Standardabweichungen. Auch hier wird beim Versuch 1.2.1 durch die Zugabe des Magnesiumchlorides eine Steigerung des Magnesiumgehaltes von 0,3 % und des Chloridgehaltes von 0,7 % vermutet. Die tatsächliche Erhöhung des Magnesiums bzw. des Chlorids liegt bei 0,2 % bzw. 0,3 %. Analog ist jeweils eine Steigerung des Kalium- und Chloridgehaltes von 0,5 % im Versuch 1.2.2 vermutet. Tatsächlich erhöhen sich der Kaliumgehalt um 0,3 % und der Chloridgehalt um 0,4 %. Die tatsächlichen Messdaten liegen stets unter den berechneten Messdaten. Die Differenzen beruhen vermutlich auf Messungenauigkeiten bei der Pulveranalyse oder Konzentratverluste durch das An- und Abfahren der Produktionsanlagen.

**b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung**

**Tabelle 27: physikalische Parameter der Versuchsreihe 1 – WPC 60**

Messwert	Messbereich der Vergleichsmuster	WPC 60 + MgCl <sub>2</sub>	WPC 60 + KCl
Versuchsnr.	1.2.0	1.2.1	1.2.2
Schüttdichte (g/l)	403,3 - 433,3	400,0	409,8
Stampfdichte (g/l)	504,5 - 541,9	485,5	526,4
D10-Wert (µm)	17,6 - 22,9	23,1	19,4
D50-Wert (µm)	65,1 - 79,9	69,5	62,5
D90-Wert (µm)	151,6 - 189	<b>147,3</b>	<b>132,0</b>
Spanne (-)	1,9 - 2,2	1,8	1,8

Die Messdaten der Schütt- und Stampfdichte des Versuches 1.2.1 liegen unter den Werten des Vergleichsmusters. Die Schütt- und Stampfdichte des zweiten Versuches liegen innerhalb der Messbereichsvorgaben des Vergleichsmusters.

Auffällig bei der Betrachtung der Partikelgrößenverteilung ist, dass die D90-Werte unterhalb des Messbereiches liegen. Der D90-Wert des Versuches 1.2.2 liegt 20 µm unter dem Messbereich des Vergleichsmusters. Verantwortlich für die Unterschiede in der Partikelgröße kann die Sprühtrocknung sein, da hier durch verschiedene Einflussgrößen wie der Zulufführung ein Einfluss auf die Trocknung des Partikels genommen werden kann.

### c) Löslichkeit

Die Pulverproben sind nach dem gleichen Verfahren wie die WPC 35-Proben zu untersuchen. (Siehe Seite 97)

Für die Messung der Löslichkeit ergeben sich folgenden Werte:

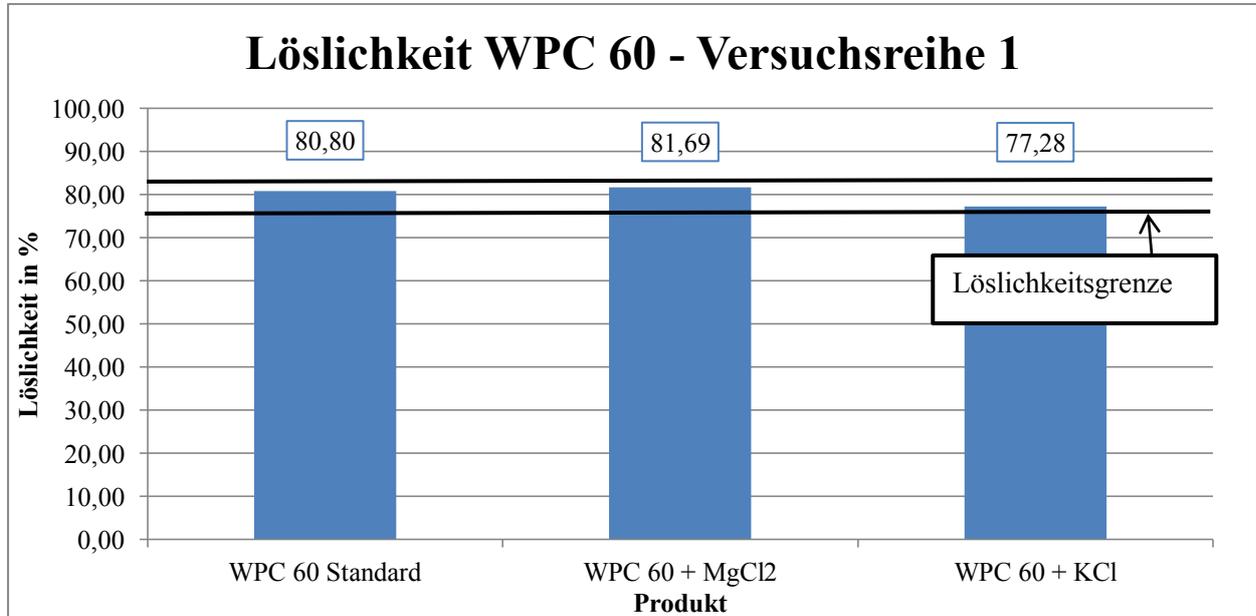


Abbildung 37: Löslichkeit der Versuchsreihe 1 - WPC 60

Durch die Ermittlung des zentralen Grenzwertsatzes nach Ljapunow ist eine Intervallgrenze von 76,88 % bis 84,72 % bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ermittelt worden. Innerhalb dieser Intervallgrenzen ist kein signifikanter Löslichkeitsunterschied vorhanden (Siehe auch Punkt 5.1.2, Seite 75). Die Versuche mit veränderter Ionenkonzentration ergaben durchschnittliche Löslichkeiten von 81,69 % und 77,28 %. Diese Löslichkeiten liegen innerhalb der Intervall- bzw. Löslichkeitsgrenzen, daher besteht hier kein signifikanter Unterschied in der Löslichkeit.

Laut Literatur ist hat das Magnesium einen intensiveren Einfluss auf die Löslichkeitsverbesserung als das Kalium. Die oben gezeigten Messdaten zeigen zwar eine höhere Löslichkeit bei der Zugabe von Magnesiumchlorid, aber diese Wert sind aus statistischer Sicht nicht aussagekräftig genug und zeigen dementsprechend keinen signifikanten Unterschied.

### 5.3.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe 1

Durch die Zugabe der Salze zu Molkenproteinpulvern mit 35 und 60 % Protein i.Tr. sind die physikalischen und inhaltsstofflichen Parameter nur sehr gering bis gar nicht verändert. Die Pulver aus dieser Versuchsreihe entsprechen den Vorgaben der WPC-Standard-Produktion.

Das entscheidende bei dieser Versuchsreihe ist die Löslichkeitsveränderung durch die Salzzugabe. Ein Löslichkeitsunterschied ist vorhanden, wenn Löslichkeit außerhalb des Messbereiches von 89,1 % bis 91,9 % (bei WPC 35) und 76,88 % bis 84,72 % (bei WPC 60) liegen.

Die Messwerte zeigen, dass bei der Zugabe von Magnesiumchlorid zu WPC 35 eine signifikant positive Löslichkeitsveränderung ergeben hat. Durch die Literatur wurde angegeben, dass Ionen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Intensität der Eigenschaftsveränderung haben. Auf Grund der Hofmeisterschen Reihe sind die Ionen Kalium und Magnesium ausgewählt, wobei das Magnesium-Ion einen positiv stärkeren Einfluss vorausgesagt wird. Diese anfängliche These kann mit den Messdaten bestätigt werden

Die Versuche mit WPC 60 basieren auf den gleichen Grundlagen wie bei WPC 35. Hierbei zeigt sich, dass das Ion Magnesium einen stärkeren Einfluss auf die Eigenschaftsveränderung wie das Ion Kalium. Jedoch zeigt sich bei diesen Versuchen keine Löslichkeitsverbesserung. Da die Partikelgrößenverteilungen der WPC 60-Reihe sich sehr ähneln, kann kein äußerer Einfluss für die Reduzierung der Löslichkeit in WPC 60 mit Kaliumchlorid verantwortlich gemacht werden.

Daher ist anzunehmen, dass die Löslichkeitsveränderung auf die inhaltsstofflichen Parameter, wie dem Proteingehalt, zurück zu führen ist. Es kann vermutet werden, dass sich durch den gestiegenen Proteingehalt die Wechselwirkungen zwischen Wasser, Salz und Protein verändert haben und es auf Grund des hohen Proteingehaltes zu vermehrten Protein-Protein-Wechselwirkungen kommt. Die Folge könnten zunehmende Proteinaggregation- oder – Ausfällungen sein. Diese wiederum können sich negativ auf die Löslichkeit auswirken. (Kessler, 1996; Cheftel, 1992)

## **5.4 Versuchsreihe 2 – Veränderung des pH-Wertes**

### **5.4.1 Ablauf, Durchführung und Besonderheiten**

In dieser Versuchsreihe sind 8 Versuche zuzüglich Vergleichsmuster entsprechend der Versuchsplanung herzustellen (Siehe Punkt 4.1, Seite 36).

Um die pH-Veränderung zu erreichen sind Abweichungen von der „üblichen“ Produktion vorzunehmen. Diese sind in Punkt 4.5 (Seite 44) erläutert.

Die pH-Veränderung in der Probe ist durch die Zugabe von einer 4-%igen Lauge eingestellt worden. Für die pH-Wert-Einstellung sind im Vorfeld die Trockenmasse mittels Infrarotschnelltrockner und der pH-Wert des Konzentrates in einer 10-%igen Proteinlösung zu bestimmen. Durch Titration der Hydroxide kann die Menge der Lauge bestimmt werden, die zur pH-Wert-Erhöhung notwendig ist.

Für die Bestimmung der Hydroxidmenge sind Trockenmassen von 39,46 % für WPC 35 und 42,09 % für WPC 60 gemessen worden. Aus der jeweiligen Konzentratprobe ist mittels Wasser eine Lösung mit 10 % Trockenmasse hergestellt. Die Probelösung ist mittels Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung bis zum vorgegebenen pH-Wert titriert. Dieser pH-Wert ist in der unten genannten Tabelle als „pH-Wert der 10-%igen Probenlösung“ zu finden. Die titrierte Menge des Hydroxides pro Milliliter Konzentratprobe kann dann auf das gesamte Probevolumen von 20 l hochgerechnet werden. Die berechnete Menge des Hydroxides für ein Probevolumen von 20 Litern ist Tabelle 28 aufgelistet. Während der Einstellung des pH-Wertes im Molkenkonzentrat ist die tatsächliche Laugenzugabe erfasst worden.

Für die Versuche ergeben sich folgende Ergebnisse für die berechneten und tatsächlichen Hydroxidmengen:

Tabelle 28: Laugezugabe der Versuchsreihe 2

<b>Versuch (Versuchsnr.)</b>	<b>pH-Wert der 10- %igen Lösung (-)</b>	<b>berechnete Lauge-Zugabe (ml)</b>	<b>tatsächliche Lauge-Zugabe (ml)</b>
WPC 35 (2.1.0)	6,47	-	-
WPC 35 + NaOH pH=7,0 (2.1.1)	7,0	600	600
WPC 35 + NaOH pH=7,5 (2.1.2)	7,5	992	1010
WPC 35 + KOH pH=7,0 (2.1.3)	7,0	992	1000
WPC 35 + KOH pH=7,5 (2.1.4)	7,5	1650	1730
WPC 60 (2.2.0)	6,71	-	-
WPC 60 + NaOH pH=7,0 (2.2.1)	7,0	336	350
WPC 60 + NaOH pH=7,5 (2.2.2)	7,5	724	874
WPC 60 + KOH pH=7,0 (2.2.3)	7,0	556	550
WPC 60 + KOH pH=7,5 (2.2.4)	7,5	1228	1230

Die Berechnungen der Lagedosagen stimmen nahezu vollständig mit der tatsächlichen Dosagen überein.

Getrocknet wurde das Molkenproteinkonzentrat bei einer konstanter Zulufttemperatur von 190 °C und Luftdruck im Turm von -0,2 cm Wassersäule. Das Molkenproteinkonzentrat wurde mit einer Konzentratpumpe mit einer Leistung von 20 l/h in die Zerstäubungskammern gefördert. Danach erfolgte die Zerstäubung bei einem Druck von 3,6 bar. Das Pulver im unteren Teil des Konuses wurde mit einer Zuluft im internen Fließbettes mit einer Temperatur von 80 °C nachgetrocknet. Im äußeren Fließbett erfolgte dann einer weitere Nachtrocknung bei einer Zulufttemperatur von 75 °C (Weitere Prozessdaten befinden sich im Anhang).

Die hergestellten Pulverproben wurden nach der Trocknung auf ihre Einzelbestandteile untersucht. Die Ergebnisse dafür sind im nächsten Abschnitt zusammengefasst.

## 5.4.2 Ergebnisse der Pulveruntersuchungen

### 5.4.2.1 Molkenprotein mit 35 % Protein i. Tr.

Als Vergleich gelten die definierten Standards des „unveränderten“ Molkenproteinpulvers. Definiert sind diese in Punkt 5.2.3 (Seite 86) Punkt 5.2.3 (ab Seite 86). Für die Versuche mit WPC 35 ergeben sich folgende Einzelmesswerte:

#### a) Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, einzelne Mineralstoffgehalte, pH-Wert

Als Vergleichsmuster ist hier eine Blindprobe herzustellen. Die Blindprobe besteht wie auch die anderen vier Versuche aus einer Konzentratcharge. Da nur ein Vergleichsmuster zur Verfügung steht, können keine aussagekräftigen Standardabweichungen oder Messbereiche angegeben werden. Da aber die gesamte Versuchsreihe aus einer Konzentratcharge besteht, ist zu vermuten, dass die inhaltsstofflichen Parameter nahe beieinander liegen.

**Tabelle 29: inhaltsstoffliche Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 35**

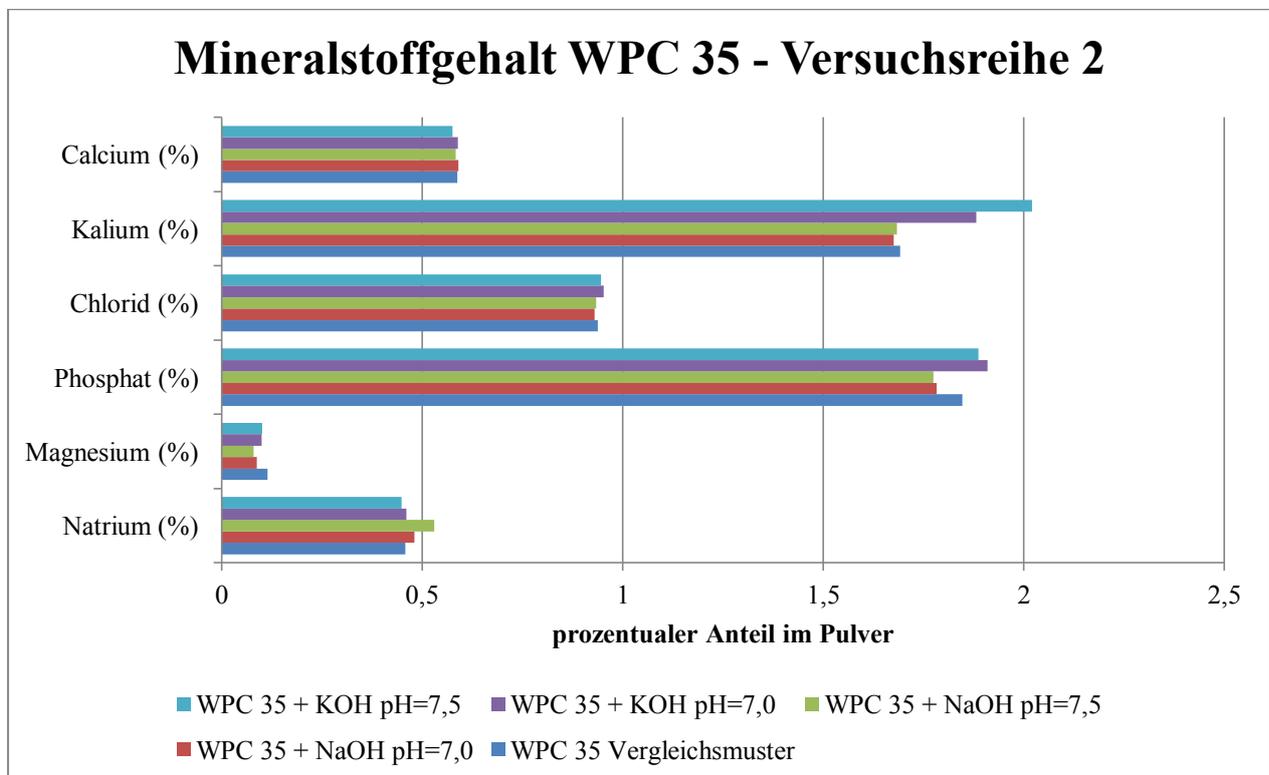
Messparameter	Standard	WPC 35 + NaOH		WPC 35 + KOH	
		pH=7,0	pH=7,5	pH=7,0	pH=7,5
<b>Versuchsnr.</b>	<b>2.1.0</b>	<b>2.1.1</b>	<b>2.1.2</b>	<b>2.1.3</b>	<b>2.1.4</b>
Trockenmasse (%)	94,21	94,86	95,41	95,53	94,89
Gesamtasche (%)	6,47	6,77	6,99	6,83	6,91
Eiweiß (%)	35,54	34,25	33,50	32,97	34,00
Fettgehalt (%)	4,235	3,980	3,620	3,305	3,885
pH-Wert	6,58	6,97	<b>7,25</b>	6,99	<b>7,25</b>

Die Messdaten der Trockenmasse liegen geringfügig über dem Wert der Standarddefinierung. Die Gehalt der Gesamtasche von Versuch 2.1.1 bis 2.1.4 liegen alle über dem Standardparameter. Der Gehalt der Gesamtasche ist auf Grund der Zugabe der Lauge gestiegen. Die Erhöhung der Gesamtasche beläuft sich auf maximal 0,52 %.

Als Kritisch zu betrachten sind die Messwerte des pH-Wertes. Die Vorgaben sind in der oberen Tabelle (Kopfzeile) aufgelistet. Bei der pH-Vorgabe von 7,0 in der 10 % Lösung des Konzentrates ergab sich auch der gleiche Wert in der 10 %-igen Auflösung des Pulvers. Bei der pH-Wert-Einstellung des Konzentrates auf eine Wert von 7,5 ist dieser Wert während der Herstellung auch vorhanden gewesen, jedoch zeigt sich in der Auflösung des WPC 35-Pulvers mit Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, dass bei einer Lösung mit 10 % Trockenmasse der pH-Wert bei beiden Versuchen bei 7,25 liegt. Da im Konzentrat die Vorgaben eingehalten wurde, kann es nur durch die Trocknung zu Veränderung des pH-Wertes gekommen sein.

Vermutlich hat sich das Natrium-Ion an andere Moleküle, wie Protein, angelagert bzw. bildet Agglomerate zwischen verschiedenen Pulverpartikeln und führt daher zu einer Erhöhung der Aschegehalte.

Für die einzelnen Mineralstoffgehalte ist es zu erwarten, dass der prozentuale Gehalt an Natrium und Kalium steigt. Die einzelnen Messwerte der Mineralstoffgehalte, mittels Ranger analysiert, sind in der folgenden Abbildung gegenüber gestellt:



**Abbildung 38: Mineralstoffgehalt WPC 35 - Versuchsreihe 2**

Die Erwartung über den steigenden Natrium- bzw Kaliumgehalt bei den jeweiligen Versuchen hat sich bestätigt in den Messdaten. Die Messwerte der anderen Mineralstoffe sind in ihren relativen Aussagen gleich geblieben. wichtig ist jedoch der steigende Kaliumgehalt bei den Versuchen 2.1.3 und 2.1.4. Mit steigendem pH-Wert steigt auch proportional der pH-Wert. Bei Natrium ist diese Erhöhung nicht zu sehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich durch die Laugenzugabe die Mineralstoffgehalte nur geringfügig ändern.

**b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung**

**Tabelle 30: physikalische Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 35**

Messwert	WPC 35 Vergleichsmuster	WPC 35 + NaOH		WPC 35 + KOH	
		pH=7,0	pH=7,5	pH=7,0	pH=7,5
<b>Versuchsnr.</b>	<b>2.1.0</b>	<b>2.1.1</b>	<b>2.1.2</b>	<b>2.1.3</b>	<b>2.1.4</b>
Schüttdichte (g/l)	454,5	463,0	438,6	471,7	446,4
Stampfdichte (g/l)	500,0	500,0	490,2	510,2	490,2
D10-Wert (µm)	54,7	29,05	32,2	43,8	48,0
D50-Wert (µm)	162,3	123,2	117,1	120,5	132,3
D90-Wert (µm)	346,2	252,2	254,5	251,2	272,7
Spanne (-)	1,8	1,81	1,9	1,72	1,7

Die Messdaten der Schütt- und Stampfdichte liegen fast alle mit einer Abweichung von  $\pm 10$  g/l um den Wert des Standards. Der Versuch 2.1.3 ergab eine Abweichung von 20 µm unter dem Wert des Standard-Vergleichsmuster.

Die Messdaten des D90-Wertes von Versuch 2.1.1 bis 2.1.3 sind ca. 250 µm bzw. 270 µm für den Versuch 2.1.4. Dagegen ist der D90-Wert des Standards gleich 350 µm. Während der Trocknung gab es keine Abweichungen der Prozessparameter, dennoch unterscheiden sich die D90-Wert um 100 µm zwischen den Versuchen und dem Vergleichsmuster.

Da die D90-Werte bei Versuchen 2.1.2 bis 2.1.4 mit der Zugabe von Lauge im gleichen Standardbereich liegen, kann hier ein Messfehler in der Messung ausgeschlossen werden. Zu untersuchen sind daher die Einzelmessdaten des Vergleichspulvers (2.1.0). Diese zeigen folgende Werte:

**Tabelle 31: einzelne Messdaten der Partikelgrößenverteilung WPC 35 - Versuchreihe 2**

<b>Messung</b>	<b>Spanne (-)</b>	<b>D10-Wert (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D50-Wert (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>D90-Wert (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
1	1,409	99,390	219,123	408,205
2	1,734	35,742	118,319	240,914
3	1,581	43,814	123,123	238,430
4	1,597	44,258	123,929	242,161
5	1,584	43,900	123,490	239,448
6	1,972	43,990	123,512	239,979
7	1,947	20,329	106,022	229,442
8	1,952	20,369	106,283	227,266
9	2,429	20,591	106,687	228,862
10	2,445	20,428	106,330	228,493
11	2,400	18,187	98,618	257,768
Mittelwert	1,914	37,363	123,221	252,815
Standardabweichung	0,356	22,443	31,578	49,855

Die Einzelmessdaten der Partikelgrößenverteilung des WPC 35-Vergleichsmuster zeigen eine große Abweichung im D90-Wert von über 160  $\mu\text{m}$ . Da die 2. bis 11. Messung in der Tabelle 31 des WPC 35 auch im Messbereich der Versuch 2.1.1 bis 2.1.4 liegt, ist anzunehmen, dass es sich bei dem D90-Wert der ersten Messung um 408  $\mu\text{m}$  um einen Messfehler handelt. Dieser Messfehler kann wahrscheinlich auf große Partikelagglomerate hinweisen oder es kann durch eine schlechte Dispergierung der Pulverpartikel in Öl zu Messungenauigkeiten kommen.

### c) Löslichkeit

Für die Messung der Löslichkeit ergeben sich folgenden Werte:

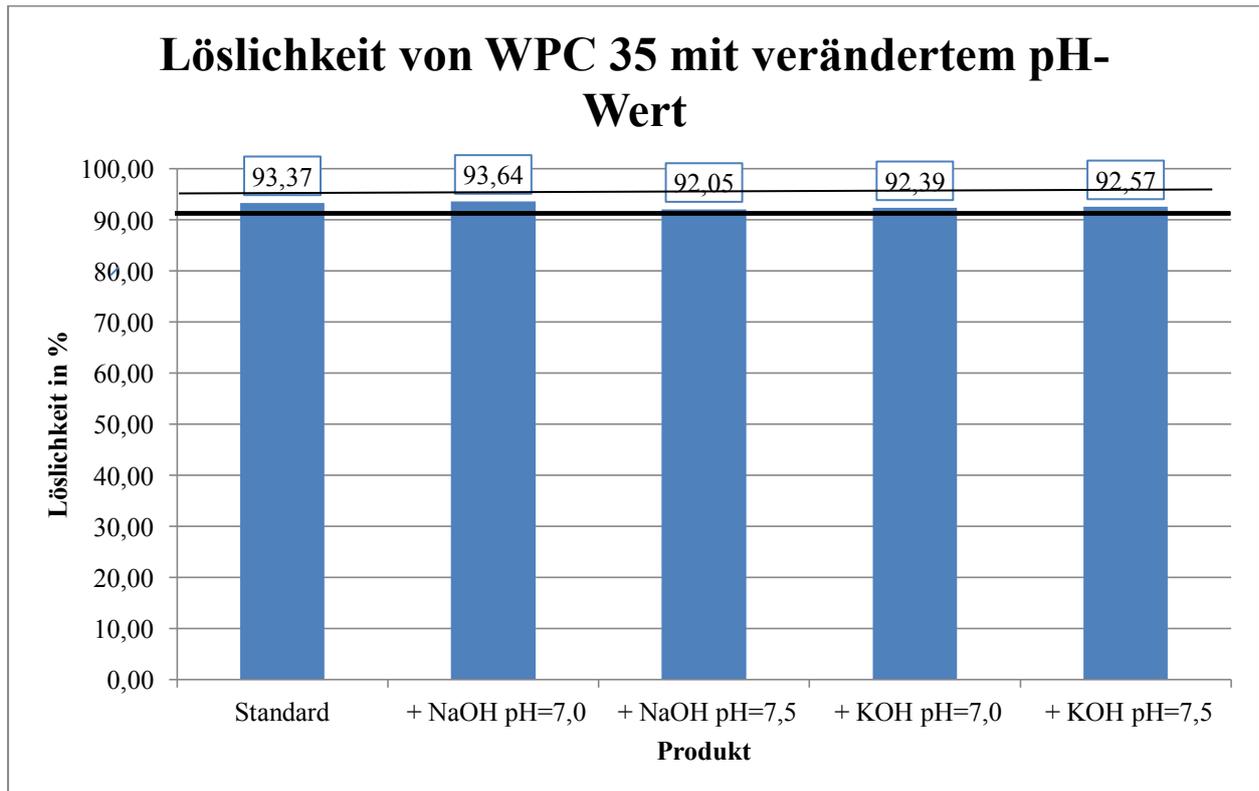


Abbildung 39: Löslichkeit WPC 35 - Versuchsreihe 2

Für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % sind nach Ljapunow die Intervallgrenzen berechnet worden. Für WPC 35 ergab die Berechnung eine Grenze von 92,16 % bis 94,57 %. Daraus resultiert wieder, dass bei einer Grenzenüberschreitung nach außen ein signifikanter Löslichkeitsunterschied besteht. Alle Messdaten dieser Versuchsreihe liegen innerhalb der Intervallgrenzen, so dass bei dieser Löslichkeitsuntersuchung des WPC 35 kein signifikanter Löslichkeitsunterschied ermittelt werden konnte. Die Literaturangaben über den Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit können in diesem Beispiel nicht bestätigt werden.

#### 5.4.2.2 Molkenprotein mit 60 % Protein i. Tr.

Als Vergleich gelten die definierten Standards des „unveränderten“ Molkenproteinpulvers. Definiert sind diese in Punkt 5.2.3, ab Seite 86. Für die Versuche mit WPC 60 ergeben sich folgende Einzelmesswerte:

a) **Inhaltsstoffliche Parameter: Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, einzelne Mineralstoffgehalte, pH-Wert**

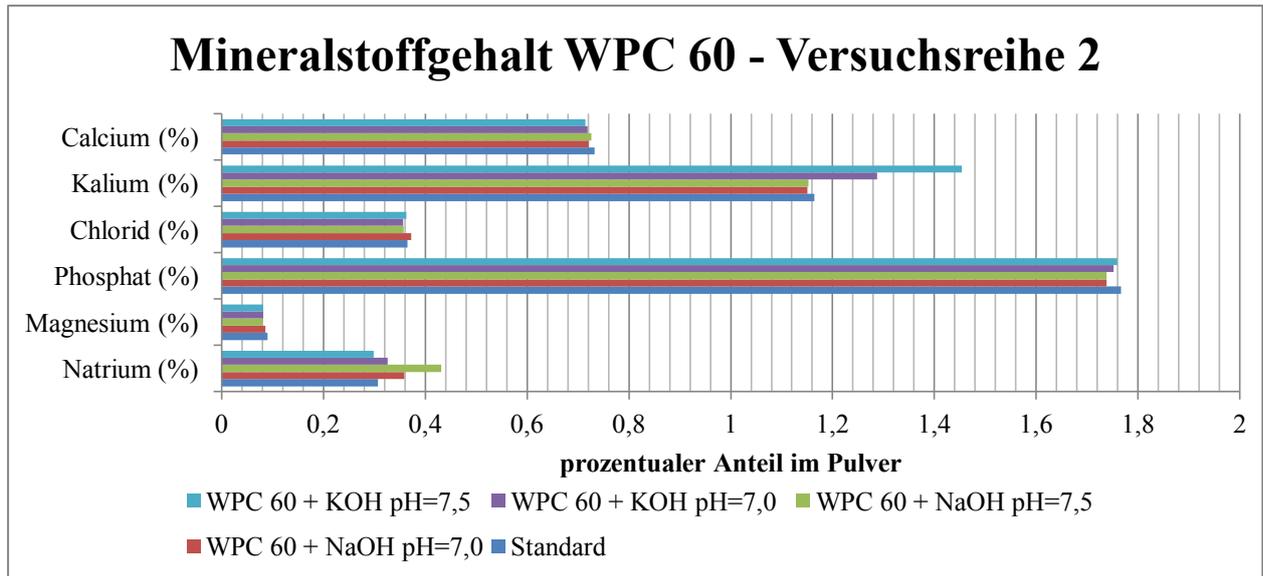
Tabelle 32: inhaltsstoffliche Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 60

Messparameter	Standard	WPC 60 + NaOH		WPC 60 + KOH	
		pH=7,0	pH=7,5	pH=7,0	pH=7,5
<b>Versuchsnr.</b>	<b>2.2.0</b>	<b>2.2.1</b>	<b>2.2.2</b>	<b>2.2.3</b>	<b>2.2.4</b>
Trockenmasse (%)	94,9	94,4	94,6	95,0	94,5
Gesamtasche (%)	3,9	4,9	5,3	5,2	5,4
Eiweiß (%)	64,2	62,9	64,0	63,3	65,8
Fettgehalt (%)	6,0	6,2	6,1	6,2	5,9
pH-Wert	6,6	6,9	<b>7,3</b>	7,0	<b>7,3</b>

Die Messdaten der Trockenmasse liegen bei allen Versuchen des WPC 60 bei ca. 95,0 %. Weiterhin zeigt bei den Messdaten der Gesamtasche, dass die Messdaten von den Versuchen 2.2.1 bis 2.2.4 etwa 1 % bis 1,5 % über dem Standardwert liegen. Desweiteren liegen die Messdaten des Eiweiß- und Fettgehaltes der Versuche nahe bei dem Messwert des Vergleichsmusters.

Ähnlich wie bei WPC 35 verändern sich die einzelnen Bestandteile des Molkenproteinpulvers. Ebenso verändert ist der pH-Wert. Auch hier kann bei vorgegebenen pH-Wert von 7,5 im Konzentrat der pH-Wert bei der Pulverauflösung nicht erreicht werden. Beide pH-Werte der Pulverauflösungen ergeben eine Abweichung von rund 0,2. Einerseits ist es möglich, dass die Probe durch die Zugabe der 4-%igen Lauge zu stark verwässert wird und somit der pH-Wert sinkt oder andererseits ist es möglich, dass sich durch die Trocknung Aggregation oder Reaktion zwischen den einzelnen Bestandteilen vorliegen, die wiederum zu der Veränderung des pH-Wertes führen.

Für die einzelnen Mineralstoffgehalte ist es wieder zu erwarten, dass der prozentuale Gehalt an Natrium und Kalium steigt. Die einzelnen Messwerte der Mineralstoffgehalte sind in der folgenden Abbildung gegenüber gestellt:



**Abbildung 40: Mineralstoffgehalt WPC 60 - Versuchsreihe 2**

Die Messdaten in Abbildung 34 zeigen bei dem Gehalt des Calciums, Chlorids, Phosphates und Magnesium, dass die Messdaten sehr dicht beieinander liegen. Wie es zu erwarten war, steigt der Gehalt des Natriums bei den Versuchen 2.2.1 und 2.2.2. Bei der pH-Einstellung mit Natriumhydroxid auf pH 7,5 ist der größte Gehalt an Natrium zu messen. Analog zeigen sich die Messdaten des Kaliumgehaltes. Bei dem Versuch 2.2.4 mit einem pH-Wert von 7,5 liegt der höchste Kaliumgehalt bei ca. 1,45 %. Die Kaliumerhöhung zum Standard-Vergleichsmuster beträgt zum maximalen Wert 0,26 %.

Zusammenfassend kann auch hier festgestellt werden, dass sich durch die Laugenzugabe die Mineralstoffgehalte nur im geringen Ausmaße verändern.

#### b) physikalische Parameter: Schüttdichte, Stampfdichte, Partikelgrößenverteilung

**Tabelle 33: physikalische Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 60**

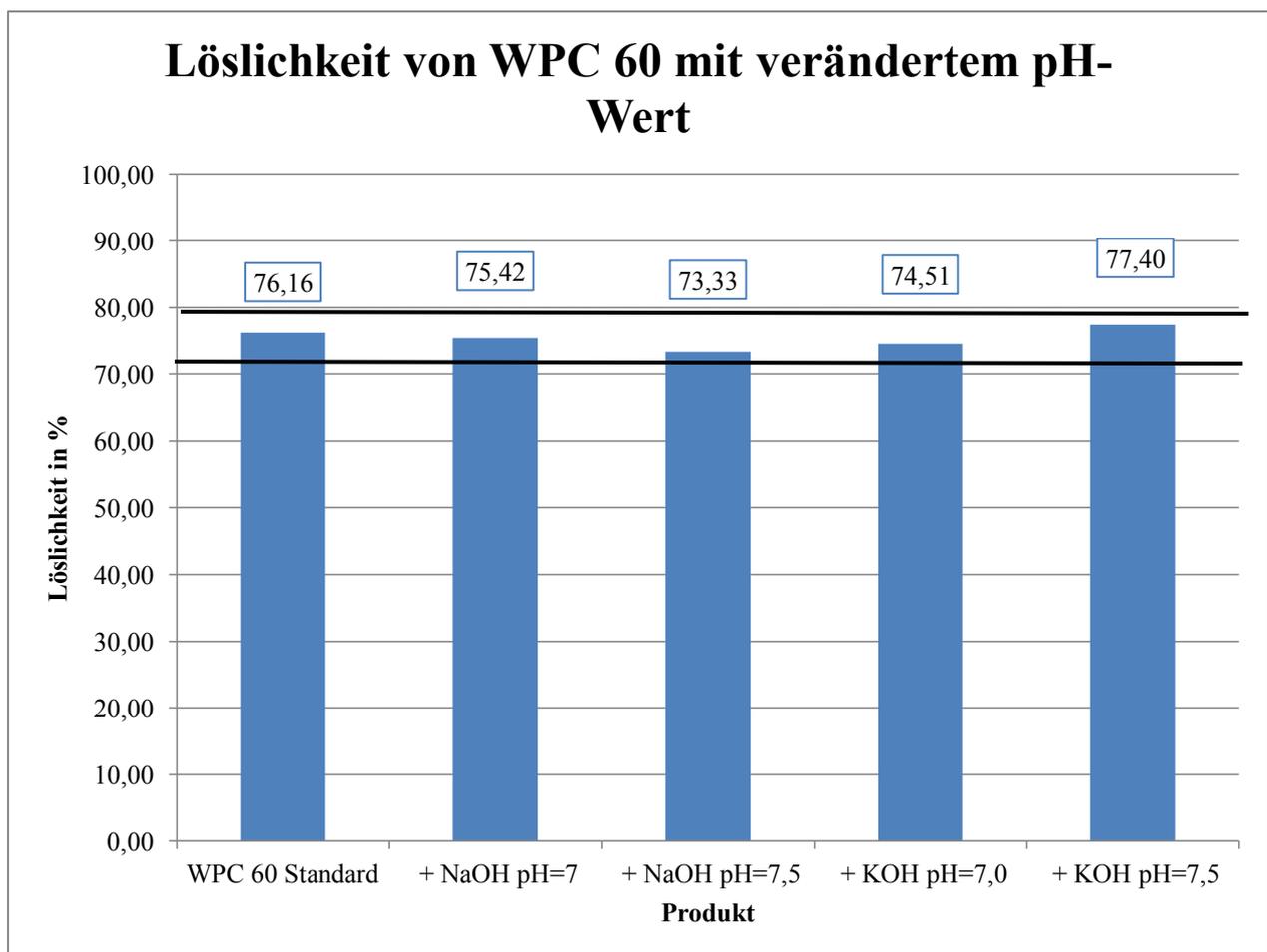
Messwert	Standard	WPC 60+ NaOH		WPC 60 + KOH	
		pH=7,0	pH=7,5	pH=7,0	pH=7,5
Schüttdichte (g/l)	458,7	467,3	463,0	463,0	463,0
Stampfdichte (g/l)	520,8	543,5	537,6	537,6	543,5
D10-Wert (µm)	36,733	36,918	36,916	23,904	25,005
D50-Wert (µm)	159,574	153,624	136,892	135,527	124,142
D90-Wert (µm)	338,342	345,779	286,068	302,043	274,465
spezifische Oberfläche (g/cm <sup>3</sup> )	0,124	0,122	0,126	0,149	0,152
Spanne (-)	1,890	2,011	1,820	2,052	2,009

Die Messdaten der Schütt- und Stampfdichte liegen fast alle mit einer Abweichung von  $\pm 20$  g/l um den Wert des Standards. Somit ergibt sich keine Veränderung in der Schütt- und Stampfdichte durch die Laugezugabe.

Bei den X90-Werten ergeben sich Schwankungen von  $+ 10$   $\mu\text{m}$  bzw.  $-70$   $\mu\text{m}$ . Da diese Schwankung keine einheitliche Tendenz zeigen, ist anzunehmen, dass die Schwankungen durch Messfehler innerhalb der Öl-Suspension entstanden sind bzw. dass durch die Trocknung größere und kleinere Agglomerate entstanden sind, die zu keiner einheitlichen Partikelstruktur führen.

### c) Löslichkeit

Für die Messung der Löslichkeit ergeben sich folgenden Werte:



**Abbildung 41: Löslichkeit WPC 60 - Versuchsreihe 2**

Die Löslichkeit wird mittels Intervallgrenzen nach der Bestimmung von Ljapunow bestimmt.

Die Bestimmung der Grenzen erfolgt bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 %. Dabei wurden Grenzen von 72,6 % bis 79,7 % ermittelt.

In der obigen Abbildung sind die mittleren Löslichkeiten der Versuchsreihe dargestellt. Alle der 5 untersuchten Pulver liegen in dem definierten Intervallbereich, d.h. die pH-Wert-Änderung der

WPC auf ein neutrales bis leicht basischen pH-Niveau zeigten keine signifikanten Löslichkeitsveränderungen. Die Literaturangaben über den positiven Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Proteinpulvern konnte mit den Messdaten nicht bestätigt werden.

### **5.4.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe 2**

Die zweite Versuchsreihe beschäftigt sich mit dem Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Molkenproteinpulvern. An Hand von Literaturangaben sind Hypothesen über pH-Werte aufgestellt, die die Löslichkeit von Proteinen positiv beeinflussen sollen.

Bei der Untersuchung wurden Natrium- und Kaliumhydroxidlösungen verwendet, die einen pH-Wert von 7,0 und 7,5 im Proteinpulver erzeugen sollen. Die Messergebnisse der Löslichkeit von Molkenproteinpulvern mit 35 % Protein in der Trockenmasse zeigen, dass es weder durch die Art der verwendeten Hydroxidlösungen, noch durch den pH-Wert eine signifikante Änderung der Löslichkeit bewirkt werden kann.

Die zwei verschiedenen Hydroxidlösungen wurden ebenfalls bei Untersuchungen mit Molkenproteinkonzentraten eingesetzt, die einen Proteingehalt von 60 % in der Trockenmasse haben. Dafür sind im gleichen Verfahren die pH-Werte auf 7,0 und 7,5 erhöht worden. Die Messergebnisse der Löslichkeiten zeigen auch hier keinen signifikanten Unterschied, d.h. die Löslichkeit konnte im Molkenproteinpulver mit 60 % Protein i.Tr. nicht signifikant gesteigert werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Löslichkeit der Molkenproteinpulver sich nicht, wie in der Literatur beschrieben, mit der Erhöhung des pH-Wertes verbessert.

## 6 Schlussfolgerung und Ausblick

Die entwickelte Methode zur Löslichkeitsverbesserung von Molkenproteinkonzentraten kann in der Praxis bedingt eingesetzt werden, hat jedoch Ihre Schwachstellen insbesondere bei der Reproduzierbarkeit. Daher bietet sich an, weiterhin den Stichprobenumfang auszubauen und genauere Differenzierungen zu treffen. In Bezug auf die Laborpraxis ist die entwickelte Methode einfach anzuwenden. Allerdings sollten für die Verwendung in Laborbereich die Basisdatensammlung deutlich erweitert werden.

An Hand von fundierten wissenschaftlichen Erkenntnissen, ist die Veränderung der Löslichkeit durch pH-Wert- und Ionenkonzentration-Angleichung richtungsweisend. Durch Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit kann eine Löslichkeitsverbesserung nur bedingt eingehalten und erfüllt werden. Somit kann die Literaturvoraussage nicht im vollen Umfang bestätigt werden. Um eine gewünschte Löslichkeitsverbesserung zu erreichen sollten noch weitere Prozessdaten wie die Temperatur oder die Trocknungsweise untersucht werden. Gerade in diesen beiden Bereichen bestehen noch große Potenziale zur Löslichkeitsoptimierung.

Weitere Potenziale für die Löslichkeitsveränderungen können durch angepasste Rohstoffzusammensetzungen erzielt werden. Dabei könnten löslichkeitshemmende Stoffe, wie Fett, komplett aus der Zusammensetzung entfernt werden. Die Entfernung des Fettes kann zum Beispiel durch eine Mikrofiltration bewerkstelligt werden.

Im Rahmen des Unternehmens ist es ratsam die Einflüsse der Sprühtrocknung zu untersuchen. Eine Optimierung der Verfahrensparameter beeinflusst die Partikelstruktur, Porosität, Partikelfestigkeit, Benetzungsverhalten usw.. Eine Möglichkeit dabei ist eine Feinpulverrückführungsanlage oder Feinst-Wassernebel-Eintrag in den Wirbelschichttrockner. Damit kann eine gezielte Agglomeration der Pulverpartikel erzeugt werden und somit kann das Eindringen in die Poren begünstigt werden, was sich weiterhin positiv auf die Eindringzeit in Wasser oder Benetzbarkeit ausübt.

In Hinblick auf einen steigenden Proteingehalt zeigt die Löslichkeit signifikante Unterschiede. Bei einem Molkenproteinpulver mit 35 % Proteinanteil i. Tr. ist die Löslichkeit um 10 bis 15 % besser als im Vergleich zu einem Molkenproteinpulver mit einem Proteinanteil von 60 % i. Tr. Demzufolge hätte vermutlich ein Molkenproteinpulver mit einem Proteinanteil von 80 % Protein i. Tr. eine Löslichkeit unter 60 % im Vergleich zu den Proteinpulvern des Unternehmens..

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Verbesserung der Löslichkeit von Molkenproteinpulver. Die Untersuchungen beziehen sich dabei auf Proteinpulver mit einem Proteinanteil von 35 % und 60 % Protein i.Tr. Die steigende Tendenz des Proteingehaltes soll Vermutungen zu lassen, die eine Aussage über das Löslichkeitsverhalten von Proteinpulver mit 80 % Protein i.Tr. treffen können.

Zur Bestimmung der Löslichkeit ist einer Messmethode an das Molkenproteinpulver des Unternehmens modifiziert worden. Dabei wurden Unterschiede definiert und Machbarkeiten geprüft, die in der Zusammenfassung eine gute Eignung für Beurteilung der Löslichkeit schaffen

Im zweiten Teil dieser Arbeit ist der Einfluss der Ionenkonzentration auf die Löslichkeit untersucht worden. Auf Grundlage der Ioneneinteilung der Hofmeisterschen Reihe sind zwei Ionen ausgesucht. Diese Ionen, Magnesium und Kalium, sind als neutrale Salze in Verbindung mit Chlorid hinzugegeben worden. In Bezug auf Molkenproteine mit 35 % Proteingehalt ist durch Magnesium eine Löslichkeitsverbesserung bewirkt worden. Die intensivere Einflusstärke des Magnesiums gegenüber Kalium ist mit den ermittelten Messwerten bestätigt. Im Gegensatz dazu ist bei der Veränderung der Ionenkonzentration bei Molkenproteinkonzentrat mit 60 % Protein keine Verbesserung der Löslichkeit aufgetreten. Jedoch bestätigte sich auch hier wieder die größere Einflusstärke des Magnesiums. Zusammenfassend kann durch diesen zweiten Teil der Arbeit, die Literaturangaben zu Löslichkeitserhöhung mittels Ionenkonzentration-Veränderung nur teilweise bestätigt werden.

Im dritten Teil der Arbeit ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Löslichkeit untersucht worden. Im Rahmen der pH-Wert-Änderung ist der Einfluss von zwei verschiedenen Hydroxiden (Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid) analysiert. Beide Hydroxide sind Molkenproteinkonzentrat in flüssiger Form vor der Trocknung hin zugegeben und haben verschiedene pH-Veränderungen erzeugt. Durch eine anschließende Sprühtrocknung im Technikumsmaßstab ist das Konzentrat in Pulver überführt. Nach der Auswertung der Löslichkeit ergaben sich bei allen Versuchen keine signifikanten Verbesserungen der Löslichkeit. Somit kann die These der Löslichkeitsverbesserung an Hand von pH-Veränderungen nicht bestätigt werden.

In Hinsicht auf eine zukünftige Produktion von Molkenproteinpulver mit 80 % Protein i.Tr. würde vermutlich keine ausreichende Beeinflussung durch die Ionenkonzentration und des pH-Wertes auf die Löslichkeit des Pulvers genommen werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- ADPI. (2002). *Whey & Whey Products. Definitions, Composition, Standard Methods of Analysis (Bulletin W-16)* (Bd. 2. Auflage). Elmhurst: ADPI.
- Anfinsen, C. B., & Scheraga, H. A. (1975). Experimental and theoretical aspects of protein folding. (A. Press, Hrsg.) *advances in protein chemistry* , 29, 205 - 299.
- Bake, K. (2003). *Handbuch der Milch- und Molkereitechnik*. (T. P. GmbH, Hrsg.) Gelsenkirchen: Mann.
- Bake, K. (2003). *Handbuch der Milch- und Molkereitechnik*. (T. P. GmbH, Hrsg.) Gelsenkirchen: Mann.
- Bannwarth, H. e. (2011). *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie. vom Atom bis zur Atmung - für Biologen, Mediziner und Pharmazeuten* (2. Auflage Ausg.). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2008). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie* (6. Auflage Ausg.). Berlin: Springer Verlag.
- Bernal, V., & Jelen, P. (1984). Effect of calcium binding in thermal denaturation of bovine alpha-lactalbumine. *Journal of Dairy Science* , 67 (10), 2452 - 2454.
- Bisig, W. (2005). *Milchproteinpulver und ihre technologischen Eigenschaften: Methodik und Untersuchungen* (Bd. 488). (A. Liebefeld-Prosloux, Hrsg.) Bern: APL science.
- Cheftel, J. C. (1992). *Lebensmittelproteine* (Bd. 1. Auflage). Hamburg: Behr's Verlag.
- Damodaran, S. (2006). *Handbook of food science, technology and engineering* (Volume 1 Ausg.). (Y. H. Hui, Hrsg.) Boca Raton, USA: Taylo & Francis Group.
- de Wit, J. N. (1989). Functional properties of whey proteins. *Developments in Dairy Chemistry* , 4, 285 - 321.
- de Wit, J. N., Klarenbeek, G., & Hontelez-Backx, E. (1983). Evaluation of funtional properties of whey protein concentrates and whey protein isolates; I. Isolation and characterization. *Neth. Milk Dairy* , 37 (37).
- de Wit, J., Klarenbeek, G., & Adamse, M. (1986). Evaluation of funtional properties of whey protein concentrates and whey protein isolates. II. Effects of processing history and composition. *Netherland Milk Dairy* (41), 41.
- Die-Verbraucher-Initiative-e.V. (08. August 2006). *zusatzstoffe-online.de*. Abgerufen am 10. Dezember 2012 von Kaliumhydroxid: [http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/225.e525\\_kaliumhydroxid.html](http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/225.e525_kaliumhydroxid.html)

- Die-Verbraucher-Initiative-e.V. (08. August 2006). *zusatzstoffe-online.de*. Abgerufen am 10. Dezember 2012 von Natriumhydroxid: [http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/224.e524\\_natriumhydroxid.html](http://www.zusatzstoffe-online.de/zusatzstoffe/224.e524_natriumhydroxid.html)
- Ebermann, R. (2011). *Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung* (2. Auflage Ausg.). Wien: Springer Verlag.
- Fox, P., & Mc Sweeney, P. (1998). *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Berlin: Springer Verlag.
- GEA-Niro. (2000). Betriebsanleitung Sprühtrocknungsanlage, Typ FSD-4. (GEA-Niro, Hrsg.) Kopenhagen, Dänemark.
- GEA-Niro. (2006). *Milchpulvertechnologie* (5. Auflage Ausg.). (GEA-Niro, Hrsg.) Kopenhagen, Dänemark.
- Gesellschaft, L. (1991). *Milchproteine* (Bd. 4). Hamburg: Behr's Verlag.
- Hall, G. (1996). *Methods of Testing Protein Functionality*. London: Blackie Academic & Professional.
- Heinze, G. (2000). *Handbuch der Agglomerationstechnik*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Heiss, R., & Eichner, K. (2002). *Haltbarmachung von Lebensmitteln. chemische, physikalische und mikrobiologische Grundlagen der Qualitätserhaltung* (Bd. 4. Auflage). Berlin: Springer Verlag.
- Johns, J., & Ennis, B. (1981). The effect of replacement of calcium with sodium in acid whey on the functional properties of whey protein concentrate. *N.Z. Journal Dairy Science Technology*, 15, 79.
- Kessler, H. (1996). *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Molkereitechnologie* (Bd. 4. Auflage). München: Verlag A. Kessler.
- Kinsella, J. E. (1984). Milk proteins: physicochemical and functional properties. *CRC Critical Review Food Science*, 21 (3), 197.
- Kinsella, J., & al., e. (1976). Functional properties of proteins in foods: a survey. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 219 -280.
- Kurzhals, H.-A. (2003). *Lexikon Lebensmitteltechnik, A - K* (Bd. 1). Hamburg: Behr's Verlag.
- Kurzhals, H.-A. (2003). *Lexikon Lebensmitteltechnik, L-Z* (Bd. 2). Hamburg: Behr's Verlag.
- Lautenschläger, K.-H., Schröter, W., & Wanninger, A. (2008). *Taschenbuch der Chemie* (Bd. 20. Auflage). Frankfurt am Main: Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch GmbH.
- Lee, S.-H., Morr, C., & Ha, E. (1992). Structural and functional properties of caseinate and whey protein isolate as function of temperature and pH. *Journal Food Science* (57), 1210.
- Modler, H., & Emmons, D. (1977). Properties of whey protein concentrate prepared by heating under acidic conditions. *Journal Dairy Science*, 60, 177.

- Morr, C. (1985). Functionality of heated milk proteins in dairy and related foods. *Journal Dairy Science* (68), 2773.
- Morr, C. V. (1976). Whey Protein concentrates: an update. *Food Technology*, 30, 18.
- Morr, C. (1993). Whey Protein Concentrates and Isolates: Processing and Functional Properties. *Critical reviews in food science and nutrition*, 33 (6), 431 - 476.
- Papitz, M. e. (1986). The structure of  $\beta$ -lactoglobulin and similarity to plasma retinol-binding protein. *Nature*, 324, S. 383 - 385.
- Pfalzer, L., Bartusch, W., & Heiss, R. (1973). Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften agglomerierter Pulver. *45. Jahrgang* (Nr. 8), 510 - 516.
- Pfeil, W. e. (2004). *Das große Tafelwerk. Formelsammlung* (1. Auflage Ausg.). Berlin: Cornelsen Verlag.
- Richert, S., Morr, C. V., & Mangino, M. E. (1978). Effects of heat and other factors upon foaming properties of whey protein concentrates. *Journal Food Science* (61), 1700.
- Rinne, H. (2008). *Taschenbuch der Statistik* (4. Auflage Ausg.). Frankfurt am Main: Harri Deutsch.
- Rüegg, M., Moor, U., & Blanc, B. (1977). A calorimetric study of thermal denaturation of whey protein in simulated milk ultrafiltrate. *Journal of Dairy Research*, 44 (03), 509 - 520.
- Schlimme, E., & Buchheim, W. (1994). *Milch und ihre Inhaltsstoffe - Chemische und physikalische Grundlagen*. Gelsenkirchen: Th. Mann.
- Schmidt, R. H. (1981). Gelation and coagulation. In J. P. Cherry, *Protein Functionality in Foods* (S. 131). Washington D.C.: American Chemistry Society.
- Schubert, H. (Hrsg.). (2003). *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, Band 2*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Schubert, H. (Hrsg.). (2003). *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Schubert, H. (1990). *Instantisieren pulverförmiger Lebensmittel*. Chem.-Ing.-Techn. 62. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Sharma, A., Jana, A. H., & Chavan, R. S. (2012). Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications - a review. *Comprehensive Review in Food Science and Food Safety* (11).
- Spreer, E. (2011). *Technologie der Milchverarbeitung* (Bd. 10. Auflage). Hamburg: Behr's Verlag.
- Toledo, M. (k.A.). *Bedienungsanleitung Biegeschwinger DE 40* (Version 4.0 Ausg.). (M. Toledo, Hrsg.)

- Töpel, A. (2007). *Chemie und Physik der Milch*. Hamburg: Behr's Verlag.
- Walstra, P. (1984). *Dairy Chemistry and Physics*. (A. W.-I. Publication, Hrsg.) New York: John Wiley & Sons.
- Walstra, P. e. (2006). *Dairy Science and Technology* (2. Auflage Ausg.). Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group.
- Wawra, E., & a., e. (2009). *Chemie verstehen. Allgemeine Chemie* (5. Auflage Ausg.). Wien: Facultas Verlags- und Buchhandels AG.
- wheyco GmbH. (2012). Unternehmensdaten. Altentreptow.
- Zhang, Y., & Cremer, P. S. (2006). Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. (T. A. Department of Chemistry, Hrsg.) *Elsevier* .

### **Standardisierte Messmethoden:**

Handbuch der landwirtschaftlichen Versuch- und Untersuchungsmethodik. Methodenbuch 4. VDLUFA. Darmstadt: C35.3, Milch und Milchprodukte. Bestimmung der Trockenmasse. Seesandmethode, Januar 1985

Handbuch der landwirtschaftlichen Versuch- und Untersuchungsmethodik. Methodenbuch 4. VDLUFA. Darmstadt: C35.6, Milch und Milchprodukte. Bestimmung des Wassergehaltes von getrockneten Milchprodukten, Januar 1985

Handbuch der landwirtschaftlichen Versuch- und Untersuchungsmethodik. Methodenbuch 4. VDLUFA. Darmstadt: 10.2, Milch und Milchprodukte. Bestimmung der Gesamtasche, Dezember 2003

Determination of Disperibility of Instant-Nonfat-Dry Milk (modified Moats-Dabbah Methode), Standards for Grades of Dry Milks, including Methods of Analysis, Elmhurdt: ADPI (2002)

Determination of Solubility Index, Standards for Grades of Dry Milks, including Methods of Analysis, Elmhurdt: ADPI (2002)

Bestimmung des Unlöslichkeitsindex nach IDF Standard 129 A: 1988

Bestimmung der Benetzbarkeit nach IDF Standard 87: 1979

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bestandteile von frischer Molke (modifiziert nach Spreer, 2011)	7
Tabelle 2: Inhaltsstoffe von verschiedenen Molkenproteinkonzentraten (modifiziert nach Spreer, 2011)	8
Tabelle 3: Versuchsplanung erste Versuchsreihe – Veränderung der Ionenkonzentration	37
Tabelle 4: Versuchsplanung der zweiten Versuchsreihe - Veränderung des pH-Wertes	38
Tabelle 5: Teilschritte der Dispergierbarkeit-Messmethode modifiziert nach der "Moats-Dabbah Methode"	50
Tabelle 6: Anpassung der Löslichkeitsmethode (modifiziert nach „Moats-Dabbah-Methode“, 2002)	51
Tabelle 7: Messmethode der vollständiger Auflösung einer Pulverprobe	52
Tabelle 8: Standarddefinition der Versuchsreihe 1 - Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, pH-Wert	54
Tabelle 9: Benetzbarkeit von WPC 35 nach IDF Standard 87:1979	59
Tabelle 10: Messdaten für die Löslichkeitsbeurteilung der Moats-Dabbah Methode	59
Tabelle 11: maximale Auflösung der WPC (erste Versuchsreihe – VÄ der Ionenkonzentration)	63
Tabelle 12: maximale Auflösung der WPC (zweite Versuchsreihe – VÄ des pH-Wertes)	63
Tabelle 13: Reproduzierbarkeit von WPC mit 35 % Protein i.Tr. (bei 24°C)	65
Tabelle 14: Reproduzierbarkeit von WPC mit 60 % Protein i.Tr. (bei 24°C)	66
Tabelle 15: Partikelgrößenverteilung WPC 35, getrocknet durch GEA Niro- und APV Anhydro-Sprühturm	68
Tabelle 16: Löslichkeiten von WPC 35, hergestellt mit APV-Anhydro- und GEA Niro-Sprühturm (bei 24°C)	69
Tabelle 17: Partikelgrößenverteilung WPC 60, getrocknet durch GEA Niro- und APV Anhydro-Sprühturm	71
Tabelle 18: Löslichkeiten von WPC 60, hergestellt mit APV-Anhydro- und GEA Niro-Sprühturm (bei 24°C)	72
Tabelle 19: Vergleich der Partikelgrößenverteilung mit der Löslichkeit des APV Anhydro-Sprühturmes	73
Tabelle 20: Ermittlung der Prü fzahl - bei gleicher Löslichkeit	74
Tabelle 21: Löslichkeiten von verschiedenen Chargen des Unternehmens	75
Tabelle 22: Standarddefinierung der Versuchsreihe 2 - Trockenmasse, Gesamtasche, Eiweißgehalt, Fettgehalt, pH-Wert	87

Tabelle 23: Standarddefinierung der Versuchsreihe 2 – Schüttdichte, Stampfdichte, Messwerte der Partikelgrößenverteilung	89
Tabelle 24: Salzzugabe der Versuchsreihe 1	92
Tabelle 25: physikalische Parameter der Versuchsreihe 1 – WPC 35	97
Tabelle 26: inhaltsstoffliche Parameter der Versuchsreihe 1 – WPC 60	99
Tabelle 27: physikalische Parameter der Versuchsreihe 1 – WPC 60	100
Tabelle 28: Laugezugabe der Versuchsreihe 2	104
Tabelle 29: inhaltsstoffliche Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 35	105
Tabelle 30: physikalische Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 35	107
Tabelle 31: einzelne Messdaten der Partikelgrößenverteilung WPC 35 - Versuchsreihe 2	108
Tabelle 32: inhaltsstoffliche Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 60	110
Tabelle 33: physikalische Parameter der Versuchsreihe 2 – WPC 60	111
Tabelle 34: Prozessparameter bei der Eindampfung (wheyco, 2012)	126
Tabelle 35: Prozessparameter bei der Trocknung (wheyco, 2012)	126
Tabelle 36: Sprühtrocknung im Technikumsmaßstab - Prozessdaten	127
Tabelle 37: Messdaten der maximalen Auflösung für die Standarddefinierung - Versuchsreihe 1	135
Tabelle 38: maximale Auflösung der Pulver der Versuchsreihe 1 (VÄ der Ionenkonzentration) (bei 24°C)	135
Tabelle 39: 100 %ige Auflösung der WPC 35 der Versuchsreihe 2 (Veränderung des pH-Wertes) (bei 24°C)	136
Tabelle 40: 100 %ige Auflösung der WPC 60 der Versuchsreihe 2 (Veränderung des pH-Wertes) (bei 24°C)	137
Tabelle 41: Messdaten der Löslichkeitskurve	137

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema einer Agglomeration durch Wassertropfen (a) und Sintern im thermoplastischen Zustand (b) (Kessler, 1996)	9
Abbildung 2: pH-Abhängigkeit von $\beta$ -Lactoglobuline (Töpel 2007)	12
Abbildung 3: Skizze über die Disulfidbrücken und Thiolgruppen des $\beta$ -Lactoglobulin im Vergleich zum $\alpha$ -Lactalbumin	14
Abbildung 4: Löslichkeitskurve von $\alpha$ -Lactose und $\beta$ -Lactose in Wasser (modifiziert nach Walstra, 1984)	18
Abbildung 5: schematische Darstellung des Auflöseverhaltens nach Bisig (2005)	19
Abbildung 6: Durchdringbarkeit von Flüssigkeiten in eine Schüttung in Abhängigkeit von der Partikelgröße (Schubert, 1990)	20
Abbildung 7: Veränderung während des Auflöseverhaltens (Schubert, 1990)	23
Abbildung 8: Ladungsveränderungen in Abhängigkeit des pH-Wertes und des isoelektrischen Punktes	26
Abbildung 9: Hofmeistersche Reihe von 1888 (Cheftel, 1992)	28
Abbildung 10: Bestimmung des Löslichkeitsindex (GEA Niro, 2006)	33
Abbildung 11: Bestimmung der Benetzung (GEA Niro, 2006)	34
Abbildung 12: Herstellungsprozess im Produktionsmaßstab	39
Abbildung 13: Sprühdüsenanordnung; links: GEA Niro-Sprühturm; rechts: APV Anhydro (nicht maßstabsgetreu)	40
Abbildung 14: Sprühtrocknungsanlage (Kessler, 1996)	41
Abbildung 15: Mineralstoffgehalt - Vergleichspulver der ersten Versuchsreihe	55
Abbildung 16: Schütt- und Stampfdichte Vergleichsmuster - Versuchsreihe 1	56
Abbildung 17: elektrisches Rührelement im variabler Umdrehungseinstellung	61
Abbildung 18: Siebrückstand von WPC 60 (links) und WPC 35 (rechts)	64
Abbildung 19: Partikelgrößenverteilung WPC 35, getrocknet durch GEA Niro- (rot) und APV Anhydro-Sprühturm (grün)	67
Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung WPC 60, getrocknet durch GEA Niro- (rot) und APV Anhydro-Sprühturm (grün)	70
Abbildung 21: Benetzungsverhalten von WPC 35 nach 0 s, 30 s und 60 s (v.l.; bei Raumtemperatur)	77
Abbildung 22: Benetzungsverhalten von WPC 35 nach 3 min, 5 min und nach 10 min (v.l.; bei Raumtemperatur)	78

Abbildung 23: Rückstand bei Versuchsabbruch (nach 10 min)	78
Abbildung 24: Benetzungsverhalten von WPC 60 nach 0 s, 30 s und 60 s (v.l., bei Raumtemperatur)	79
Abbildung 25: Benetzungsverhalten von WPC 60 nach 10 min (bei Raumtemperatur)	79
Abbildung 26: Löslichkeitskurve von WPC 35 und WPC 60 (bei 24 °C)	80
Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung Vergleichspulver - Versuchsreihe 1	83
Abbildung 28: Löslichkeit Vergleichspulver - Versuchsreihe 1	85
Abbildung 29: Mineralstoffgehalte der zweiten Versuchsreihe	88
Abbildung 30: Schütt- und Stampfdichte Vergleichspulver - Versuchsreihe 2	89
Abbildung 31: Löslichkeit - Vergleichsmuster der zweiten Versuchsreihe	90
Abbildung 32: Inhaltsstoffe WPC 35 - Versuchsreihe 1	94
Abbildung 33: pH-Wert WPC 35 - Versuchsreihe 1	95
Abbildung 34: Mineralstoffgehalt WPC 35 - Versuchsreihe 1	95
Abbildung 35: Löslichkeit WPC 35 - Versuchsreihe 1	98
Abbildung 36: Mineralstoffgehalte von WPC 60 - Versuchsreihe 1	99
Abbildung 37: Löslichkeit der Versuchsreihe 1 - WPC 60	101
Abbildung 38: Mineralstoffgehalt WPC 35 - Versuchsreihe 2	106
Abbildung 39: Löslichkeit WPC 35 - Versuchsreihe 2	109
Abbildung 40: Mineralstoffgehalt WPC 60 - Versuchsreihe 2	111
Abbildung 41: Löslichkeit WPC 60 - Versuchsreihe 2	112
Abbildung 42: Sprühtrocknungsanlage im Technikumsmaßstab, MLUA Oranienburg (GEA Niro, 2000)	128

# 11 Anhang/ Anlagenverzeichnis

## Anhang A: Stand der Wissenschaft und Technik

### A.1: Produktspezifikation Molkenproteinpulver mit 35 % Eiweiß i. Tr.

wheyco GmbH

## PRODUCT SPECIFICATION

### WPC 35

WHEY PROTEIN CONCENTRATE  
wheyco W35

wheyco W35 is a spray dried whey protein concentrate manufactured from fresh cheese whey.

Parameter	Unit	Min / Max	Typical Values	Method
<b>Chemical</b>				
Protein	%	> 34,5	35,3	DIN 10334
Lactose monohydrate $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	%	46,5 – 56,0	52,0 – 55,0	calculated by difference
Fat	%	< 4,0	2,8 – 3,2	IDF 9C
Moisture	%	2,5 - 4,5	< 3,0	EN ISO 5537
Ash	%	< 7,0	5,5 – 6,5	VDLUFA C 10.2
<b>Physical</b>				
pH-value		6,2 – 6,9	6,3 – 6,5	VDLUFA B VI C 8.2
Bulk density	g / l	350 – 550	350 - 430	ADPI
Filtration test		A / B	A	ADPI
Colour		cream		Optical
Taste		Typical		sensory analysis
Odour		Typical		sensory analysis
<b>Microbiological</b>				
Total Plate Count	cfu / g	< 50.000	< 30.000	ISO 4833
Enterobacteriaceae	cfu / g	Negative		ISO 21528-2
E.coli	cfu / g	Negative		ISO 16649-2
Yeasts	cfu / g	< 50	< 10	ISO 7954
Moulds	cfu / g	< 50	< 10	ISO 7954
Salmonella	/ 250 g	negative		EN ISO 6579

wheyco W35 is available in 20 kg paper bags with PE-inliner. Other alternatives are PE coated big bags up to 1000kg or bulk delivery.

**Shelf life and storage**  
The product which is packed into paper bags has a shelf life of minimum 18 months. The product packed in big bags has a shelf life of minimum 12 months. Temperatures of maximum 25°C and a relative humidity of maximum 65% should not be exceeded during storage. Product should be stored in an odour-free environment.

Version 2.01  
Issued on: 15<sup>th</sup> of February 2008



**Sales Office:**  
Haubachstraße 86  
22765 HAMBURG  
GERMANY  
Phone +49 40 3596408-0  
Fax + 49 40 3596408-88

Values above are based on our analysis. Variations may occur, because milk is a natural product. All information and data given in this bulletin are based on our latest knowledge and do not release the user from his obligation to carry out all analysis required by the respective legislation. This specification has been issued technically and is valid without a signature.

## A.2: Produktspezifikation Molkenproteinpulver mit 60 % Eiweiß i. Tr.

Parameter	Unit	Min / Max	Typical Values	Method
<b>Chemical</b>				
Protein	%	> 59,0	60,5	DIN 10334
Lactose monohydrate $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$	%	25,0 – 33,0	30,0 – 32,0	calculated by difference
Fat	%	< 4,0	2,5 – 3,5	IDF 9C
Moisture	%	3,0 - 4,5	< 3,5	EN ISO 5537
Ash	%	4,0 - 7,0	5,0 – 5,5	VDLUFA C 10.2
<b>Physical</b>				
pH-value		6,0 – 7,0	6,3 – 6,7	VDLUFA B VI C 8.2
Bulk density	g / l	350 - 550	350 - 430	ADPI
Filtration test		A / B	A	ADPI
Colour		cream		Optical
Taste		typical		sensory analysis
Odour		typical		sensory analysis
<b>Microbiological</b>				
Total Plate Count	cfu / g	< 50.000	< 30.000	ISO 4833
Enterobacteriaceae	cfu / g	negative		ISO 21528-2
E.coli	cfu / g	negative		ISO 16649-2
Yeasts	cfu / g	< 50	< 10	ISO 7954
Moulds	cfu / g	< 50	< 10	ISO 7954
Salmonella	/ 250 g	negative		EN ISO 6579

wheyco W60 is a spray dried whey protein concentrate manufactured from fresh cheese whey.

wheyco W60 is available in 20 kg paper bags with PE-inliner. Other alternatives are PE coated big bags up to 1000kg or bulk delivery.

**Shelf life and storage**  
The product which is packed into paper bags has a shelf life of minimum 18 months. The product packed in big bags has a shelf life of minimum 12 months. Temperatures of maximum 25°C and a relative humidity of maximum 65% should not be exceeded during storage. Product should be stored in an odour-free environment.

Version 2.01  
Issued on: 15<sup>th</sup> of February 2008

  
that's whey better

**Sales Office:**  
Haubachstraße 86  
22765 HAMBURG  
GERMANY  
Phone +49 40 3596408-0  
Fax + 49 40 3596408-88

Values above are based on our analysis. Variations may occur, because milk is a natural product. All information and data given in this bulletin are based on our latest knowledge and do not release the user from his obligation to carry out all analysis required by the respective legislation. This specification has been issued technically and is valid without a signature.

**Anhang B: Material und Methoden**

B.1: Produktionsdaten bei der Herstellung des Molkenproteinpulvers im Produktionsmaßstab

**Tabelle 34: Prozessparameter bei der Eindampfung (wheyco, 2012)**

Parameter	Einstellung
Temperatur im Vorerhitzer [°C]	74
Temperatur in der 1. Stufe [°C]	65
Druck in der 1. Stufe [mbar]	230
Temperatur in der 2. Stufe [°C]	55
Druck in der 2. Stufe [mbar]	155
Temperatur in der 3. Stufe [°C]	50
Druck in der 3. Stufe [mbar]	125

**Tabelle 35: Prozessparameter bei der Trocknung (wheyco, 2012)**

Parameter	Einheit	Messwert
Zulauf	l/h	2500
T Zuluft Turm	°C	210
T im Sprühturm	°C	86
Druck im Sprühturm	bar	-0,9
T 1. Zuluft äußeres Fließbett	°C	55
T 2. Zuluft äußeres Fließbett	°C	34
T 3. Zuluft äußeres Fließbett	°C	33
Druck äußeres Fließbett	bar	-0,6
T Abluft äußeres Fließbett	°C	70

## B.2: Prozessdaten der Trocknung im Technikumsmaßstab

**Tabelle 36: Sprühtrocknung im Technikumsmaßstab - Prozessdaten**

Parameter	Einheit	Messwert
T Zuluft	°C	190
T Abluft	°C	87,4
T inneres Fließbett Zuluft	°C	80
T inneres Fließbett Abluft	°C	72
T äußeres Fließbett Zuluft	°C	75
T äußeres Fließbett Abluft	°C	64
Luftdruck Zerstäuber	bar	3,6
Luftdruck Pulverrückführung	bar	2,9
Konzentratpumpe	%	20
Luftdruck Turm	cm WS	-0,2

B.3: Anlagenzeichnung für den Punkt 4.3 „Anlage im Technikumsmaßstab“ (Seite 41)

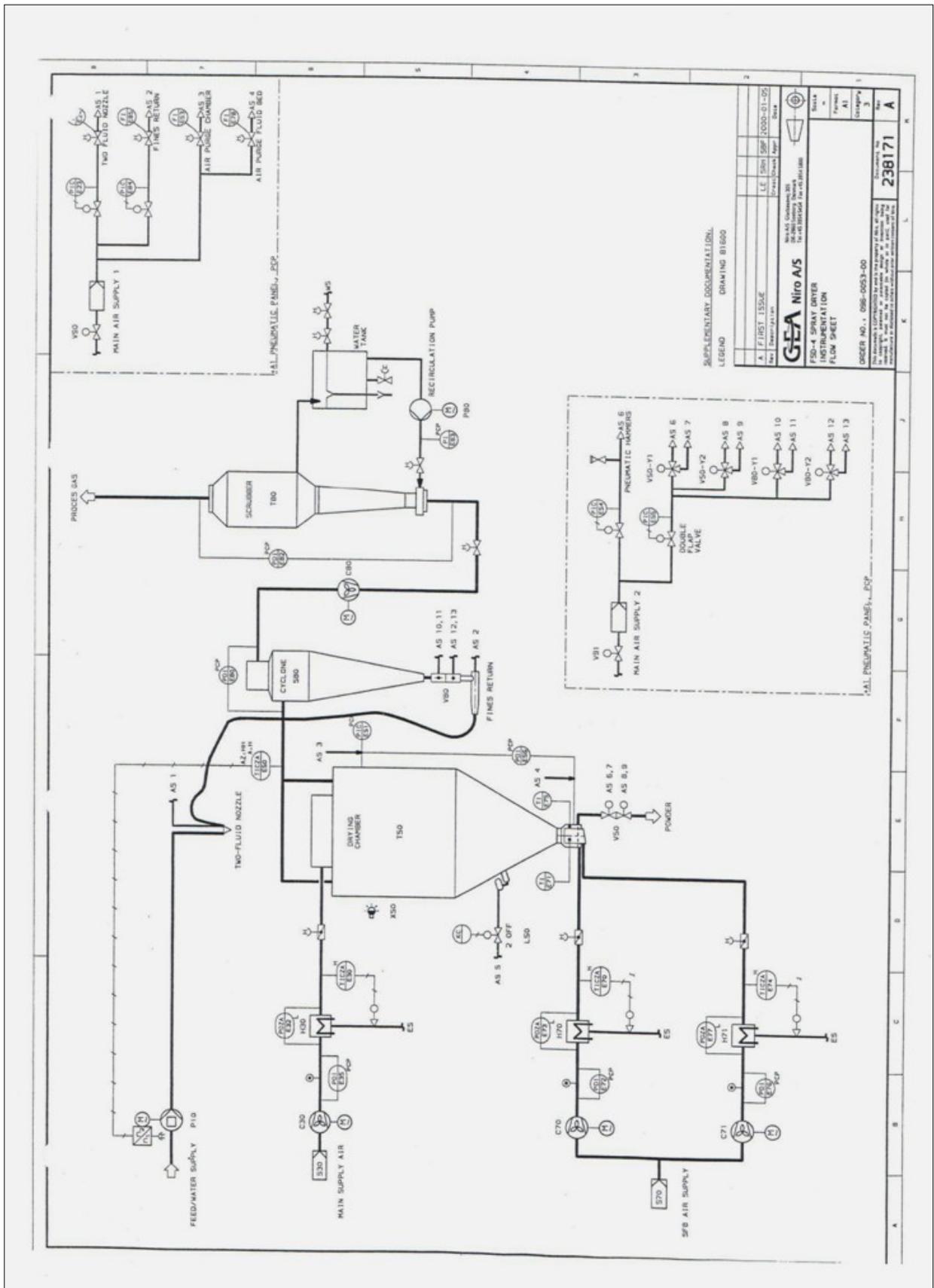


Abbildung 42: Sprühtrocknungsanlage im Technikumsmaßstab, MLUA Oranienburg (GEA Niro, 2000)

## B.4: Spezifikationen der Natriumhydroxide (Siehe Punkt 4.6, Seite 45)



KRUSE KG  
 GB Chemie  
 Sanssouci  
 58802 Balve  
 Tel. 02375 / 917-0  
 Fax 02375 / 917-198  
 Email:  
 chemie@kruse-gruppe.de  
 Internet:  
 www.kruse-gruppe.de

## Spezifikationsdatenblatt

### Natriumhydroxid-Lösung 50%, (Natronlauge), Membran

Spezifikations-Nr: 610068a

Parameter	Wert	Einheit
NaOH-Gehalt	49,0 – 51,0	Gew. %
Na <sub>2</sub> O	38,0 – 39,5	Gew. %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≤ 0,20	Gew. %
NaCl	≤ 100	mg/kg
Fe	≤ 5,0	mg/kg
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	≤ 100	mg/kg
NaClO <sub>3</sub>	≤ 65	mg/kg

Aussehen klare, farblose Flüssigkeit

Die Natronlauge erfüllt die Anforderungen der Zusatzstoffverkehrsverordnung des deutschen Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) und des Food Chemicals Codex (FCC IV) der Food and Drug Administration (FDA)/USA.

Die Produktspezifikation entspricht unserem heutigen Kenntnisstand und entbindet den Käufer / Verwender nicht von einer Eingangskontrolle.

Ausgabe 1/01 04

KRUSE Niederlassungen: Balve, Berlin, Brüssel, Goch, Hanau, Harsum, Lubeck, Lutherstadt Wittenberg, Mannheim, Oberhausen, Ridderkerk, Stadlím, Wickede

## B.5: Spezifikationen der Kaliumhydroxide (Siehe Punkt 4.6, Seite 45)

Seite 1 von 2



## Kaliumhydroxid - Plätzchen reinst Ph. Eur., NF

A0566

<b>Synonym</b>	KOH
<b>Löslichkeit (20°C)</b>	1130 g/L (H <sub>2</sub> O)
<b>Schmelzpunkt</b>	360°C
<b>Siedepunkt</b>	1320°C
<b>Formel</b>	HKO
<b>M</b>	56,11 g/mol
<b>CAS-Nr.:</b>	1310-58-3
<b>HS-Nr.:</b>	28152000
<b>EG-Nr.:</b>	215-181-3
<b>Lagerung:</b>	RT
<b>LGK:</b>	8 B
<b>Entsorgung:</b>	13
<b>R:</b>	22-35
<b>S:</b>	26-36/37/39-45
	ätzend
<b>Klasse / PG:</b>	8/II
<b>UN-Nr.</b>	UN1813
<b>WGK:</b>	1
	hygroskopisch
<b>Spezifikation</b>	
<b>Gehalt (titr.)</b>	85,0 - 100,5 %
<b>Aussehen der Lösung</b>	entspricht
<b>Identität</b>	entspricht
<b>Schwermetalle (als Pb)</b>	max. 0,001 %
<b>Unlösliche Subst.</b>	entspricht
<b>Carbonat (als K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</b>	max. 2,0 %
<b>Chlorid</b>	max. 0,005 %
<b>Phosphat</b>	max. 0,002 %
<b>Sulfat</b>	max. 0,005 %
<b>Fe</b>	max. 0,001 %

# Spezifikation

TÜV  
CERT  
RECHENSTRASSE  
66123 SAARLÄNDEN  
REG. NR. 15073/00070

There is another top address

  
AppliChem

**Kaliumhydroxid - Plätzchen reinst Ph. Eur., NF**

**A0566**

Na	max. 1,0 %

## B.6: Spezifikationen des Magnesiumchlorids (Siehe Punkt 4.7, Seite 43)



KRUSE GmbH & Co. KG  
 GB Chemikalien  
 Gradestraße 70  
 12347 Berlin

Tel: 030/600897-0  
 Fax: 030/600897-20  
 www.kruse-gruppe.de

## Datenblatt / Spezifikation

### Magnesiumchlorid – Hexahydrat, Lebensmittelqualität E 511

Magnesiumchlorid ist das Magnesiumsalz der Chlorwasserstoffsäure. Es ist ein stark hygroskopisches Salz von weißer Farbe und liegt feinkristallin/pulvrig vor.

**Chemische Formel:**  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

	<b>Einh.</b>	<b>min.</b>	<b>max.</b>
<b>Gehalt (<math>\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math>)</b>	%	99,0	103,0
<b>pH-Wert 5%-ige Lösung in Wasser</b>		4,5	9,2
<b>Ammonium</b>	mg/kg		1,0
<b>Arsen (As)</b>	mg/kg		0,1
<b>Kupfer (Cu)</b>	mg/kg		1,0
<b>Blei (Pb)</b>	mg/kg		1,0
<b>Zink (Zn)</b>	mg/kg		0,5
<b>Quecksilber (Hg)</b>	mg/kg		0,05

## B.7: Spezifikationen des Kaliumchlorids (Siehe Punkt 4.7, Seite 43)



**KRUSE GmbH & Co. KG**  
 GB Chemie  
 Sanssouci 12  
 58802 Balve  
 Tel. 02375/917-0  
 Fax. 02375/917-198  
 info@kruse-gruppe.de

## Spezifikationsdatenblatt

### **Kaliumchlorid LBM Qualität FCC, FAO, WHO, E 508**

Spezifikations-Nr: **611382**

<b>Parameter</b>	<b>typ. Wert</b>	<b>Einheit</b>
KCl, berechnet auf die getrocknete Substanz	99,1	%
Trocknungsverlauf ( 2h, 105°C)	0,1	%
Na	0,2	%
Mg	100	mg/kg
Ca	10	mg/kg
SO <sub>4</sub>	100	mg/kg
<b>Physikalische Eigenschaften</b>		
Schüttdichte	1.100	kg/m <sup>3</sup>
Schmelz-/Erstarrungspunkt	771	°C
Löslichkeit in Wasser (bei 20°C)	w (KCl)= 25,5%	
<b>Verfügbare Korngrößen</b>		
0,2-0,6 mm		
0,2-0,4 mm		
< 0,3 mm		
<b>Aussehen:</b>	weiß, kristallin	

Die Produktspezifikation entspricht unserem heutigen Kenntnisstand und entbindet den Käufer / Verwender nicht von einer Eingangskontrolle.



**KRUSE GmbH & Co. KG**  
 GB Chemie  
 Sanssouci 12  
 58802 Balve  
 Tel. 02375/917-0  
 Fax. 02375/917-198  
 info@kruse-gruppe.de

Grenzwerte für Kaliumchlorid in den relevanten Regelwerken

Parameter	FCC VI	Codex Alimentarius	2008/84/EG ( E 508)
Gehalt berechnet auf die getrocknete Substanz	≥ 99,0 % ( ≥ 98,0 % in Mischungen)	≥ 99,0%	≥ 99,0%
Beschreibung	Farblose, längliche prismatische oder kubische Kristalle oder weißes körniges Pulver, stabil an der Luft, neutral gegen Lackmus	Farblose, längliche prismatische oder kubische Kristalle oder weißes körniges Pulver, geruchlos	Farblose, längliche prismatische oder kubische Kristalle oder weißes körniges Pulver, geruchlos
Löslichkeit	Ein Gramm löst sich in 2,8 ml Wasser bei 25° und in ca. 2 ml siedendem Wasser, in Mischungen kann eine trübe Lösung entstehen oder es löst sich unvollständig, unlöslich in Alkohol	Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Ethanol	Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Ethanol
Prüfung auf Identität	Eine 1 in 20 Lösung gibt die Identitätsreaktionen auf Kalium und Chlorid	Gibt die Identitätsreaktion auf Kalium und Chlorid	Gibt die Identitätsreaktion auf Kalium und Chlorid
Sauer oder alkalisch reagierende Substanzen	(nur wenn nicht in Mischungen) keine Rotfärbung mit Phenolphthalein, Rotfärbung nach Zugabe von 0,3 ml einer 0,02 N NaOH	Keine Rotfärbung mit Phenolphthalein, Rotfärbung nach Zugabe von 0,3 ml einer 0,02 N NaOH	
Bromide Iodide	Keine vorübergehende oder permanente violette oder orange Färbung	Keine vorübergehende oder permanente violette oder orange Färbung	
Arsen	-	-	≤ 3 mg/kg
Blei	-	≤ 2 mg/kg	≤ 5 mg/kg
Quecksilber	-	-	≤ 1 mg/kg
Cadmium	-	-	≤ 1 mg/kg
Schwermetalle	≤ 5 mg/kg	-	≤ 10mg/kg
Natrium	Eine 1 in 20 Lösung zeigt am Platindraht in der nicht leuchtenden Flamme keine ausgeprägte gelbe Färbung (≤0,5 % in Mischungen)	Keine intensive Gelbfärbung in der nicht leuchtenden Flamme	Keine intensive Gelbfärbung in der nicht leuchtenden Flamme
Trocknungsverlust	≤ 1,0%	≤ 1,0%	≤ 1,0%

**Anhang C: Ergebnisse**

Anhang C.1: Einzelmesswerte für die maximalen Auflösung in Punkt 5.1.1.3 (Seite 62)

**Tabelle 37: Messdaten der maximalen Auflösung für die Standarddefinierung - Versuchsreihe 1**

Produkt	Charge	WPC 35	Charge	WPC 60	
<b>Dichte (g/cm<sup>3</sup>)</b>	35.255-1	1,0340	287-1/2-6	1,0283	
		1,0340		1,0285	
		1,0340		1,0286	
	35.255-2	1,0330	287-1/2-7	1,0285	
		1,0333		1,0278	
	38-2-5	1,0333	291-1-2-7	1,0279	
		1,0335		1,0277	
		1,0333		1,0278	
	33-2-5	1,0340	37-2-11	1,0282	
		1,0338		1,0282	
	339-2-5	1,0335		1,0284	
		1,0335		1,0284	
	341-1-1	1,0323		322/324-1-2-11	1,0283
		1,0324			1,0283
		1,0324	1,0284		
	341-1-2	1,0333	257-2-11	1,0285	
		1,0329		1,0282	
		1,0329		1,0282	
Mittelwert		1,0333		1,0282	
Standardabweichung		0,0005		0,0003	

**Tabelle 38: maximale Auflösung der Pulver der Versuchsreihe 1 (VÄ der Ionenkonzentration) (bei 24°C)**

Produkt	WPC 35 Standard 1	WPC 35 + MgCl <sub>2</sub>	WPC 35 + KCl	WPC 60 Standard 12	WPC 60 + MgCl <sub>2</sub>	WPC 60 + KCl
Versuchsnr.	1.1.0	1.1.1	1.1.2	1.2.0	1.2.1	1.2.2
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,0330	1,0335	1,0341	1,0285	1,0281	1,0284
	1,0336	1,0337	1,0338	1,0280	1,0283	1,0287
	1,0335	1,0334	1,0337	1,0283	1,0280	1,0283
Mittelwert	<b>1,0333</b>	1,0335	1,0339	<b>1,0282</b>	1,0282	1,0284
Standardabweichung	<b>0,0002</b>	0,0002	0,0002	<b>0,0002</b>	0,0002	0,0002

<sup>1</sup> Standard WPC 35 und WPC 60 besteht hier aus 3 zufällig gewählten Stichproben von Pulverproduktionen aus dem Unternehmen.

**Tabelle 39: 100 %ige Auflösung der WPC 35 der Versuchsreihe 2 (Veränderung des pH-Wertes) (bei 24°C)**

<b>Produkt</b>	<b>WPC 35</b>	<b>WPC 35 + NaOH pH=7,0</b>	<b>WPC 35 + NaOH pH=7,5</b>	<b>WPC 35 + KOH pH=7,0</b>	<b>WPC 35 + KOH pH=7,5</b>
Versuchsnr.	2.1.0	2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.1.4
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,0323	1,0325	1,0328	1,0329	1,033
	1,0324	1,0321	1,0328	1,0329	1,0325
	1,0324	1,0329	1,0330	1,0330	1,0327
<b>Mittelwert</b>	<b>1,0324</b>	<b>1,0325</b>	<b>1,0329</b>	<b>1,0329</b>	<b>1,0327</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0001</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,0002</b>

**Tabelle 40: 100 %ige Auflösung der WPC 60 der Versuchsreihe 2 (Veränderung des pH-Wertes) (bei 24°C)**

<b>Produkt</b>	<b>WPC 60</b>	<b>WPC 60 + NaOH pH=7,0</b>	<b>WPC 60 + NaOH pH=7,5</b>	<b>WPC 60 + KOH pH=7,0</b>	<b>WPC 60 + KOH pH=7,5</b>
Versuchsnr.	2.2.0	2.2.1	2.2.2	2.2.3	2.2.4
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,0274	1,0273	1,0276	1,0277	1,0281
	1,0274	1,0272	1,0276	1,0277	1,0281
	1,0273	1,0273	1,0276	1,0275	1,0274
<b>Mittelwert</b>	<b>1,0274</b>	<b>1,0273</b>	<b>1,0276</b>	<b>1,0276</b>	<b>1,0279</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>0,000047</b>	<b>0,000047</b>	<b>0,000000</b>	<b>0,000094</b>	<b>0,00033</b>

C.2: Einzelmessdaten für die Löslichkeitskurve (Seite 80)

**Tabelle 41: Messdaten der Löslichkeitskurve**

<b>Zeit (s)</b>	<b>WPC 35</b>	<b>100%-ige Auflösung = 1,0336 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>WPC 60</b>	<b>100%-ige Auflösung = 1,0285 g/cm<sup>3</sup></b>
	<b>Dichte (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Löslichkeit (%)</b>	<b>Dichte (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Löslichkeit (%)</b>
0	0	0	0	0
3	1,0246	75,07	1,0153	57,69
5	1,0253	77,13	1,0168	62,50
7	1,0269	81,40	1,0176	64,90
10	1,0287	86,50	1,0211	76,12
12	1,0283	85,40	1,0218	78,37
15	1,0302	90,50	1,0218	78,53

**Daten-CD:**

Einzelmessergebnisse

## **Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

---

Ort, Datum

---

Nicole Schütt