

Verfahrenstechnische Aspekte der Produktgestaltung am Beispiel ausgewählter Lebensmittelverarbeitungsprozesse

schriftliche Habilitationsleistung zur Erlangung der Lehrbefugnis für das Fach
Lebensmittelverfahrenstechnik
der KIT Fakultät für Chemieingenieurwesen am
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

von

Dr. rer. nat. Volker Gaukel

Heidelberg, 2019

Vorwort

Die in dieser schriftlichen Habilitationsleistung zusammengefassten Arbeiten sind in den Jahren 2010 bis 2019 während meiner Forschungstätigkeit am Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik, Teilinstitut Lebensmittelverfahrenstechnik entstanden. Neben meinen Tätigkeiten in der Lehre und den geschäftsführenden Tätigkeiten eines akademischen Rates, hatte ich in dieser Zeit die Möglichkeit für meine Forschungstätigkeiten eine eigene Arbeitsgruppe aufzubauen und zu erweitern. Hier habe ich zunächst den Forschungsbereich zur Erwärmung und Trocknung von Lebensmitteln mittels Mikrowellen übernommen. Diesen habe ich kontinuierlich weiterentwickelt und mit Hilfe der Finanzierung aus zahlreichen Drittmittelprojekten, die schwerpunktmäßig der industriellen Gemeinschaftsforschung und der Mittelstandsförderung des AiF zuzuschreiben sind, weiter ausgebaut. Die Ziele der Forschungen habe ich dabei auf die Produktgestaltung in der Trocknung stückiger Rohmaterialien neu ausgerichtet. Dazu war der Ausbau von Anlagen- und Messtechnik notwendig, deren zentrales Element der modulare Trocknungsprozessor bildete. Mit dieser Anlage konnten die wesentlichen Ergebnisse produziert werden, die zu den Fortschritten zur Produktgestaltung in diesem Bereich geführt haben.

Zeitgleich habe ich am Institut zwei neue Forschungsbereiche etabliert. Einen Forschungsbereich zur Trocknung flüssiger Produkte mittels Sprühtrocknung. Hier haben wir zunächst im Rahmen einer DFG/SPP Förderung einen Zerstäuberprüfstand mit Laserbeugungsmesstechnik für Tropfengrößen aufgebaut an dem zahlreiche grundlegende Untersuchungen zur Spray- und Zerstäubercharakterisierung durchgeführt werden konnten. Im Rahmen von Projekten zur Mittelstandsförderung des AiF konnten wir außerdem einen Technikumssprühturm aufbauen mit dem wir die Zerstäuber auch zur Anwendung führen können. Hier haben wir vor allem Forschungen in der industriellen Gemeinschaftsforschung im Bereich der Versprühung und Trocknung von milchähnlichen Produkten durchgeführt. Nach Entwicklung und Einsatz weiteren Messtechniken rund um die Zerstäubung können wir heute einen großen Teil der Produktgestaltung für sprühgetrocknete Pulver abdecken.

Ein weiterer Forschungsbereich, den ich thematisch aus den Arbeiten zu meiner Dissertation weitergeführt habe, ist der der Gestaltung gefrorener Produkte. Diesen Forschungsbereich habe ich am Institut völlig neu aufgebaut. Auch hier konnte ich mit den Jahren zahlreiche zentrale Forschungsapparaturen beschaffen, teilweise mit wesentlicher Unterstützung aus internationalen Kooperationsprojekten. Mit der Forschung zur Strukturierung von Eiskristallen besetzten wir hier thematisch zwar eher ein Nischenthema, das allerdings aus Sicht der Grundlagenforschung nicht minder interessant ist und dessen Ergebnisse in vielen, auch lebensmittelfremden, Bereichen Anwendungen finden können.

Alle diese Forschungsarbeiten in den verschiedenen Bereichen und mit teilweise sehr unterschiedlichen inhaltlichen Schwerpunkten waren nur in einem Umfeld möglich, das mir den dazu notwendigen gestalterischen Freiraum geboten hat. Dafür möchte ich mich bei allen, die dazu beigetragen haben bedanken. Dies sind alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der LVT aber insbesondere meine Institutsleiterin Heike P. Karbstein. Auch mein privates Umfeld und besonders meine Familie musste dafür so manche Stunde auf mich verzichten. Natürlich konnten die vielfältigen Themen nur im Team so zielführend und ausführlich bearbeitet werden. So ist es den zahlreichen Doktorandinnen und Doktoranden, Studierenden und auch den technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern zu verdanken, dass wir gemeinsam so viele Ergebnisse und neue Erkenntnisse erarbeiten konnten. Aufgrund dieser tollen Zusammenarbeit, kann ich diese schriftliche Habilitationsleistung heute so vorlegen. Auch die gemeinsamen Forschungsarbeiten mit

den Kolleginnen und Kollegen aus den zahlreichen nationalen wie internationalen Forschungsprojekten und auch innerhalb des KIT haben wichtige Beiträge dazu geleistet.

Meine schriftliche Habilitationsleistung basiert daher auf 42 Veröffentlichungen aus den Jahren 2011 bis 2019. Die Arbeit beginnt mit einer generellen und allgemein gehaltenen Einführung in das Thema der Produktgestaltung und gliedert sich dann in die drei Themenbereiche: *Gestaltung gefrorener Lebensmittel*, die *Gestaltung stückiger getrockneter Lebensmittel* und die *Gestaltung sprühgetrockneter Produkte*. Die wissenschaftlichen Inhalte und Problemstellungen sind in den Veröffentlichungen im Detail beschrieben. Dennoch habe ich in der vorliegenden Arbeit jeden Themenbereich kurz eingeführt, wesentliche Ergebnisse nochmals aufgegriffen, erklärt, in den thematischen Rahmen der Produktgestaltung eingeordnet und schließlich zusammengefasst. So entsteht für den Leser die Möglichkeit, die drei Themen anhand des hier vorliegenden Textes zu verfolgen, ohne alle Details in den doch zahlreichen Veröffentlichungen nachzulesen.

Volker Gaukel

Heidelberg, Oktober 2019

Für meine Familie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Produktgestaltung	1
2	Gestaltung gefrorener Lebensmittel (G)	7
2.1	Einführung und Problemstellung	7
2.2	Eisrekristallisationstheorie	7
2.2.1	Einflussfaktoren auf Rekristallisationsprozesse	10
2.2.2	Hydrokolloide in Rekristallisationsprozessen	11
2.2.3	Antigefrierproteine (AFP) in Rekristallisationsprozessen	12
2.3	Eigene Forschungsarbeiten	14
2.3.1	Einführung und Überblick	14
2.3.2	Anwendung von κ -Carrageen zur Rekristallisationshemmung	15
2.3.2.1	<i>Arbeitshypothese: Oberflächenbindung von κ-Carrageen</i>	15
2.3.2.2	<i>Einfluss von Kationen und Anionen auf die RI-Aktivität von κ-Carrageen</i>	16
2.3.2.3	<i>Einfluss der Gelbildung auf die RI-Aktivität von κ-Carrageen</i>	16
2.3.2.4	<i>Einfluss der Molekülgröße auf die RI-Aktivität von κ-Carrageen</i>	18
2.3.2.5	<i>Einfluss einer Oberflächenbindung auf die Eiskristallform</i>	20
2.3.3	Anwendung von Antigefrierproteinen zur Rekristallisationshemmung	21
2.3.3.1	<i>Synergistische Effekte</i>	21
2.3.3.2	<i>Prozessstabilität</i>	23
2.3.3.3	<i>Alternative Herstellungsmethoden</i>	23
2.4	Zusammenfassung und Ausblick hinsichtlich der Produktgestaltung gefrorener Lebensmittel	24
3	Gestaltung stückiger, getrockneter Lebensmittel (T)	27
3.1	Einführung und Problemstellung	27
3.2	Mechanistische Einteilung industrieller Trocknungsprozesse	27
3.3	Trocknungsverlauf einer herkömmlichen Heißlufttrocknung (HT)	28
3.4	Besonderheiten bei der Anwendung von Mikrowellen zur Energiezufuhr	30
3.4.1	Theoretische Grundlagen	30
3.4.2	Spezifische Auswirkungen der Nutzung von MW in Trocknungsprozessen	31
3.4.2.1	<i>Erwärmung und selektive Trocknung</i>	31
3.4.2.2	<i>Die Produktstruktur beeinflussende Effekte</i>	32
3.5	Berechnung des Trocknungsverlaufs	33
3.5.1	Prozessmodellierung	33
3.5.2	Produktmodellierung	33
3.5.3	Neuronale Netze	34
3.5.4	Validierungsmethoden	34
3.6	Bekannte PEF ausgewählter Trocknungsverfahren	35
3.6.1	Heißlufttrocknung	35
3.6.2	(Mikrowellen-) Vakuumtrocknung	35
3.6.3	Gefriertrocknung	35
3.7	Eigene Forschungsarbeiten	36
3.7.1	Einführung und Überblick	36
3.7.2	Modularer Trocknungsprozessor	37
3.7.3	Produktgestaltung durch Expansion von Stärkeextrudaten im Trocknungsprozess	38
3.7.3.1	<i>Einflussfaktoren auf die Trocknungsrate</i>	39
3.7.3.2	<i>Einflussfaktoren auf die Mikrostruktur</i>	40

3.7.3.3	<i>Einflussfaktoren auf die Makrostruktur</i>	41
3.7.3.4	<i>Upscaling des Verfahrenskonzepts</i>	42
3.7.4	Produktgestaltung zellulärer Pflanzenstücke im Trocknungsprozess	43
3.7.4.1	<i>Einzel Trocknungsverfahren am Beispiel von Karottenstücken</i>	44
3.7.4.2	<i>Kombination von Trocknungsverfahren am Beispiel von Karottenstücken</i>	44
3.7.4.3	<i>Untersuchung ausgewählter Strukturausbildungen in Kombinationsprozessen</i>	48
3.7.4.4	<i>Übertragung der Erkenntnisse der PSF für Karotten auf andere Produkte</i>	51
3.7.5	Weiterführende Forschungsarbeiten	53
3.7.5.1	<i>Potential von luftübertragenem Ultraschall (US) auf die Trocknungsbeschleunigung eines homogenen Modellmaterials [T27]</i>	53
3.7.5.2	<i>Potential von gepulsten elektrischen Feldern für die Trocknungsbeschleunigung von zellulären Produkten in MW- Trocknungsprozessen [T40]</i>	53
3.7.5.3	<i>Einfluss von Porosität, Wassergehalt und Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften von Traubentrester [T19]</i>	54
3.8	Zusammenfassung und Ausblick hinsichtlich der Produktgestaltung stückiger Produkte	54
4	Gestaltung sprühgetrockneter Produkte (S)	59
4.1	Einführung und Problemstellung	59
4.2	Überblick zu den eigenen Forschungsarbeiten	60
4.3	Entwicklung und Anwendung von Zerstäubungsdüsen	61
4.3.1	Zerstäuberbauarten	61
4.3.2	Untersuchungen zur PSF des „Effervescent Atomizers“ (EA)	63
4.3.3	Entwicklung des ACLR-Zerstäubers und Aufstellung der PSF	66
4.3.3.1	<i>Grundprinzip des ACLR-Zerstäubers</i>	66
4.3.3.2	<i>Aufstellung der PSF für den ACLR-Zerstäuber</i>	67
4.3.4	Energieverbrauch der Zerstäubung und des Trocknungsprozesses	70
4.3.4.1	<i>Zerstäubung</i>	70
4.3.4.2	<i>Trocknung</i>	71
4.3.5	Messverfahren mit Korrektur des „beam steering“	73
4.4	PSF bei der Zerstäubung von Emulsionen	74
4.4.1	Problemstellung und Stand des Wissens	74
4.4.2	Grundlagen des Öltropfenaufbruchs unter mechanischer Belastung	75
4.4.3	Eigene Forschungsarbeiten	77
4.5	Produktgestaltung in Sprühtrocknungsanwendungen	78
4.6	Zusammenfassung und Ausblick hinsichtlich der Gestaltung sprühgetrockneter Produkte	79
4.6.1	Effervescent Atomization (EA)	79
4.6.2	ACLR-Zerstäuber	80
4.6.3	Energiebedarf von Zerstäubung und Trocknung	80
4.6.4	„Beam-steering“-Korrektur	81
4.6.5	Zerstäubung und Trocknung von Emulsionen	81
4.6.6	Zukünftige Forschungsarbeiten	82
5	Schlussbemerkung	83
6	Abkürzungen, Tabellen und Abbildungen	85
6.1	Abkürzungen und Formelzeichen	85
6.2	Abbildungsverzeichnis	87

6.3	Tabellenverzeichnis	89
7	Literaturverzeichnis	91
8	Verzeichnis der eigenen Veröffentlichungen.....	101
8.1	Thema: Gestaltung gefrorener Lebensmittel (G)	101
8.2	Thema: Gestaltung stückiger, getrockneter Lebensmittel (T)	101
8.3	Thema: Gestaltung sprühgetrockneter Produkte (S)	102
8.4	Gesamtliste der Veröffentlichungen (Stand Oktober 2019)	104

Verfahrenstechnische Aspekte der Produktgestaltung am Beispiel ausgewählter Lebensmittelverarbeitungsprozesse

von Volker Gaukel

1 Einführung in die Produktgestaltung

Bei jedem ökonomischen Produktionsprozess innerhalb eines Betriebes entstehen als final anzusehende Produkte, bei denen die Möglichkeit einer Gestaltung vorliegt. Der Begriff des Betriebes ist grundsätzlich weit gefasst (Staatsbetrieb, Verwaltungsbetrieb, Finanzbetrieb, private Herstellung) (Chmielewicz, 1968, pp. 13–20), soll hier aber auf den industriellen Produktionsbetrieb beschränkt werden. Die Produkte können daher alles sein, was in einer industriellen oder zumindest einer seriellen Produktion immer gleichartig hergestellt wird. Neben Konsumgütern sind dies auch Investitionsgüter, wie industrielle Verarbeitungsmaschinen, oder ähnliches. Produktbeispiele sind demnach einfache Alltagsgegenstände, wie ein Messer, ein Stuhl oder eine Lampe aber auch komplexere Produkte wie eine Kaffeemaschine oder ein Kraftfahrzeug. Ebenso natürlich Verbrauchsgüter, wie Waschmittel, Farbanstriche und viele verarbeitete Lebensmittel.

Unter Gestaltung ist das gezielte Einstellen von bestimmten Eigenschaften des hergestellten Produktes zu verstehen. Es handelt sich beim Gestaltungsschritt also nicht um einen zufälligen oder künstlerischen, nicht wiederholbaren Prozess, sondern um eine Zieleigenschaft, die durch festgelegte Prozesse immer wieder erzeugt wird. Die gewünschten Produkteigenschaften resultieren meist aus Anforderungen des Marktes (Krekel and Polke, 1992), sei es aufgrund von Konkurrenzsituationen, ökonomischen oder ökologischen Veränderungen oder natürlich Verbraucherwünschen. Das breite Produktfeld bedingt auch, dass die Ziele der Produktgestaltung sehr vielfältig sind. Diese reichen vom reinen funktionellen Bereich über Benutzerfreundlichkeit, Produktaussehen, Verpackung, Haptik, Geruch bis zu sensorischen und geschmacklichen Aspekten bei Lebensmitteln. Eine wichtige Rolle spielen auch Aspekte wie Produktimage, Nachhaltigkeit des Gesamtprozesses, Recyclebarkeit und Umweltbelastungen, um nur ein paar Beispiele zu nennen. Die Eigenschaften unterscheiden sich damit grundsätzlich in direkt messbare (z. B. Härte), indirekt messbare (z. B. Umweltbelastungen) und subjektive (z. B. Geschmack) Eigenschaften.

Bei aller Vielfältigkeit, ist es das Ziel der industriellen Produktgestaltung einen Herstellungsprozess zu definieren, der zu einem Produkt mit den gewünschten und immer gleichen Eigenschaften führt. Die industrielle Produktgestaltung ist damit auch ein wesentliches Mittel der Qualitätssicherung von Produkten (Krekel and Polke, 1992). Um dieses Ziel zu erreichen, muss ein nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen Herstellungsprozess und Produkteigenschaft vorliegen. Die Beschreibung dieses Zusammenhangs soll im Weiteren als Prozess-Eigenschaftsfunktion (PEF) bezeichnet werden. Je komplexer die Produkte sind, desto eher ist eine Aufteilung der Produktgestaltung in verschiedene Teilaspekte sinnvoll und notwendig (Polke, 1990). Man denke z. B. an die Herstellung eines Kraftfahrzeugs mit allen möglich Teilaspekten Motor, Getriebe, Armaturenbrett, Form u. s. w. Nach einem in der Verfahrenstechnik üblichen Ansatz werden die Zielprodukteigenschaften zunächst mit einer sogenannten Eigenschaftsfunktion beschrieben (Rumpf, 1967). Diese stellt den Zusammenhang zwischen dem strukturellen Aufbau des Produktes und der Zieleigenschaft dar. In der internationalen Literatur wurde daher der exaktere Begriff der „structure-property function“ geprägt. Im Deutschen kann dies als Struktur-Eigenschaftsfunktion (SEF) bezeichnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei dem

Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaft nicht zwingend um eine mathematisch exakt beschreibbare Funktion handeln muss. Vielmehr sind jegliche auch qualitativ beschreibbaren aber kausalen Zusammenhänge gemeint. Daher wird insbesondere in Bezug auf Lebensmittel häufig allgemeiner der Begriff „structure-property relationship“ verwendet (Tolstoguzov, 1996; Aguilera and Lillford, 2008).

Es gilt also einen Herstellungsprozess auszuwählen und dessen Parameter so zu bestimmen, dass aus den geeignet gewählten (Rumpf, 1967) Rohmaterialien ein Produkt mit dem für die definierten Produkteigenschaften notwendigen strukturellen Aufbau entsteht. Der Zusammenhang zwischen Prozess und Produktstruktur wird als Prozessfunktion (Polke, 1990; Krekel and Polke, 1992; Schuchmann and Schubert, 2003) oder genauer als Prozess-Strukturfunktion (PSF) bezeichnet. Auch hier muss es sich nicht um einen mathematisch beschreibbaren Zusammenhang handeln. Das Zusammenführen von PSF und SEF führt dann zur gesuchten PEF. Natürlich gilt, dass der Herstellungsprozess für jede gewünschte Produkteigenschaft umso gezielter eingestellt werden kann, je genauer PSF und SEF bekannt und beschreibbar sind.

Das wesentliche Element der verfahrenstechnischen Produktgestaltung ist damit die Erforschung der PEF und je nach Komplexität der Zusammenhänge deren Unterfunktionen PSF und SEF. Dieses Vorgehen zeige ich im Folgenden anhand von verschiedenen Themenstellungen, die im Rahmen unserer Forschungen an Trocknungs- und Gefrierprozessen von Lebensmitteln durchgeführt wurden.

In der Lebensmittelverfahrenstechnik spielt die Produktgestaltung eine besondere Rolle. Lebensmittel sind sehr sinnhafte Produkte, die vom Konsumenten in der Regel über die Sinne Sehen, Riechen, Schmecken und teilweise auch über den Tastsinn wahrgenommen werden (Aguilera, 2006). Neben diesen direkten Sinneswahrnehmungen spielen bei der Kaufentscheidung für ein Lebensmittel auch noch wirtschaftliche, gesundheitliche, ethische und zunehmend ökologische Aspekte eine Rolle. Damit sind für produktgestalterische Ansätze sehr viele Einflussfaktoren und Variationsmöglichkeiten vorhanden. Für sehr viele Lebensmitteleigenschaften, wie z. B. Härte, Knusprigkeit, Stabilität, Rehydrationsvermögen, Farbe, Fließeigenschaften und Haltbarkeit ist die innere Struktur des Produktes ein wichtiger und teilweise der bestimmende Einflussfaktor (Aguilera and Lillford, 2008). Strukturbildende Elemente können dabei auf der mikro-, der meso- und/oder der makro-Skala auftreten (Aguilera, 2006). Dieser Ansatz basiert auf der in den Naturwissenschaften quasi trivialen Annahme, dass die Art der Moleküle und deren Anordnungen und Verbindungen untereinander die Basis für unsere Lebenswelt bilden. Ein tieferes Herunterbrechen als auf die molekulare Ebene ist nach heutigem Wissenstand für die Produktgestaltung nicht notwendig (Peleg, 2002).

Es ist daher auch bei der Produktgestaltung von Lebensmitteln für viele Fälle üblich und sinnvoll, die PEF in PSF und SEF aufzuteilen. Natürlich sind bei Lebensmitteln auch viele Eigenschaften, vor allem aber der Geschmack, von der Lebensmittelzusammensetzung selbst abhängig (z. B. Süße von der Zuckermenge), die bei der Erstellung der Eigenschaftsfunktion berücksichtigt werden muss. Diese Eigenschaften können aber der molekularen Strukturebene zugerechnet werden und sind damit ebenfalls mit einer entsprechenden Unterfunktion beschreibbar.

Abb. 1.1 veranschaulicht die typischerweise für die verfahrenstechnische Produktgestaltung von Lebensmitteln wichtigen Zusammenhänge. Eine ähnliche Darstellung wird von *Karbstein* (Karbstein, 2019) verwendet. Links oben steht zunächst ein Rohmaterial mit einer bestimmten Zusammensetzung. Dieses bringt eine Ausgangsstruktur in verschiedenen Größenskalen mit. So

hat z. B. ein Apfelstück verschiedene Strukturebenen: Angefangen von der äußeren makroskopischen Form (Scheibe, Würfel,...) über die mikroskalige Zellstruktur bis hinunter auf die molekularen Zellbausteine und gelösten Stoffe. Auf der Mesoebene sind Stärkekörner oder auch allgemein kolloidale Systeme (z. B. bei Milch) zu nennen. Das Rohmaterial tritt in Wechselwirkung mit dem verfahrenstechnischen Prozess, der aufgrund von lokal einwirkenden Prozessbedingungen die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Rohmaterials verändert. Die Prozessbedingungen können mechanische (aufgrund von Druckänderungen oder Bewegungen) oder thermische Belastungen sein. Aufgrund der Wechselwirkungen kommt es zu lokalen Reaktionen auf Molekülebene, die schließlich in ihrer Gesamtheit zu einer Veränderung der Materialstrukturen in den verschiedenen Größenordnungen (molekular, mikro, meso, makro) führen. Das neu strukturierte und neu zusammengesetzte Produkt hat nun bestimmte, neue Produkteigenschaften. Hier sind beispielsweise die oben bereits genannten Eigenschaften wie Härte, Knusprigkeit, Stabilität, Rehydrationsvermögen, Farbe, Fließeigenschaften und Haltbarkeit wichtig. Die Erforschung der Zusammenhänge erfolgt dabei zunächst, wie in Abb. 1.1 dargestellt und hier beschrieben, von links nach rechts.

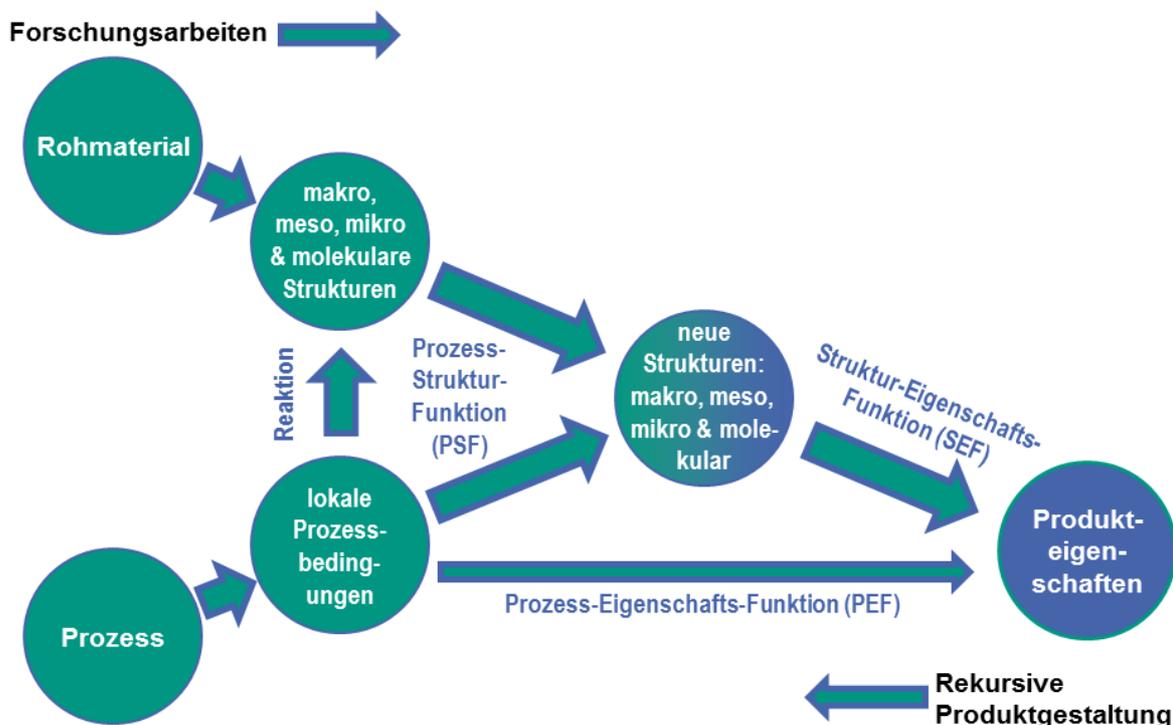


Abb. 1.1: Für die verfahrenstechnische Produktgestaltung von Lebensmitteln wichtige Zusammenhänge.

Für den Produktgestalter ist es das eigentliche Ziel der Funktionsbildung, gewünschte Produkteigenschaften vorgeben zu können und mittels der bekannten funktionalen Zusammenhänge (PSF und SEF) Prozessbedingungen und Produktzusammensetzungen für das Erreichen dieser Eigenschaften vorhersagen zu können. Damit soll ein „rekursives Produktdesign“ ermöglicht (Krekel and Polke, 1992; Schuchmann and Schubert, 2003) und ein Vorgehen nach dem Trail-and-Error-Prinzip möglichst vermieden werden. Man kann dies zur Abgrenzung auch verständnisbasierte Produktgestaltung nennen. Bei Lebensmitteln ist dieses Vorgehen besonders wichtig, da die in die Prozesse eintretenden biologischen Rohstoffe oft Schwankungen unterliegen. Diese können sortenbedingt sein aber auch von der Jahreszeit, den Wachstumsbedingungen (Wetter, Standort), dem Erntezeitpunkt und dem Lageralter der Produkte abhängen. Die Herstellungsprozesse sind daher im Idealfall so gestaltet, dass trotz veränderter Ausgangsstoffe

möglichst immer Produkte mit den gleichen Endprodukteigenschaften entstehen. Bei Kenntnis der PEF ist dies im Rahmen der prozesstechnischen Grenzen möglich. Ein „rekursives Produktdesign“ schließt auch die Möglichkeit ein, dass verschiedene Prozessvarianten zu gleichwertigen Endprodukten führen, was dem Verfahrenstechniker die immer wichtiger werdende Möglichkeit der Prozessauswahl eröffnet. In diesem Sinne gibt es auch die Möglichkeit der Prozessgestaltung (Eble and Wagner, 2007). Diese kann dann z. B. unter Gesichtspunkten wie Wirtschaftlichkeit oder Umweltauswirkungen (z. B. Prozessenergieverbrauch, CO₂-Bilanz, Wasserverbrauch) vorgenommen werden.

Ein entscheidender Aspekt, von dem der Erfolg der Erforschung von PSF und SEF abhängt, ist die Auswahl der richtigen Struktureigenschaften sowie deren Messbarkeit. So ist es weder hilfreich eine für die Produkteigenschaft nicht relevante Produktstruktur zu untersuchen, noch ist es möglich einen Zusammenhang herzustellen, wenn die entscheidende Produktstruktur nicht messbar ist. Für ersteren Fall können Sensibilitätsanalysen (Krekel and Polke, 1992) durchgeführt werden, für den letzteren Fall müssen neue Messtechniken entwickelt werden. In diesem Feld ist die Entwicklung in den letzten Jahren durch die Anwendung von hochauflösenden Mikroskoptechniken, NMR (NuclearMagneticResonance) oder Computertomografischen (μ -CT) Methoden deutlich vorangeschritten (Aguilera, 2006), siehe auch Kapitel 3.5.4. Mit diesen Messmethoden können vornehmlich die fertigen und stabilen Produktstrukturen am Ende des Prozesses, teilweise auch zerstörungsfrei und dreidimensional, untersucht werden. Dies hilft vor allem bei der Erstellung von SEF. In den letzten 15 Jahren stieg daher die Anzahl von Publikationen zu SEF im Lebensmittelsektor rasant an. Allerdings gibt es in vielen Fällen immer noch eine große Lücke bei der Erforschung der PSF. Ein Grund dafür ist, dass die Strukturveränderungen während des Prozesses bislang oft nicht in-situ gemessen werden können. Daher können die genauen Auswirkungen der Prozesseinflüsse auf wichtige Strukturelemente nur indirekt untersucht werden und dementsprechend fehlerbehaftet sein. Eine sehr große Herausforderung ist dabei, neben der Vielfalt der Reaktionspartner, die völlig unterschiedliche Kinetik der ablaufenden Reaktionen (Aguilera, 2006). Diese reichen vom Erreichen sofortiger Gleichgewichtszustände bis zu minuten- und tagelangen Vorgängen mancher Reaktionen auf biochemischer und mikrobiologischer Ebene. Diese können in all ihren Zusammenhängen auch heute, selbst mit weit entwickelter Simulationssoftware und großem Rechenaufwand, nur ansatzweise beschrieben werden. Es ist daher bei allen Untersuchungen und Modellierungsansätzen eine Abwägung zu treffen, bis zu welchem Detailgrad eine Erforschung der Zusammenhänge notwendig bzw. zielführend ist.

Die hier zusammengefassten Forschungsarbeiten untersuchen die funktionalen Zusammenhänge der SEF, PEF und PSF daher in unterschiedlichen Detailstufen im Gestaltungsprozesses für unterschiedliche Produktbeispiele aus dem Lebensmittelbereich. Aufgrund der oben beschriebenen Komplexität der Zusammenhänge, konzentrieren sich die meisten Arbeiten auf einzelne wichtige Teilaspekte des Gestaltungsprozesses. Ein großer Teil der Untersuchungen widmet sich den oben aufgeführten Herausforderungen, wie dem Erstellen von PSF auf Basis von Strukturausbildungen während des Prozesses. Dazu wurden teilweise auch neue Messtechniksysteme entwickelt. Im Einzelnen behandelt werden drei Themenbereiche, die *Gestaltung gefrorener Lebensmittel*, die *Gestaltung stückiger getrockneter Lebensmittel* und die *Gestaltung sprühgetrockneter Produkte*. Die wissenschaftlichen Inhalte und Problemstellungen sind in den jeweiligen Veröffentlichungen im Detail beschrieben. Dennoch ist in den folgenden Kapiteln jeder Themenbereich kurz eingeführt, wesentliche Ergebnisse nochmals aufgegriffen, erklärt, in

den thematischen Rahmen der Produktgestaltung eingeordnet und schließlich zusammengefasst. Die Liste der eigenen Veröffentlichungen befindet sich am Ende des Dokumentes in Kapitel 8. Im Text sind sie in eckigen Klammern mit dem Zusatz des Abkürzungsbuchstabens des jeweiligen Themas und der Veröffentlichungsnummer bezeichnet, z. B. [G41].

2 Gestaltung gefrorener Lebensmittel (G)

2.1 Einführung und Problemstellung

In gefrorenen Lebensmitteln treten definitionsgemäß Eiskristalle auf. Deren Größe und Anzahl hängt zunächst stark von der Einfriergeschwindigkeit und der Lagertemperatur ab. Allerdings verändern sich die im Produktionsprozess eingestellten Eiskristallstrukturen aufgrund von Rekristallisationsprozessen auch während der Lagerung. Die im Endprodukt vorliegenden Eiskristallstrukturen beeinflussen insbesondere in gefrorenen verzehrten Produkten, wie z. B. Eiskrem (Timm, 1985) das Mundgefühl und den Geschmack. Strukturveränderungen während der Lagerung haben aber auch einen Einfluss auf die Haltbarkeit gefrorener Produkte generell. So können sie Einfluss auf das Aussehen und die Textur von gefrorenen Produkten (Pham and Mawson, 1997) haben. Auch kann Rekristallisation während des Auftauens zu einem erhöhten Tropfsaftverlust führen. Für die Gestaltung der Produkteigenschaften gefrorener Lebensmittel ist es daher von wesentlicher Bedeutung Rekristallisationsprozesse bei Produktion und Lagerung steuern zu können. In der Regel ist dabei eine Vermeidung von Rekristallisationsprozessen vorteilhaft.

2.2 Eisrekristallisationstheorie

Unter Rekristallisation sind alle Prozesse zu verstehen, die nach der Kristallbildung zu einer Änderung der Größe, Anzahl, Form und Ausrichtung der Kristalle führen (Hartel, 2001; Cook and Hartel, 2010). Die Ursache der Rekristallisation liegt im Bestreben des Systems, einen Zustand niedrigster Energie und die Gleichheit der chemischen Potentiale zu erreichen (Martino and Zaritzky, 1987). Treibende Kraft für die Rekristallisation sind die Wasserdampfpartialdruckunterschiede zwischen unterschiedlich gekrümmten Phasengrenzflächen. Die Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks an der Phasengrenze vom Krümmungsradius kann auf unterschiedliche Weise beschrieben werden. Die dafür verwendeten Gleichungen werden aufgrund der Historie ihrer Publikationen unterschiedlich benannt. Da sie von den Autoren auch auf unterschiedlichen Wegen hergeleitet wurden, sind sie nicht identisch, jedoch ineinander überführbar. Den Wasserdampfpartialdruck über einem kugelförmigen Wassertropfen p_r beschreibt die Kelvin Gleichung für einen Einzeltropfen, die auch als Ostwald-Freundlich-Gleichung (Helmholtz, 1886) bezeichnet wird, in Abhängigkeit des Tropfenradius r (Thomson (Baron Kelvin), 1871; Powles, 1985):

$$p_r = p_\infty \cdot \exp \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot r} \quad \text{Gl. 2.1}$$

Hierin ist p_∞ der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase die im Gleichgewicht mit einer unendlich ausgedehnten Wasseroberfläche steht, γ ist die Oberflächenspannung zwischen den beteiligten Phasen, V_m ist das Molvolumen der niedergeschlagenen Phase, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Da der Exponent im Allgemeinen viel kleiner als 1 ist, kann die Exponentialfunktion als Taylorreihe entwickelt werden. Es folgt damit in erster Näherung:

$$p_r = p_\infty + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot p_\infty}{R \cdot T \cdot r} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Diese Näherung versagt erst bei sehr kleinen Radien im Größenbereich weniger Nanometer in denen Eiskristalle nicht stabil sind (Fennema, 1973).

Für einen Eiskristall umgeben von wässriger Lösung können statt des Wasserdampfpartialdruckes p auch die Konzentration der Lösungsmittels (hier Wasser) c eingesetzt werden (Wagner, 1961; Hartel, 2001). Es folgt damit:

$$c_r = c_\infty + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot c_\infty}{R \cdot T \cdot r} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Hierin ist c_r die Wasserkonzentration, mit der ein Eiskristall mit dem Radius r im Gleichgewicht steht, c_∞ ist die Gleichgewichtskonzentration für einen Kristall mit unendlich ausgedehnter Oberfläche. Es wird deutlich, dass die Wasserkonzentration mit kleiner werdendem Krümmungsradius zunimmt, also an der Oberfläche von kleinen Kristallen eine höhere Wasserkonzentration herrscht als an der Oberfläche größerer Kristalle. Aufgrund der unterschiedlichen Krümmungsradien im Eiskristallkollektiv, kommt es daher ständig zur Wasserdiffusion von kleineren zu größeren Kristallen. Dies führt dazu, dass kleinere Kristalle schrumpfen und größere wachsen. Dieses Phänomen wird allgemein als *Ostwaldreifung* oder Migration bezeichnet (Wagner, 1961). Für die Wanderung der Moleküle wird dabei angenommen, dass der Fick'sche Diffusionsprozess zwischen den unterschiedlich großen Teilchen geschwindigkeitsbestimmend ist. Dieser beschreibt den Nettostoffstrom J zwischen den Teilchen gemäß:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. 2.4}$$

wobei x die Ortskoordinate darstellt und D den Diffusionskoeffizienten des betrachteten Stoffes. Für die einfache Annahme eines eindimensionalen Wasserstroms aufgrund von Ostwaldreifung zwischen zwei unterschiedlich großen kugelförmigen Eiskristallen ergibt sich daraus:

$$J_{H_2O} = \frac{D_{H_2O}}{s} \cdot (c_{r1} - c_{r2}) \quad \text{Gl. 2.5}$$

und mit Gl. 2.3:

$$J_{H_2O} = \frac{D_{H_2O}}{s} \cdot \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot c_\infty}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Gl. 2.6}$$

Hierin ist s der Abstand zwischen den Eiskristalloberflächen und D_{H_2O} der Diffusionskoeffizient von Wasser in der Lösung. r_1 ist in diesem Beispiel der Radius des kleineren Kristalls, r_2 der des größeren Kristalls.

Der Stoffstrom und damit die Kinetik der Ostwaldreifung hängt demnach stark vom Größenunterschied der Eiskristalle ab, wobei der Gradient von der Größe der kleinen Eiskristalle dominiert wird. Dieser Vorgang ist schematisch auch in Abb. 2.1 unten dargestellt. Auch die Lagertemperatur hat hier einen Einfluss, allerdings ist es nicht so, dass der Stoffstrom mit sinkender Temperatur ansteigt, wie man nach Gl. 2.6 zunächst vermuten könnte. Es ist vielmehr so, dass auch der Diffusionskoeffizient näherungsweise linear von der Temperatur abhängt gemäß (Einstein, 1905):

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta(T) \cdot r^*} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Hierin ist k_B die Boltzmannkonstante, η die Viskosität und r^* der effektive Durchmesser des diffundierenden Moleküls. Damit kürzt sich die Temperatur aus dem Gleichungssystem heraus und übrig bleibt lediglich der Einfluss der mit zunehmender Temperatur abnehmenden Viskosität.

Daher kommt es aufgrund der begrenzten Mobilität der Wassermoleküle zu langsameren Rekrystallisationsraten (Donhowe and Hartel, 1996; Sutton et al., 1996b; Gaukel, 2004) bei niedrigeren Temperaturen.

Allerdings steigt mit sinkender Lagertemperatur auch der Eisgehalt im System. Grundsätzlich beeinflusst der Eisgehalt die Rekrystallisationsgeschwindigkeit auf zwei Wegen. Bei höherem Eisgehalt nimmt der Abstand der Eiskristalle ab, was kürzere Diffusionswege zur Folge hat und damit die Ostwaldreifung beschleunigt (Sutton et al., 1996b; Gaukel, 2004; Budke et al., 2009). Außerdem kommt es vermehrt zur Berührung zwischen Kristallen. An der Kontaktstelle von zwei sich berührenden Kristallen, ergibt sich ein negativer Oberflächenradius. Dies führt zu einem erhöhten Wassertransport an die Kontaktstelle. In Gl. 2.6 wird r_1 negativ. Auf diese Weise wachsen die Kristalle analog einem Sinterprozess zusammen, bis beide Kristalle zu einem koalesziert sind (18). Man bezeichnet dies als *Koaleszenzprozesse*.

Für die Berechnung der Größenentwicklung eines Teilchenkollektivs gibt es zahlreiche entwickelte Ansätze angefangen bei der ersten Darstellung von Lifshitz, Slyozov und Wagner (Lifshitz and Slyozov, 1961; Wagner, 1961) (auch LSW-Theorie) für Ostwaldreifung sowie weiteren Ergänzungen für Konvektion (Kahlweit, 1975), Korngrenzendiffusion (Jain and Hughes, 1978) und Erweiterungen zur Berücksichtigung von Koaleszenzprozessen in Systemen mit einem höheren Dispersphasenanteil (Ham, 1958; Asimov, 1963; Ardell, 1972; Brailsford and Wynblatt, 1979) bis hin zu Simulationen dieser Vorgänge (Smet et al., 1997; Kim, 2007).

Auf Basis der selben physikalischen Prozesse findet bei unregelmäßig geformten Oberflächen Oberflächendiffusion statt, die in der Regel zur Abrundung der Oberfläche führt. Sie werden daher auch als *Abrundungsprozesse* bezeichnet (Fennema, 1973). Ebenso gängig, wenngleich auch etwas unglücklich, ist die Bezeichnung dieser Vorgänge als Massenerhaltungsprozesse, da sich dabei die Masse des betroffenen Kristalls nicht ändert. Die Geschwindigkeit der Abrundungsprozesse hängt von der anfänglichen Eiskristallform ab (Hartel, 1996; Hartel, 2001).

Es werden also drei der Rekrystallisation zu Grunde liegende Vorgänge unterschieden: diffusionskontrollierte Ostwald-Reifung (Migration), Abrundungsprozess (Massenerhaltungsprozess) und Koaleszenzprozess. In gefrorenen Systemen treten alle diese Mechanismen auf.

Ist ein gefrorenes System schwankenden Temperaturen ausgesetzt, so treten zusätzlich noch *Gefrier-Tau-Prozesse* auf (Kahlweit, 1975; Donhowe, 1993). Diese lassen sich am anschaulichsten durch Verwendung der sogenannten Gibbs-Thomson-Gleichung erklären. Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen Teilchenradius und Schmelztemperatur und ist das Pendant zur Kelvingleichung bei Annahme konstanten Umgebungsdrucks (Mitchell et al.):

$$T_r = T_\infty - \frac{2 \cdot \gamma \cdot T_\infty}{\rho_{Eis} \cdot \Delta H_S \cdot r} \quad \text{Gl 2.8}$$

Hierin ist ΔH_S die Schmelzenthalpie ρ_{Eis} die Dichte des Eises. Aus der Gibbs-Thomson Gleichung ergibt sich, dass ein kleinerer Kristall eine niedrigere Schmelztemperatur hat als ein größerer Kristall. Steigt die Temperatur der Lösung durch eine Temperaturschwankung, so schmelzen die Eiskristalle anteilig und das Gesamteisvolumen nimmt ab. Allerdings ist die treibende Kraft für das Schmelzen für kleine Kristalle größer als für große Kristalle. Außerdem schmelzen sehr kleine Kristalle auch komplett. Umgekehrt ist bei sinkender Temperatur die treibende Kraft für das Wachstum für große Kristalle größer als für kleine Kristalle. Die Unterkühlung reicht aber nicht aus, um neue Kristalle zu nukleieren. Als Folge davon wachsen nur die verbleibenden

größeren Eiskristalle wieder, bis das Phasengleichgewicht erreicht ist. Daraus folgt eine Beschleunigung der Rekristallisationsvorgänge durch Temperaturschwankungen (Hartel, 2001; Marshall et al., 2003). Die mittlere Eiskristallgröße nimmt dabei schneller zu, wenn die Amplitude und/oder die Frequenz der Temperaturschwankungen zunimmt (Donhowe and Hartel, 1996; Gaukel and Spieß, 1997).

2.2.1 Einflussfaktoren auf Rekristallisationsprozesse

Basierend auf den oben dargestellten Grundprozessen der Rekristallisation ergeben sich folgende wesentliche Einflussfaktoren auf:

Alle Mechanismen:

- Die absolute Temperatur des Systems ist entscheidend für die Geschwindigkeit aller ablaufenden Veränderungsreaktionen, da sie die Mobilität der beteiligten Moleküle beeinflusst.

Ostwaldreifung:

- Das treibende Gefälle für den Stoffstrom ist umso größer, je größer der Größenunterschied der Eiskristalle ist, wobei es von den kleinen Kristallen dominiert wird.
- Der Stoffstrom sinkt mit abnehmendem Diffusionskoeffizienten.
- Der Stoffstrom sinkt mit zunehmendem Kristallabstand, also mit abnehmendem Eisvolumenanteil.

Koaleszenzprozesse:

- Der Einfluss von Koaleszenzprozessen sinkt mit abnehmendem Eisvolumenanteil

Gefrier-Tau-Prozesse:

- Gefrier-Tau-Prozesse nehmen mit steigenden Temperaturschwankungen zu

Um Rekristallisationsprozesse im Hinblick auf die Qualitätserhaltung von Produkten möglichst zu unterbinden, gilt es demnach folgende Bedingungen zu erfüllen:

- niedrige und konstante Lagertemperatur (prozessbedingt)
- niedriger Diffusionskoeffizient in der Restlösung (matrix- und prozessbedingt)
- geringer Eisvolumenanteil (matrix- und prozessbedingt)
- im Mittel große Eiskristalle bei enger Eiskristallgrößenverteilung (matrix- und prozessbedingt).

Dabei spielen neben Prozessgrößen, wie der Gefrier- und Lagertemperatur, auch die Inhaltsstoffe der gefrorenen Matrix eine wichtige Rolle. Beispielsweise senkt die Zugabe von Zuckern mit niedrigem Molekulargewicht den Schmelzpunkt und verringert damit den Eisvolumenanteil bei gleicher Lagertemperatur. Darüber hinaus kann die Verwendung verschiedener Süßungsmittel zu unterschiedlichen Wasserdiffusionskoeffizienten führen (Martin et al., 1999; Hagiwara et al., 2006) was die Rekristallisationsrate beeinflussen kann, wenn die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus ist. Auch die Zugabe von Hydrokolloiden kann zu einer Reduktion der Eisrekristallisation führen. Der hier zugrundeliegende Mechanismus wird allerdings intensiv diskutiert und daher im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

2.2.2 Hydrokolloide in Rekristallisationsprozessen

Hydrokolloide beeinflussen die Qualität von Speiseeis auf verschiedene Weise und werden auch eingesetzt, um das Wasserbindungsvermögen von Speiseeisbestandteilen, Gefrierzeiten, die Eiskristallbildung und rheologische Eigenschaften zu modifizieren (Adapa et al., 2000). Der Einfluss von Hydrokolloiden auf die Eiskristallisation ist von mehreren Autoren untersucht worden und wird kontrovers diskutiert. Viele Studien zeigen, dass diese Inhaltsstoffe die Geschwindigkeit des Eiskristallwachstums während der Rekristallisation begrenzen (Sutton et al., 1996a; Sutton et al., 1996b; Miller-Livney and Hartel, 1997; Sutton et al., 1997; Sutton and Wilcox, 1998; Flores and Goff, 1999; Regand and Goff, 2003). Aber Untersuchungen anderer Autoren ergaben keinen oder nur einen geringen Einfluss von Hydrokolloiden auf die Rekristallisation (Harper and Shoemaker, 1983; Buyong and Fennema, 1988). Für den Mechanismus der Rekristallisationsinhibierung (RI) gab es zunächst die Hypothese, dass eine Zunahme der Viskosität der ungefrorenen Phase der Grund für die rekristallisationsinhibierende Aktivität (RI-Aktivität) von Hydrokolloiden ist. Viele Forschungsgruppen analysierten daher den Zusammenhang zwischen einer durch Hydrokolloide erzeugten erhöhten makroskopisch gemessenen Viskosität des Systems (auch Makroviskosität) und der RI. Bislang wurde jedoch keine klare Korrelation zwischen der Makroviskosität und Rekristallisation beobachtet (Harper and Shoemaker, 1983; Budiaman and Fennema, 1987; Min, 1994; Hagiwara and Hartel, 1996; Miller-Livney and Hartel, 1997; Bahramparvar and Mazaheri Tehrani, 2011). Ein häufiger Kritikpunkt an diesen Untersuchungen war, dass die Viskositätsmessungen nicht bei den Temperatur- und Konzentrationsbedingungen durchgeführt wurden, die auch im gefrorenen System während der Lagerung herrschen. Vielmehr wurde die Makroviskosität typischerweise bei Raumtemperatur oder zumindest bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt gemessen. Auch wurde eine Erhöhung der Hydrokolloidkonzentration durch die Eisbildung nicht berücksichtigt.

Wir haben daher in eigenen Untersuchungen [G25] Viskositätsmessungen von Hydrokolloidlösungen bei typischen Rekristallisationsbedingungen von -8 °C und bei Hydrokolloidkonzentrationen, die der Restlösungskonzentration entsprechen, durchgeführt. Diese Untersuchungen ergaben, dass die Makroviskosität in einer Natriumalginatlösung um den Faktor 100 höher ist, als in einer Saccharoselösung bei etwa vergleichbarer RI in beiden Systemen. Ebenso war die RI einer Lösung von κ -Carrageen deutlich ausgeprägter als in einer Natriumalginatlösung mit etwa 50 mal höherer Viskosität. Wir konnten damit zeigen, dass die Viskositätssteigerung nicht der RI Mechanismus sein kann.

Verschiedene Autoren schlugen alternativ vor, dass die RI-Aktivität bestimmter Hydrokolloide von einer Abnahme der Mobilität von Wassermolekülen aufgrund von Wasserbindung oder sterischer Behinderung herrührt (Caldwell et al., 1992; Miller-Livney and Hartel, 1997; Regand and Goff, 2002, 2003). *Miller-Livney und Hartel* (Miller-Livney and Hartel, 1997) schlugen dazu den Begriff der Mikroviskosität vor und definierten diesen als die molekulare Mobilität von Wasser. *Hagiwara et al.* (Hagiwara et al., 2006) stellten zwar eine direkte Beziehung zwischen der Rekristallisationsrate und dem Wasserdiffusionskoeffizienten in reinen Zuckerlösungen fest, allerdings verwendeten sie keine Hydrokolloide. *Sutton et al.* (Sutton et al., 1996a) zeigten auf, dass Johannisbrotkernmehl in gefrorenen Fruktoselösungen eine RI-Aktivität aufweist. Allerdings konnten *Martin et al.* (Martin et al., 1999) mittels Protonen-NMR zeigen, dass die Zugabe des Hydrokolloids Johannisbrotkernmehl zu Fruktoselösungen den gemessenen Diffusionskoeffizienten von Wasser nicht beeinflusst.

Auch in eigenen Untersuchungen (Gaukel, 2004) konnte ich aufzeigen, dass sich die mittels PFG-NMR ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser in Saccharoselösungen mit Natriumalginate und in Saccharoselösungen mit κ -Carrageen kaum unterscheiden, obwohl sich die RI-Aktivität in beiden Lösungen stark unterscheidet. Auch konnte ich hier bereits darlegen, dass ein auf Basis des Ostwaldreifungsprozesses berechneter Diffusionskoeffizient um etwa eine Größenordnung kleiner sein müsste, als die gemessenen Diffusionskoeffizienten in κ -Carrageenlösungen. Daher muss es neben einer Abnahme der Wassermobilität noch andere RI-Mechanismen von Hydrokolloiden geben.

Untersuchungen über den Einfluss der Gelierung auf die Wachstumsraten von Eiskristallen zeigten, dass die Bildung eines Hydrokolloidgels die Wachstumsrate von Eiskristallen reduzieren und die Morphologie der wachsenden Eiskristalle beeinflussen kann (Muhr and Blanshard, 1986; Blond, 1988). Allerdings handelt es sich hier nicht um Untersuchungen der Rekristallisationsrate sondern der bloßen Eiskristallwachstumsgeschwindigkeit an einzelnen Eiskristallen. Dennoch wird auch die Gelierung immer wieder als einer der möglichen RI-Mechanismen von Hydrokolloiden diskutiert, auch wenn es bisher wenig Forschung über den Einfluss der Hydrokolloidge-
lierung auf die Eisrekristallisation gibt, insbesondere bei konstanter Temperatur. Flores et al. (Flores and Goff, 1999) zeigten, dass während der Lagerung unter Temperaturschwankungen das gelierende Hydrokolloid Johannisbrotkernmehl eine stärkere RI-Aktivität aufweist als das nicht gelierende Hydrokolloid Guarkernmehl. Die Autoren nahmen an, dass bei Temperaturschwankungen das Schmelzen und Wachsen des Eises innerhalb der Poren des Gelnetzes bevorzugt wird im Gegensatz zur Wasserdiffusion zu größeren Kristallen. Dies hätte zur Folge, dass die ursprüngliche Größenverteilung der Eiskristalle erhalten bleibt, solange die kleinen Kristalle nicht vollständig schmelzen. Regand und Goff (Regand and Goff, 2003) zeigten jedoch auch, dass nicht gelierende Hydrokolloide (z. B. Xanthan) die Rekristallisation bei schwankenden Temperaturen wirksamer verzögern als gelierende Hydrokolloide (z. B. Johannisbrotkernmehl). Daher kann die Fähigkeit ein Gel zu bilden ebenfalls nicht der einzige Grund für die RI-Aktivität von Hydrokolloiden sein.

Eine weitere Hypothese ist, dass Hydrokolloide den Einbau von Wassermolekülen in das Eiskristallgitter verzögern, indem sie die Grenzfläche Eiskristall/Flüssigkeit modifizieren. Die Anwesenheit eines Hydrokolloids an der Eiskristall-Flüssigkeits-Grenzfläche kann die Geschwindigkeit verändern, mit der Wassermoleküle zur Eiskristalloberfläche hin und von ihr weg diffundieren (Goff et al., 1993; Martin et al., 1999; Regand and Goff, 2003). Einen Schritt weiter gehen Annahmen, die davon ausgehen, dass bestimmte Hydrokolloide an die Eiskristalloberfläche binden und so den Einbau von Wassermolekülen in das Eiskristallgitter verhindern könnten (Sutton et al., 1996a; Sutton et al., 1997; Martin et al., 1999). Dies ist eine Eigenschaft, die auch sogenannte Antifrierproteine (AFP) besitzen. Da dies eine Stoffgruppe mit sehr potenten RI-Eigenschaften ist, wird sie und die möglichen Wirkungsmechanismen im nachfolgenden Abschnitt 2.2.3 diskutiert.

2.2.3 Antifrierproteine (AFP) in Rekristallisationsprozessen

AFP wurden erstmals im Blut von Fischen identifiziert, die in eisbeladenen Meeren leben (Scholander et al., 1953; Scholander et al., 1957; DeVries and Wohlschlag, 1969). Später wurden Proteine mit ähnlicher Funktion auch in bestimmten Insekten, Pflanzen und Mikroorganismen gefunden (Griffith and Ewart, 1995). AFP's haben zwei interessante Eigenschaften: AFP's senken die Temperatur des Eiskristallwachstums, den sogenannten Hysterese-Gefrierpunkt, unter den Schmelzpunkt. Dieser Effekt wird meist als thermale Hysterese (TH) bezeichnet

(Kristiansen and Zachariassen, 2005). Darüber hinaus weisen AFP's in verschiedenen Systemen wie Saccharoselösung (Regand and Goff, 2005; Budke et al., 2009) oder Speiseeis (Regand and Goff, 2006; Crilly et al., 2008) eine hohe RI-Aktivität auf. Hierzu liegen auch eigene Untersuchungen vor (Gaukel and Spiess, 2004) und [G25] in denen zusätzlich festgestellt wurde, dass es im Zusammenwirken von AFP'en untereinander und Hydrokolloiden eine deutlich ausgeprägte synergistische RI-Wirkung gibt (siehe Kapitel 2.3.3.1).

Mittlerweile besteht weitgehender Konsens darüber, dass der RI-Mechanismus auf der Bindung der AFP an die Oberfläche verschiedener Ebenen des Eiskristallgitters beruht, wobei unterschiedliche AFPs eine Bindungspräferenz für verschiedene Eiskristallebenen zeigen (Barrett, 2001). Der Mechanismus, wie diese Oberflächenbindung genau zur RI oder sogar zu einer vollständigen Verhinderung der Rekristallisation führt, ist jedoch noch nicht in allen Details verstanden (Venketesh and Dayananda, 2008; überarbeitet in Gibson, 2010). Die verbreitetste und gängigste Theorie basiert auf dem sogenannten Kelvineffekt (Raymond and DeVries, 1977), in der Literatur auch als Gibbs-Thomson-Effekt bezeichnet (siehe auch Kapitel 2.2). Binden einzelne Fremdmoleküle (wie AFP) irreversibel an die Eiskristalloberfläche, können sich weitere Wassermoleküle nur noch dazwischen an den Eiskristall anlagern (siehe Detailzeichnung in Abb. 2.1). Dies führt zu einer Mikrostruktur an der Oberfläche, die im weitesten Sinn an eine invertierte Golfballoberfläche erinnert. Die lokal erhöhte Eiskristallkrümmung führt aufgrund des Kelvin/Gibbs-Thomson-Effekts (siehe Gl 2.8) einerseits zu einer Art Gefrierpunktserniedrigung. Diese ist verantwortlich für die oben erwähnte TH. Andererseits ergibt sich für alle Eiskristalle im Kollektiv die gleiche lokale Oberflächenkrümmung. Damit entfällt das Konzentrationsgefälle zwischen unterschiedlich großen Kristallen (Gl. 2.6) und die Ostwalreifung kommt zum Erliegen. Abb. 2.1 (oben) veranschaulicht den letzteren Effekt. Darüber hinaus wird das System unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen, die unterhalb der thermalen Hysterese liegen.

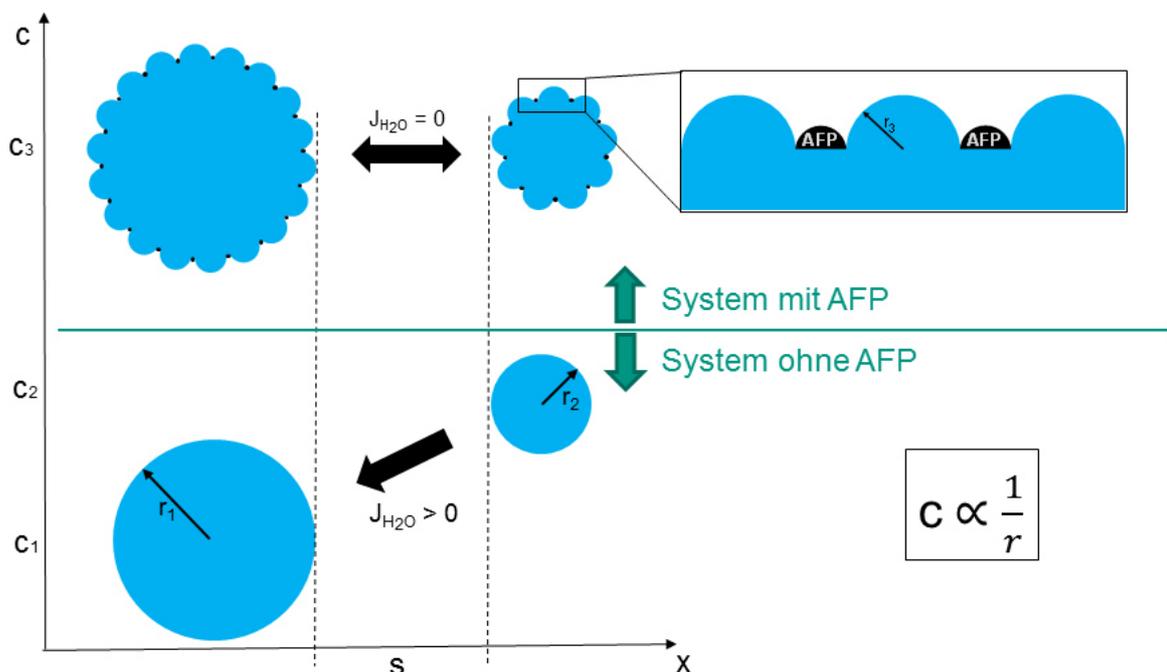


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Wasserdiffusion zwischen Eiskristallen mit unterschiedlichen Krümmungsradien. Unten: System ohne AFP, oben: System mit AFP

2.3 Eigene Forschungsarbeiten

2.3.1 Einführung und Überblick

Kern der in diesem Themenbereich durchgeführten Forschungsarbeiten ist die gezielte Strukturierung von Eiskristallen und deren Strukturerthalt während der Lagerung in gefrorenen Produkten mittels Zusatzstoffen. Die meisten Untersuchungen sind rund um die PSF angesiedelt und in Modellsystemen für Eiskrem durchgeführt. Einen Überblick über die Einordnung der Forschungsarbeiten im Produktgestaltungsprozess gibt Abb. 2.2.

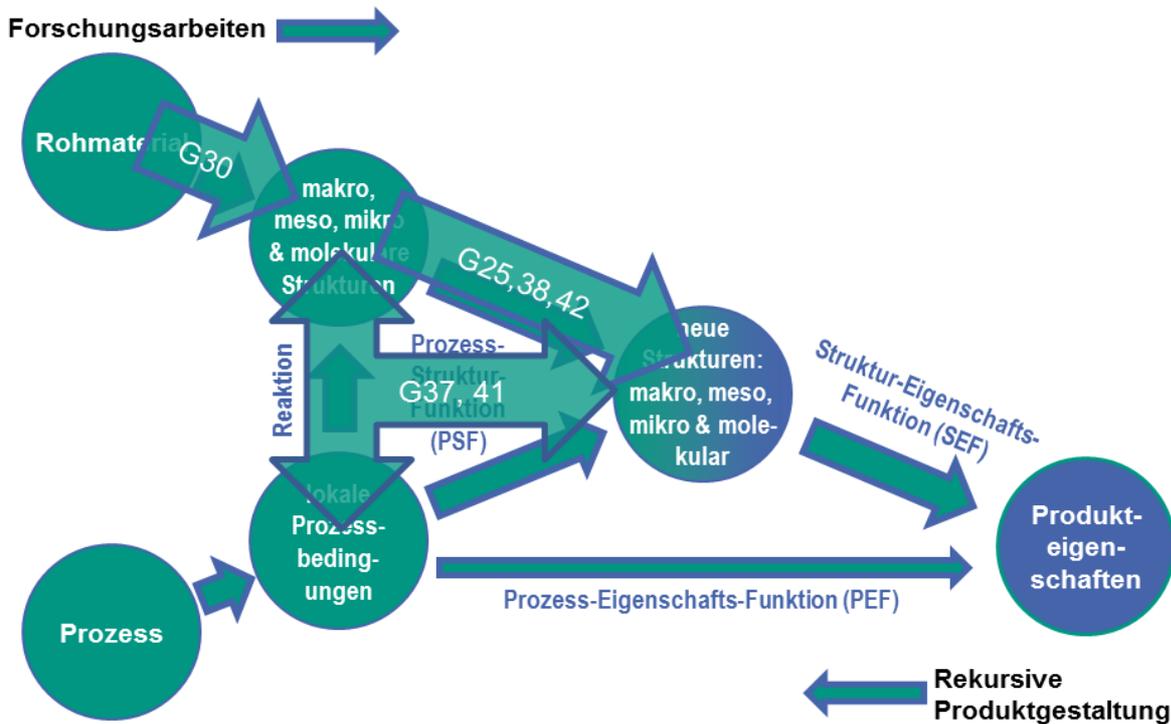


Abb. 2.2: Überblick zur Einordnung der Forschungsarbeiten zur Gestaltung gefrorener Lebensmittel im Produktgestaltungsprozess.

Die Untersuchungen starten mit einer Übersichtsarbeit zum Einfluss von Antiegefrierproteinen und Hydrokolloiden auf den Eiskristallisationsprozess [G25]. Wie oben bereits erwähnt, konnten wir in dieser Arbeit auch synergistische Effekte zwischen diesen Zusatzstoffen aufzeigen (siehe auch Kapitel 2.3.3.1). Außerdem konnten wir auf Basis der Ergebnisse die Hypothese aufstellen, dass das Hydrokolloid κ -Carrageen, ähnlich wie Antiegefrierproteine, eine spezifische Bindungsaffinität zur Eiskristalloberfläche aufweist. Die hohe Rekristallisationsinhibierung basiert damit auf der Oberflächenbindung und nicht auf einer erhöhten Makro- oder Mikroviskosität. Der dadurch mögliche Erhalt der Eiskristallstrukturen ist insbesondere für die Lagerung von gefrorenen Produkten wichtig. Da κ -Carrageen ein in Lebensmitteln zugelassener Zusatzstoff ist und im Vergleich zu teuren und nur schlecht verfügbare AFP in großen Mengen und zu niedrigen Preisen zur Verfügung steht, ergibt sich hier auch eine wirtschaftlich interessante Anwendung.

Im Sinne der verständnisbasierten Produktgestaltung haben wir daher in weiteren Arbeiten untersucht, wie sich Prozesseinflüsse [G41] und die Zusammensetzung des Rohmaterials [G41, G42, G38] auf die rekristallisationshemmende Wirkung von κ -Carrageen auswirken. Dabei konnten wir feststellen, dass der Einfluss der Produktzusammensetzung sehr viel größer ist, als der der Prozesseinflüsse. So hatte eine bei einem Pasteurisationsprozess typische Tempera-

tureinwirkung von bis zu 80 °C selbst bei langen Prozesszeiten von bis zu 30 min keine Auswirkung auf die RI-Aktivität [G41]. Deutliche Einbußen in der RI-Aktivität ergaben sich aber bei einer Änderung der Lösungszusammensetzung (Rohmaterial).

2.3.2 Anwendung von κ -Carrageen zur Rekrystallisationshemmung

Ein in vielen Lebensmittelanwendungen vorkommender Einflussfaktor ist der pH-Wert. Abb. 2.3 zeigt die Eiskristallgrößenentwicklung in Saccharoselösungen mit κ -Carrageen (1 mg/mL) im zeitlichen Verlauf einer Lagerung bei -12 °C . Zunächst ist das größer werden des mittleren Eiskristalldurchmessers mit der Lagerzeit in einer reinen Saccharoselösung zu erkennen, das mit einer Zugabe von κ -Carrageen deutlich geringer ausfällt. Der sich dabei natürlich einstellende pH-Wert ist 6. Dies zeigt die grundsätzliche RI-Aktivität von κ -Carrageen. Die Erhöhung des pH-Wertes durch Zugabe von NaOH führt zu einer deutlichen Abnahme der RI-Aktivität. Diese tritt allerdings auch dann auf, wenn mehr und mehr Natriumionen zugegeben werden. Daher liegt im speziellen Fall zwar eine Korrelation zwischen pH-Wert und RI-Aktivität vor, die aber in der Natriumionenkonzentration begründet liegt (weitere Details in [G41]). Weiterhin fällt eine hohe RI-Aktivität bei pH 1 auf.

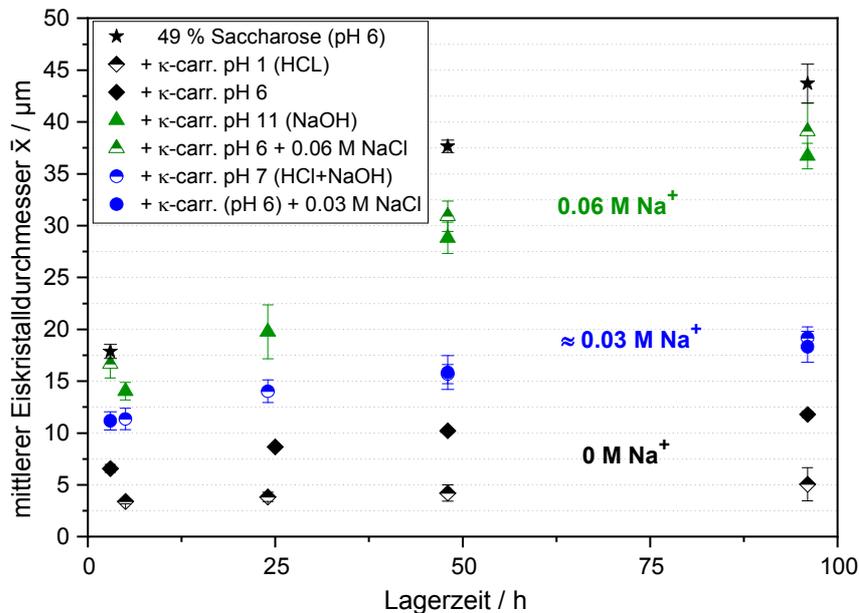


Abb. 2.1: Eiskristallgrößenentwicklung in Saccharoselösungen mit κ -Carrageen (1 mg/mL) im zeitlichen Verlauf einer Lagerung bei -12 °C , nach [G41].

2.3.2.1 Arbeitshypothese: Oberflächenbindung von κ -Carrageen

Ausgehend von der Hypothese einer RI-Wirkung von κ -Carrageen auf Basis einer Oberflächenbindung an den Eiskristall und des sich einstellenden Kelvin-Effektes, können die gemachten Beobachtungen folgendermaßen erklärt werden: Je höher die lokale molare Konzentration des κ -Carrageen an der Eiskristalloberfläche, desto stärker ist die RI-Wirkung. Die Zugabe von Natrium führt zur Gelierung von κ -Carrageen. Durch die Einbindung in ein Gelnetzwerk steht dann weniger κ -Carrageen an der Eiskristalloberfläche zur Bindung zur Verfügung. Darüber hinaus ist die Mobilität der κ -Carrageenmoleküle reduziert. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der RI-Aktivität. Dieser Aspekt wurde für weitere Anionen und Kationen intensiv untersucht. Die Ergebnisse sind ausführlich in [G38] zusammengestellt und werden im folgende Abschnitt kurz zusammengefasst.

2.3.2.2 Einfluss von Kationen und Anionen auf die RI-Aktivität von κ -Carrageen

Es wurden gezielt Anionen und Kationen ausgewählt und deren Einfluss auf die Aggregation und die Gelbildung sowie auf die RI-Aktivität von κ -Carrageen untersucht. Die Ergebnisse bestätigen die oben gemachten Annahmen weitgehend. Abb. 2.3 zeigt beispielhaft die RI-Aktivität in κ -Carrageenlösungen unter Anwesenheit unterschiedlicher Kationen (links) sowie den Verlustwinkel $\tan \delta$ aus rheologischen Messungen der entsprechenden Gele, die sich im Gleichgewichtszustand bei der Lagertemperatur von $-12\text{ }^\circ\text{C}$ einstellen (rechts).

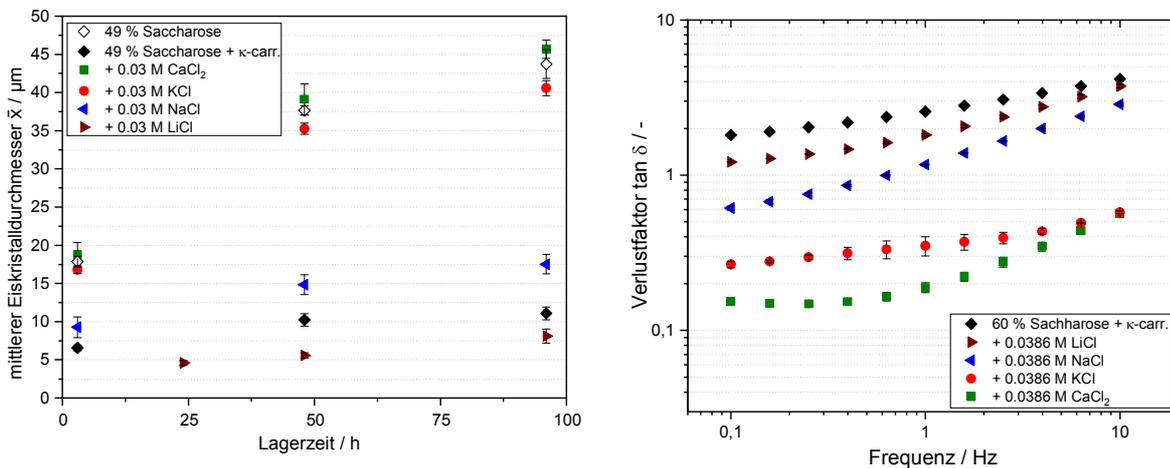


Abb. 2.3: RI-Aktivität in κ -Carrageenlösungen unter Anwesenheit unterschiedlicher Kationen (links); Verlustwinkel $\tan \delta$ aus der entsprechenden Gele, die sich im Gleichgewichtszustand bei der Lagertemperatur von $-12\text{ }^\circ\text{C}$ bilden (rechts), [G38].

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Ca-, K-, Na- und Li-Ionen in dieser Reihenfolge zu einer Abnahme des Einflusses auf die RI-Aktivität führt. Die Zugabe von Li-Ionen erhöht die RI-Aktivität sogar leicht. Die rheologischen Messdaten zeigen, dass zwar in keinem Fall ein klassisches Gel vorliegt, dass aber für den Verlustwinkel $\tan \delta < 1$ zumindest vom Vorliegen eines gelartigen Systems ausgegangen werden kann (Mezger, 2006). Da die Ergebnisse zeigen, dass die RI-Aktivität mit steigendem $\tan \delta$ tendenziell zunimmt, liegt ein Zusammenhang zwischen der Gelbildung und der RI-Aktivität nahe, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

2.3.2.3 Einfluss der Gelbildung auf die RI-Aktivität von κ -Carrageen

Für die Mechanismen der Gelbildung von κ -Carrageen werden in der Literatur verschiedenen Modelle diskutiert (Morris et al., 1980; Smidsrød and Grasdalen, 1982; Rochas and Rinaudo, 1984; Viebke et al., 1994; Ikeda et al., 2001; Mangione et al., 2003). Die am breitesten akzeptierte Modellvorstellung ist die des Bereichsmodells nach (Morris et al., 1980; Mangione et al., 2003), dargestellt in Abb. 2.4.

Nach dem Bereichsmodell liegen die Carrageenstränge zunächst nicht geliert in ungeordneten Knäulen vor. Bei Absenken der Temperatur bilden sich bei der Knäul-Helix-Übergangstemperatur Doppelhelixstrukturen. Diese liegen jedoch nur in kleinen Bereichen vor. Die Bildung eines schwachen Gels ist in diesem Zustand nur bei hohen Carrageenkonzentrationen möglich (Ikeda and Nishinari, 2001). Wenn jedoch genügend aggregierend wirkende Kationen vorhanden sind, aggregieren die Doppelhelixbänder aus verschiedenen Bereichen, was zu einer weiträumigen Vernetzung (Morris et al., 1980; Campo et al., 2009) und damit zur Gelbildung führen kann (Mangione et al., 2003). Die Aggregation von κ -Carrageen-Helices tritt auf, weil das Vor-

handensein von Kationen die Ladungsdichte der κ -Carrageen-Helices an den negativ geladenen Sulfatgruppen verringert. So verringert sich die elektrostatische Abstoßung zwischen verschiedenen Helices und sie können sich annähern und aggregieren (Takemasa and Nishinari, 2004).

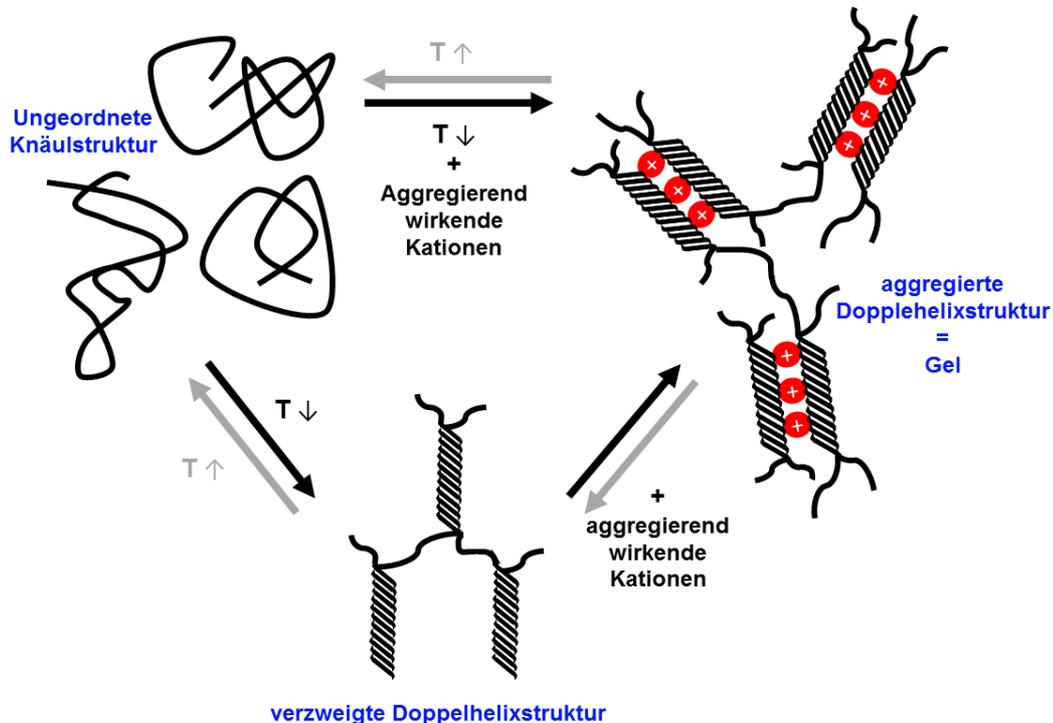


Abb. 2.4: Bereichsmodell nach (Morris, 1986) für die Gelbildung von κ -Carrageen in Abhängigkeit von Temperatur- und Ioneneinflüssen.

Nicht nur Kationen, sondern auch Anionen können die Aggregation von κ -Carrageenmolekülen beeinflussen. Bestimmte Anionen wie Iodid und Thiocyanat binden wahrscheinlich spezifisch an die κ -Carrageen-Helix, was zu einer Erhöhung der Gesamtladungsdichte entlang der Helixketten führt und somit die Aggregation hemmen kann (Grasdalen and Smidsroed, 1981; Pelletier et al., 2001; Takemasa and Nishinari, 2004).

Die interhelikale Aggregation zeigt sich durch eine thermische Hysterese zwischen den Übergangstemperaturen beim Abkühlen und beim Erwärmen. Aufgrund einer erhöhten Stabilität der aggregierten Helices ist die Helix-Knäuel-Übergangstemperatur höher als die Knäuel-Helix-Übergangstemperatur. Das Ausmaß der thermischen Hysterese und damit der Grad der Aggregation hängt von der Art und Konzentration der zugesetzten Kationen ab (Piculell, 2006). Die Knäuel-Helix-Übergangstemperatur hängt u. a. von der Konzentration und Art der Ionen sowie vom Vorhandensein von Zuckern und Polyolen ab (Gekko et al., 1987; Austen et al., 1988; Nishinari et al., 1990; Zhang et al., 1992; Lai et al., 2000). Zum Beispiel zeigten *Norton et al.* (Norton et al., 1984), dass die Übergangstemperatur zwischen Knäuel und Helix der umgekehrten Hofmeister-Serie $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \leq \text{NO}_3^- < \text{I}^-$ folgt, wenn Salzkonzentration und Kationentyp konstant gehalten werden.

Letzteres konnten wir in eigenen Untersuchungen zur thermalen Hysterese von κ -Carrageensystemen bestätigen [G38]. Zur weiteren Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Aggregation von Carrageen und der RI-Aktivität haben wir beide Werte für zahlreiche Systeme von Anionen und Kationen untersucht und konnten grundsätzlich eine Abnahme der RI-Aktivität mit zunehmender thermaler Hysterese, also zunehmender Aggregation feststellen. Tab. 2.1 zeigt

ausgewählte Beispiele sortiert nach dem mittleren Eiskristalldurchmesser nach einer Lagerzeit von 96 h. Es wird deutlich, dass mit kleinerem Eiskristalldurchmesser (also höherer RI-Aktivität) die TH abnimmt.

Tab. 2.1: Thermale Hysterese (ΔT) mit Lage des Heiz (T_h)- und Kühlpunktes (T_c) und mittlerer Eiskristalldurchmesser in Saccharoselösungen mit κ -Carrageen unter Anwesenheit verschiedener Ionen [nach G38].

Salzart	mittlerer Eiskristalldurchmesser nach 96 h [μm]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]	T_h [$^{\circ}\text{C}$]	$\Delta T = T_h - T_c$ [$^{\circ}\text{C}$]
CaCl ₂	45,67	41,5	70,5	29
KCl	40,58	60,5	74,5	14
Na ₂ SO ₄	30,20	26	32,5	6,5
NaCl	17,53	30,5	37	6,5
NaNO ₃	13,86	29,5	33,5	4
NaBr	13,78	28	31,5	3,5
keine Zugabe	11,10	25,5	28	2,5
NaI	9,40	35,5	35,5	0
LiCl	8,13	25,5	27,5	2

Deutlich wird hier insbesondere, dass der Zusatz von NaI die Aggregation von κ -Carrageenmolekülen verhindert und damit folgerichtig eine erhöhte RI-Aktivität zeigt. Die starke RI-Aktivität in Gegenwart von LiCl lässt sich gegenwärtig nicht nur durch die praktisch nicht vorliegende Aggregation erklären und könnte mit zusätzlichen Änderungen der Konformation des κ -Carrageen zusammenhängen.

2.3.2.4 Einfluss der Molekülgröße auf die RI-Aktivität von κ -Carrageen

In unseren Untersuchungen konnten wir eine deutliche Zunahme der RI-Aktivität bei sehr niedrigen pH-Werten unter Abwesenheit von Na-Ionen feststellen (siehe Abb. 2.3). Bei diesem pH-Wert ist es naheliegend anzunehmen, dass das κ -Carrageen hydrolysiert ist und daher die molare Konzentration an κ -Carrageen höher ist, als bei höherem pH. Zusätzlich könnten kürzere Polymereinheiten von κ -Carrageen eine veränderte Bindungsaffinität zur Eiskristalloberfläche aufweisen. Hier könnte auch eine Protonierung der Sulfatgruppen eine Rolle spielen. Einen RI-Effekt aufgrund der in den untersuchten Lösungen ebenfalls auftretenden Spaltung der Saccharose in Glukose und Fruktose konnte weitgehend ausgeschlossen werden [G41, G37]. Daher haben wir den Einfluss einer Säurehydrolyse des κ -Carrageen auf die RI-Aktivität und das Molekulargewicht untersucht. Die Ergebnisse sind ausführlich in [G42] beschrieben und hier kurz zusammengefasst.

Das Molekulargewicht von κ -Carrageen wurde durch saure Hydrolyse oder durch Dialyse gegen demineralisiertes Wasser reduziert. Sowohl die Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFS) als auch mit HCl und die Dialyse und anschließende Gefriertrocknung der Säureform von κ -Carrageen führten zu einer signifikanten Reduktion des Molekulargewichts von κ -Carrageen. Exemplarisch sind hier die SEC-Chromatogramme von unbehandeltem und hydrolysiertem κ -Carrageen in Abb. 2.5 links dargestellt. Die Hydrolyse wurde mit 0,1 M TFS und für verschiedene Behandlungszeiten durchgeführt. Für das unbehandelte κ -Carrageen beträgt das Molekulargewicht des Hauptpeaks 1420 kDa. Außerdem gibt es einen typischen langen Schwanz an der niedermolekularen Seite der Verteilung, der bereits in der Literatur beschrieben wurde (Piculell, 2006). Der

zweite Peak bei einer Retentionszeit von etwa 370 Minuten ist höchstwahrscheinlich auf die Ionen zurückzuführen, die bereits im verwendeten κ -Carrageenextrakt enthalten sind. Die Hydrolyse führt bei allen Hydrolysezeiten zu einer signifikanten Verringerung des Molekulargewichts. Der Hauptpeak der Molekulargewichtsverteilung wird von 1420 kDa auf etwa 20,3 kDa verschoben. Obwohl die Peaks der κ -Carrageenhydrolysate nicht vollständig aufgelöst werden konnten, ist eine kontinuierliche Abnahme des Molekulargewichts aus den Chromatogrammen ersichtlich. Dies wird durch die zunehmenden Intensitäten des Peaks bei 20,3 kDa deutlich.

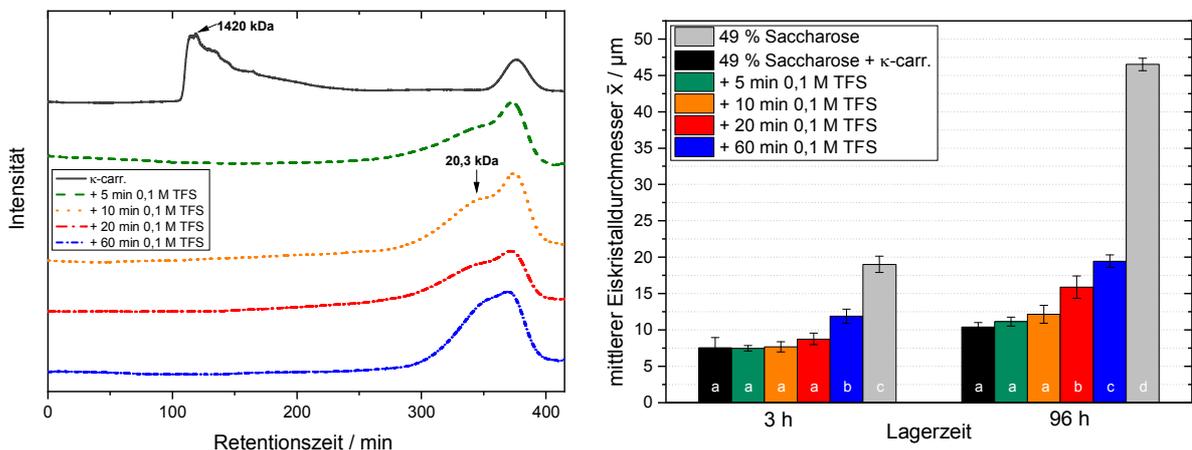


Abb. 2.5: Links: SEC-Chromatogramme von unbehandeltem und mit 0,1 M TFS für verschiedene Behandlungszeiten hydrolysiertem κ -Carrageen. Rechts: Mittlerer Eiskristalldurchmesser in Saccharoselösungen mit unterschiedlich hydrolysiertem κ -Carrageen, [G42].

Die RI-Aktivität der verschiedenen κ -Carrageenhydrolysate zeigt Abb. 2.5 rechts. Es sind die mittleren Eiskristalldurchmesser in gefrorenen Saccharoselösungen mit hydrolysiertem κ -Carrageen nach 3 h und 96 h Lagerzeit und die mittleren Eiskristalldurchmesser in einer Saccharoselösung mit und ohne unbehandeltem κ -Carrageen dargestellt. Zunächst kann geschlossen werden, dass in allen Lösungen eine Rekristallisation auftritt, was durch eine Zunahme der mittleren Eiskristalldurchmesser über die Lagerzeit deutlich wird. Bei beiden Lagerungszeiten ist der mittlere Eiskristalldurchmesser in einer Lösung mit unbehandeltem κ -Carrageen signifikant kleiner als der mittlere Eiskristalldurchmesser in reiner Saccharoselösung, was die starke RI-Aktivität von unbehandeltem κ -Carrageen zeigt. Nach 96 h Lagerzeit und damit einer längeren Zeitspanne für Rekristallisationsprozesse, wird der Einfluss der Hydrolyse von κ -Carrageen auf die RI-Aktivität am deutlichsten. Die mittleren Eiskristalldurchmesser nehmen mit zunehmender Hydrolysezeit zu. Die Unterschiede sind jedoch erst nach Hydrolysezeiten von 20 und 60 Minuten statistisch signifikant. Da in diesen Experimenten die gleiche Massenkonzentration von κ -Carrageen (1 mg mL^{-1}) verwendet wurde, ist die molare Konzentration von κ -Carrageen in Lösungen mit hydrolysiertem κ -Carrageen aufgrund des geringeren Molekulargewichts deutlich höher. Ein Einfluss auf den Eisgehalt kann dennoch vernachlässigt werden, da die molare Konzentration des hydrolysierten κ -Carrageens zu gering ist, um das Gleichgewichtsphasenvolumen des Eises zu beeinflussen. Daher können wir schlussfolgern, dass κ -Carrageenmoleküle, die aufgrund der Hydrolyse ein geringeres Molekulargewicht haben, eine reduzierte RI-Aktivität aufweisen. Die hydrolysierten κ -Carrageen-Proben zeigen jedoch immer noch RI-Aktivität, da die mittleren Eiskristalldurchmesser aller hydrolysierten Proben signifikant kleiner sind als die mittleren Eiskristalldurchmesser in reiner Saccharoselösung. Letztlich konnten wir damit zeigen,

dass die RI-Aktivität von κ -Carrageen mit abnehmendem Molekulargewicht auch durch Dialyse und Hydrolyse mit HCl abnimmt. Unter der Annahme, dass die RI-Aktivität von κ -Carrageen von einer Wechselwirkung mit der Eiskristalloberfläche herrührt, ist es wahrscheinlich, dass längere κ -Carrageenketten mehr potenzielle Wechselwirkungsstellen mit der Eiskristalloberfläche aufweisen und damit schneller und/oder stärker an der Oberfläche adsorbieren als kleinere Moleküle.

2.3.2.5 Einfluss einer Oberflächenbindung auf die Eiskristallform

Die Annahme, dass eine Wechselwirkung mit der Eiskristalloberfläche der Grund für die RI-Aktivität von κ -Carrageen ist, wird auch durch unsere Ergebnisse bezüglich der auftretenden Kristallformen gestützt. Eiskristalle in Lösungen, in denen κ -Carrageen eine RI-Aktivität aufweist, waren eckiger im Gegensatz zu eher runden Eiskristallen in Lösungen in denen κ -Carrageen keine RI-Aktivität aufweist. Die eckigeren Eiskristallformen entstehen, da bestimmte Wachstumsrichtungen im Eiskristallgitter durch die an spezifischen Eiskristallebenen adsorbierten Moleküle behindert sind. Dieses Phänomen ist für AFP bekannt und ausführlich beschrieben (Raymond and DeVries, 1977; Harrison et al., 1987; Griffith and Ewart, 1995; Feeney and Yeh, 1996; Chapsky and Rubinsky, 1997; Celik et al., 2013). Abb. 2.6 zeigt die sich ausbildenden Eiskristallstrukturen für eine reine Saccharoselösung, eine Saccharoselösung mit AFP und eine mit κ -Carrageen.

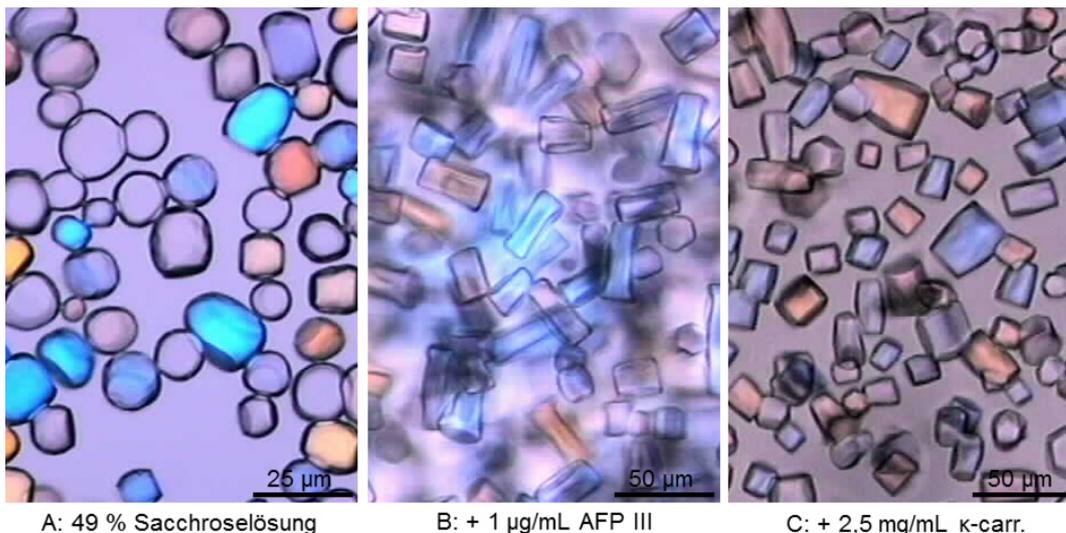


Abb. 2.6: Eiskristallstrukturen für eine reine Saccharoselösung (nach 70 h Lagerzeit), eine Saccharoselösung mit AFP (nach 165 h Lagerzeit) und eine Saccharoselösung mit κ -Carrageen (nach 70 h Lagerzeit) jeweils bei $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, nach [G25].

Deutlich zu erkennen sind die eckigen Eiskristallstrukturen in der AFP und der κ -Carrageenlösung, die beide auch eine starke RI-Wirkung haben. Im Gegensatz zu den eher runden Eiskristallstrukturen in Saccharoselösungen ohne RI-Wirkung. Die Form der Eiskristalle wird zweckmäßig durch Formfaktoren beschrieben. Unter Verwendung des Verhältnisses von minimalem Feretdurchmesser zu maximalem Feretdurchmesser können Abweichungen von der Kreisform gut beschrieben werden. Abb. 2.7 zeigt die Entwicklungen des Feretverhältnisses mit der Lagerzeit für unterschiedliche Lösungszusammensetzungen (weitere Details siehe [G41]).

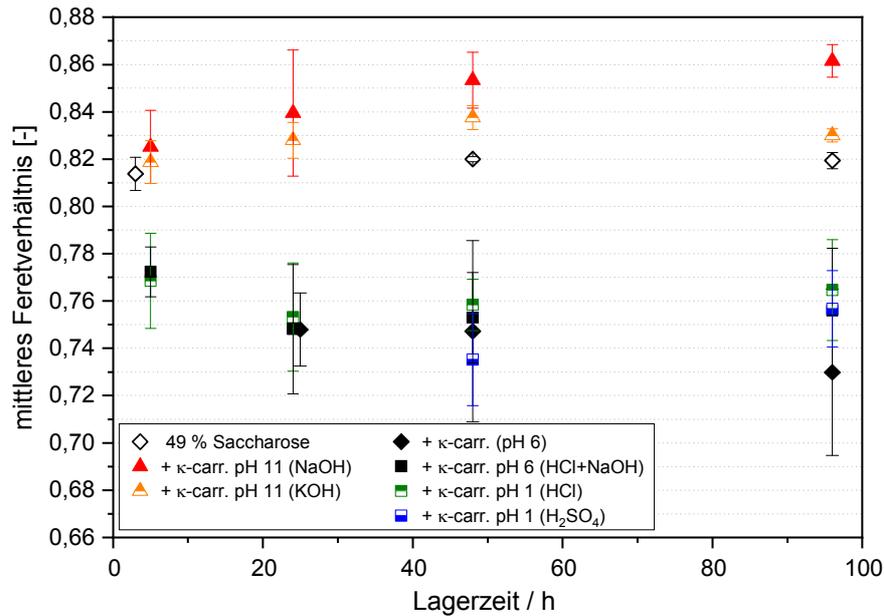


Abb. 2.7: Entwicklung des Feretverhältnisses mit der Lagerzeit für unterschiedliche Lösungszusammensetzungen, [G41].

Es ist deutlich erkennbar, dass es zwei unterschiedliche Entwicklungen der Kristallformen gibt. In der Gruppe der Lösungen ohne RI-Aktivität steigt das Feretverhältnis mit der Lagerzeit an und ist immer größer als 0,8. Das heißt, es handelt sich um eher rundliche Kristallformen, die mit der Lagerzeit weiter abrunden und sich der Kreisform (Feretverhältnis = 1) nähern. In der Gruppe der Lösungen mit RI-Aktivität ist das Feretverhältnis immer kleiner als 0,8 und wird mit zunehmender Lagerzeit tendenziell kleiner. Das heißt, es handelt sich um eher nicht kreisförmige Strukturen, die nicht abrunden. Dies spricht für einen oberflächenbindungs-basierten RI-Effekt des κ -Carrageen, wie er bei der Verwendung von AFP auftritt.

2.3.3 Anwendung von Antifrierproteinen zur Rekristallisationshemmung

Für eine industrielle Anwendung von AFP sind ihre begrenzte Verfügbarkeit und in der Folge ihr exorbitant hoher Preis einschränkende Faktoren. Möglichkeiten diese Problematik zu reduzieren sind, AFP nur in der unbedingt notwendigen Menge einzusetzen und synergistische Effekte zu nutzen, ihre Aktivität im Verarbeitungsprozess zu erhalten und günstige alternative Herstellungsverfahren zu verwenden. Zu allen drei Aspekten haben wir Untersuchungen durchgeführt.

2.3.3.1 Synergistische Effekte

Wir haben herausgefunden, dass die Einsatzmenge von AFP unter Ausnutzung synergistischer Effekte unter verschiedenen AFP-Typen und mit anderen Zusatzstoffen deutlich reduziert werden kann [G25]. Beispielhaft zeigt Abb. 2.8 links, dass Mischungen verschiedener Fisch-AFP (Typ I, Typ III, Antifrierglykoprotein (AFGP)) bei gleicher Gesamtkonzentration eine deutlich erhöhte RI-Aktivität zeigen. Dies kann höchstwahrscheinlich auf die Bindung der AFP an unterschiedlichen Eiskristallebenen zurückgeführt werden. Dadurch wird das Eiskristallwachstum in den Mischungen in mehrere Richtungen behindert und die RI-Aktivität verbessert. Abb. 2.8 rechts zeigt, dass auch das Vorhandensein des Hydrokolloids Natriumalginat zu ausgeprägten synergistischen Wirkungen führt. Eine mögliche Erklärung ist eine verstärkte Wechselwirkung zwischen dem AFP und der Eisoberfläche aufgrund der Anwesenheit anderer Moleküle in der Wasserphase. Ähnlich wie bei der vermuteten Wirkung von Ionen auf AFP's (Hayakari and Hagiwara, 2011) könnte die Hydratation von Natriumalginatmolekülen neben AFP-Molekülen die

Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und AFP schwächen. Daher wird deren Wechselwirkung mit dem Eiskristall verstärkt, was zu einer ausgeprägteren RI führt. Die mechanistische Erklärung ähnelt damit einem Aussalzeffekt bei Proteinlösungen. Weitere Details dazu sind in [G37] beschreiben. Wie oben (siehe Kapitel 2.2.2) bereits gezeigt, spielt die Viskosität der Lösung dabei keine entscheidende Rolle.

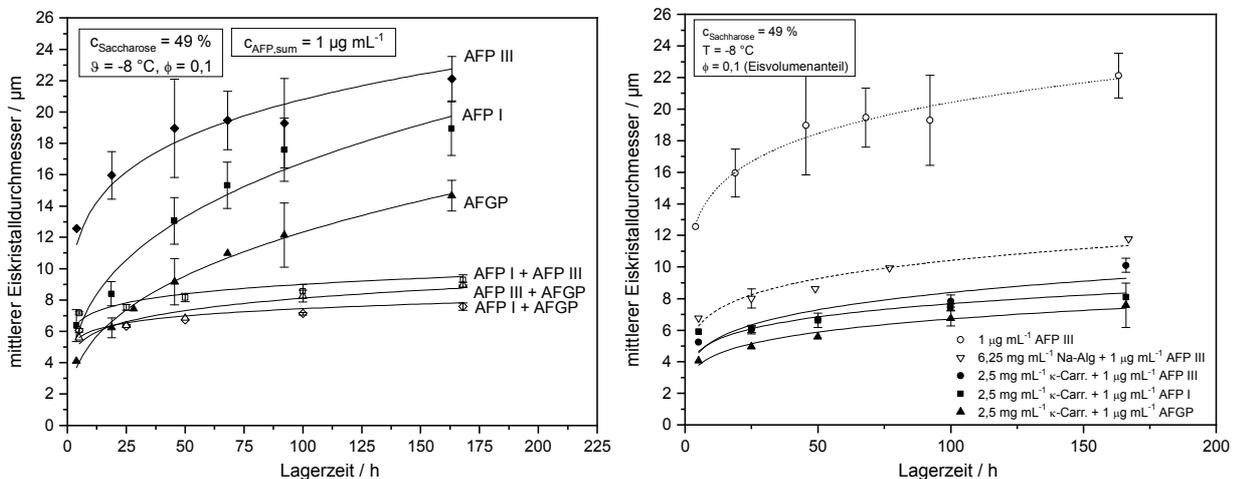


Abb. 2.8: Links: Rekristallisation in Saccharoselösungen mit verschiedenen Fisch-AFP und deren Mischungen. Rechts: Rekristallisation in Saccharoselösungen mit verschiedenen Fisch-AFP und Hydrokolloiden, [G25].

Zuvor gab es nur eine Arbeit, die sich auch nur am Rande mit der Wechselwirkung zwischen einem typischen Eiskremstabilisator und einem AFP befasst hatte. *Regand und Goff* (Regand and Goff, 2006) untersuchten hier die synergistischen Effekte einer Mischung aus einem AFP (im Original als ISP bezeichnet), das aus kalt-aklimatisiertem Winterweizengras und Johanniskernmehl extrahiert wurde, auf die RI-Aktivität. Sie beobachteten, dass bei völliger Abwesenheit des Johanniskernmehls die RI-Aktivität signifikant reduziert wurde. Zur Synergie verschiedener AFP gab es ausschließlich Untersuchungen zur Auswirkung auf die TH und nicht auf die RI-Aktivität. *Osuga et al.* (Osuga et al., 1978) untersuchten z. B. den Einfluss von Mischungen aus verschiedenen Frostschutzglykoproteinen auf den Hysterese-Gefrierpunkt und zeigten einen 2- bis 8-fachen Anstieg der Aktivität. Auch (Wang and Duman, 2005) Wang und Duman (2005) zeigten, dass eine Mischung aus AFP's des Käfers *Dendroides Canadensis* die TH im Vergleich zu den einzelnen AFP's erhöht. Im Gegensatz dazu zeigten *Chao et al.* (Chao et al., 1995), dass es keine Veränderung der TH gibt, wenn verschiedene Fisch-AFP-Typen (I, II und III) gemischt werden. Sie stellten jedoch fest, dass die Form der in der AFP-Mischung gebildeten Eiskristalle durch die Verhältnisse der AFP's in der Mischung beeinflusst werden. Da für die Qualität von Tiefkühlkost und Speiseeis nicht die TH ausschlaggebend ist, sondern die RI-Aktivität, waren Untersuchungen zu letzterem Effekt notwendig. Insbesondere da *Yu et al.* (Yu et al., 2010) schon zeigten, dass es keine direkte Korrelation zwischen TH und RI gibt. Damit haben wir für die gezielte Gestaltung solcher Produkte einen unbedingt notwendigen Beitrag geleistet. Wir haben im Zusammenhang mit diesen Arbeiten außerdem gezeigt, dass die Rekristallisationskinetik mit der LSW-Theorie quantifiziert werden kann (weitere Details in G25), was für die Vorhersage der Qualitätsentwicklung der Produkte einen wesentlichen funktionalen Zusammenhang für eine PSF ermöglicht.

2.3.3.2 Prozessstabilität

Als wesentliche Prozesseinflussparameter haben wir Temperatur, Druck und pH-Wert/Ionenkonzentration auf die RI-Aktivität und auf die Struktur des Fisch-Frostschutzproteins Typ III (AFP III) untersucht [G37]. Die Ergebnisse zeigen, dass eine thermische Behandlung bei 80 °C bis zu einer Stunde nur einen geringen Einfluss auf die RI-Aktivität von AFP III hat (siehe Abb. 2.9 rechts). Außerdem zeigte die ¹H-NMR-Spektroskopie eine vollständig reversible Denaturierung von AFP III in wässrigen Lösungen nach Temperaturlagerung bei 80 °C bis zu 60 min (siehe Abb. 2.9 links).

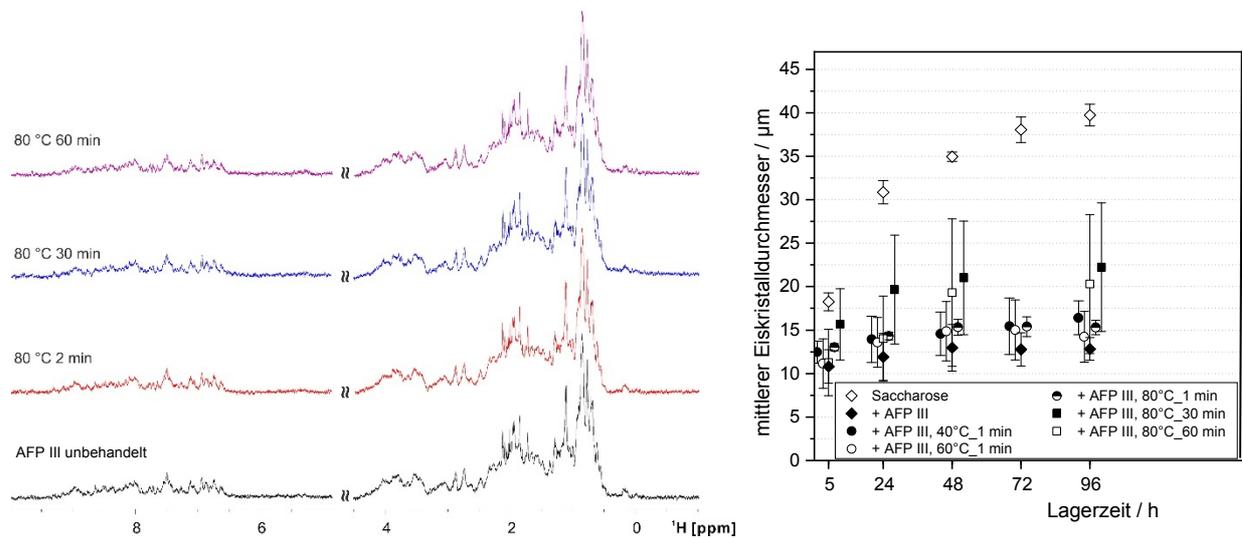


Abb. 2.9: Links: ¹H-NMR-Spektroskopie von AFP III nach unterschiedlich langer thermischer Behandlung bei 80 °C. Rechts: RI-Aktivität von AFP III nach thermischer Behandlung, [G37].

Die ebenfalls gefundene erhöhte RI-Aktivität bei verschiedenen pH-Werten in AFP-Lösungen konnte auf die unterschiedliche Ionenkonzentration zurückgeführt werden. Untersuchungen zum Einfluss von Natriumchlorid zeigten eine erhöhte RI-Aktivität mit zunehmender Ionenkonzentration bis zu einem Grenzwert zwischen 0,02 und 0,03 M. Als Erklärung kann der oben bereits erwähnte „Aussalzeffekt“ dienen, der zu einer höheren AFP-Konzentration an der Eiskristalloberfläche führt.

Eine Druckbehandlung bis zu 400 MPa für eine Minute hatte keinen Einfluss auf die RI-Aktivität. Darüber hinaus zeigte die ¹H-NMR-Spektroskopie eine hohe Stabilität von AFP III bei pH-Werten zwischen 1 und 11 und einem Druck von bis zu 400 MPa.

Die Ergebnisse zeigen damit in der Summe, dass die RI-Aktivität von AFP III weder vom pH-Wert noch von typischen Prozessparametern wie Temperatur oder Druck im untersuchten Bereich beeinflusst wird. Somit unterstreichen diese Daten das grundsätzlich hohe Potenzial von AFP III für den Einsatz zur Qualitätserhaltung von tiefgefrorenen Produkten. Allerdings ist für eine wirtschaftliche Anwendung eine Senkung der Produktionskosten notwendig.

2.3.3.3 Alternative Herstellungsmethoden

Eine Alternative zur Extraktion von AFP aus den natürlich produzierenden Organismen ist die Herstellung rekombinanter Proteine mittels Gentransfer in den zu schützenden Zielorganismus oder die Extraktion aus letzterem zur weiteren Verwendung. Durch Gentransfer wurde beispielsweise in den Zielorganismen Tabak (Hightower et al., 1991; Kenward et al., 1993), Tomaten (Hightower et al., 1991) und Mais (Georges et al., 1990) verschiedene AFP-Typen produziert. Auch eine Expression durch Hefen, *E. coli*-Bakterien (Peters et al., 1989; Warren et al., 1993;

Meijer et al., 1996) oder der Taufliege (*Drosophila melanogaster*) (Duncker et al., 1996) sind beschrieben. Die so erzeugten AFP hatten meist nur geringe Konformitätsunterschiede zum Original. Allerdings wurden in den genmodifizierten Zellen nicht immer ausreichende Mengen des AFP produziert, so dass nicht immer der gewünschte „Gefrierschutz“ entstanden ist. Auch sind teilweise hohe Anforderungen an die Wachstumsbedingungen zu stellen und es können mehrere Aufreinigungsschritte notwendig sein. Dies erschwert eine wirtschaftliche Produktion.

In einer Gemeinschaftsarbeit mehrere Arbeitsgruppen [G30] haben wir uns mit einer alternativen Herstellungsmethode eines RI-wirkenden rekombinanten Proteins (LpIBP) aus dem deutschen Weidelgras (*Lolium perenne*) mit Mikroalgen des Typs *Chlamydomonas reinhardtii* beschäftigt. Die Produktion mit Mikroalgen ermöglicht die Akkumulation des Zielproduktes extrazellulär und damit physikalisch getrennt von der Algenbiomasse. Die durch Photosynthese angetriebene Wachstumskapazität der Mikroalgen stellt eine potenziell nachhaltige Produktion dar, bei der nur Wasser, (Sonnen-)Lichtenergie und Kohlendioxid benötigt werden (Wijffels et al., 2013). Bislang verhindern zwar technische Beschränkungen bei der großflächigen Kultivierung photosynthetischer Algen den breiten industriellen Einsatz von Mikroalgen, allerdings existieren hier auch zahlreiche Lösungsansätze (Gimpel et al., 2014; Schediwy et al., 2019).

In unserer Arbeit haben wir die Effizienz der rekombinanten Proteinproduktion optimiert, indem die Kultivierungsparameter angepasst wurden. Drei Medien und mehrere Kultivierungsarten wurden auf ihre Auswirkungen auf die Titer des ausgeschiedenen LpIBP Proteins und auf das Kulturwachstum untersucht. Eine Kombination von Acetat- und Kohlendioxid-Fütterung mit Beleuchtung führte zu den höchsten Gesamtbiomasse- und rekombinanten Proteintitern von bis zu 10 mg L^{-1} im Kulturmedium. Eine rein photoautotrophe Produktion war mit zwei Medientypen möglich, wobei die Akkumulation rekombinanter Proteine in allen Kultivierungen mit der Kulturzellichte korrelierte. Für das Scale-up auf 10 L Kulturen wurden zwei verschiedene Kultivierungssysteme verwendet, von denen eines innerhalb von sechs Kultivierungstagen Ausbeuten an sekretiertem rekombinantem Protein von bis zu 12 mg L^{-1} lieferte. Die funktionelle RI-Aktivität in Saccharoselösungen war vergleichbar mit der in Fisch-AFP Lösungen. Die Titer der sekretierten rekombinanten Proteine müssten jedoch noch weiter verbessert werden, um Mikroalgen als Alternative für die Herstellung industriell relevanter Produkte für die Lebensmittelindustrie nutzbar zu machen.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick hinsichtlich der Produktgestaltung gefrorener Lebensmittel

In der Summe stehen dem Produktgestalter aufgrund unserer Arbeitsergebnisse nun zahlreiche neue Informationen zur Auslegung von Verarbeitungsprozessen zur Verfügung. Die Erforschung der mechanistischen Zusammenhänge führte zu Korrelationen im Gestaltungsprozess und zu Randbedingungen für Produktzusammensetzungen für zu gefrierende Produkte. Im Einzelnen sind dies:

- Die Rekristallisationsgeschwindigkeit in den untersuchten Systemen mit Carrageen wird vermutlich von der Geschwindigkeit des Einbauschriffs in das Kristallgitter dominiert. Dieser wird durch Oberflächenbindungseffekte bestimmt. Daher liegt keine klassische Ostwaldreifung vor und weder die Makroviskosität des Gelnetzwerkes noch der Diffusionskoeffizient bzw. die Beweglichkeit von Wassermolekülen sind entscheidend für die Rekristallisationsgeschwindigkeit.

- Die RI-Aktivität von κ -Carrageen hängt von dessen Verfügbarkeit an der Eiskristalloberfläche ab. Eine Gelbildung führt daher zu einer Verschlechterung der RI-Aktivität. Die Gelbildung kann durch Einstellung und Auswahl der vorhandenen Anionen und Kationen in gewissem Rahmen gesteuert werden.
- Die Verwendung von niedermolekularem κ -Carrageen führt nicht zwingend zu einer Veränderung der RI-Aktivität. Hier spielen weitere Aspekte wie die Anzahl und der strukturelle Aufbau der Moleküle eine Rolle. Diese Aspekte bedürfen weiterer Forschungsarbeiten.
- Die RI-Wirkung von κ -Carrageen bleibt auch nach einer Temperaturbelastung bis 80 °C erhalten.
- Die Wirkung von AFP kann durch deren Mischung und durch die Zugabe von Hydrokolloiden (auch von nicht RI-wirkenden Hydrokolloiden) erhöht werden. Auch die Zugabe bestimmter Ionen führt zu einer Erhöhung der RI-Aktivität. Dadurch kann teures AFP im Produktionsprozess eingespart werden.
- Die Rekristallisationskinetik kann mit der LSW-Theorie quantifiziert werden, was für die Vorhersage der Qualitätsentwicklung der Produkte einen wesentlichen funktionalen Zusammenhang für eine PSF ermöglicht.
- Die untersuchten AFP sind außergewöhnlich Temperatur- (bis mind. 80 °C), Druck- (bis mind. 400 MPa) und pH-stabil.
- Ein industrieller Produktionsprozess von rekombinanten Antiegefrierproteinen mittels Mikroalgen ist grundsätzlich möglich. Dies kann eine alternative günstige Herstellungsweise für Antiegefrierproteine sein.

Zukünftige Forschungsarbeiten

Herausforderungen für zukünftige Forschungsarbeiten liegen vor allem in der weiteren Erforschung der für eine Oberflächenbindung an einen Eiskristall notwendigen molekularen Strukturen. Bindungsmechanismen können z. B. mit molekularer Simulation aufgeklärt werden. Eine experimentelle Validierung ist allerdings mit vielen Hürden verbunden. So gibt es bislang keine Daten zu Sorptionsgleichgewichten der beteiligten Stoffe, da eine Konzentrationsbestimmung an der Eiskristalloberfläche nicht möglich ist. Damit sind nur qualitative und keine quantitativen Validierungen möglich. Hierzu müssten zunächst Messmethoden zur Oberflächenphysik, wie raman-spektroskopische oder röntgenphotonenelektronische Methoden weiterentwickelt werden. Eine spezielle Herausforderung ist dabei die Messung an der Eis/Wasser-Grenzfläche. Eine exakte physikalische Beschreibung der aus der Oberflächenbindung resultierenden TH steht ebenso noch aus wie eine Erklärung der oft im Widerspruch zu TH-Messungen stehenden RI-Aktivitäten.

Auch stehen die Forschungen im Bereich der Strukturausbildung noch ganz am Anfang. So ist es bisher nicht möglich Kristallmorphologien (rechteckig, quadratisch, nadelförmig) durch die hier untersuchten Zusatzstoffe genau zu steuern und diese Strukturen auch zu konservieren. Auch ist für die Aufstellung von SEF's, zumindest bei gefrorenen Lebensmitteln, wenig über die Auswirkungen der Kristallmorphologie auf Produkteigenschaften bekannt.

3 Gestaltung stückiger, getrockneter Lebensmittel (T)

3.1 Einführung und Problemstellung

Die Trocknung gehört zu den ältesten Verarbeitungstechniken für Lebensmittel. Die Ziele der Produktgestaltung für trockene, stückige Lebensmittel sind sehr vielfältig. Sie lassen sich dennoch in drei Hauptzielbereiche aufteilen. Ein wichtiges und das ursprüngliche Ziel ist die Haltbarmachung der Produkte. Verderbsvorgänge in Lebensmitteln beruhen auf chemischen und biologischen Prozessen, die hauptsächlich durch freies bzw. ungebundenes Wasser im Produkt und/oder die Anwesenheit von Sauerstoff angetrieben werden (Barbosa-Cánovas and Vega-Mercado, 1996). Daher können die meisten Verderbsreaktionen durch Wasserentzug gestoppt werden. Zudem können einige Mikroorganismen, insbesondere meso- und kryophile Organismen sowie Insekten, je nach Prozessbedingungen, teilweise inaktiviert werden.

Ein weiterer Zielbereich ist eine Erleichterung/Vereinfachung der Handhabung der Produkte. Verpackung, Lagerung und Transport von getrockneten Waren sind im Vergleich zu frischen Produkten oft einfacher und/oder kostengünstiger. Gründe dafür sind geringeres Gewicht und Volumen und, insbesondere bei Pulvern, bessere Fließigenschaften. Auch Weiterverarbeitungsverfahren wie Mahlen, Mischen und Entmischen, können durch Trocknungsprozesse verbessert werden. Getrocknete Produkte sind bei Mischvorgängen weniger klebrig und das Mahlen von getrockneten Gütern verbraucht weniger Energie.

Im dritten Zielbereich geht es um die Erzeugung bestimmter Produkteigenschaften für die Anwendung, z. B. sensorische oder farbliche Eigenschaften sowie Auflöse-/Rehydrierungseigenschaften für die Wiederbefeuchtung (Sokhansanj S. and Jayas D. S., 2015). Bestimmte Änderungen dieser Parameter können für die allgemeine Kundenakzeptanz des Produkts von Vorteil sein und führen damit zu einer Qualitätsverbesserung. Die von uns zu diesem Thema durchgeführten Arbeiten beschäftigen sich mit dem letztgenannten Zielbereich.

Aufgrund der Tatsache, dass die Lebensmitteltrocknung seit Tausenden von Jahren auf der ganzen Welt durchgeführt wird, wurden viele verschiedene Trocknungsverfahren entwickelt. Dabei treten sehr unterschiedliche lokale Prozessbedingungen auf und es können mit den verschiedenen Trocknungsprozessen aus dem gleichen Rohmaterial Endprodukte mit sehr unterschiedlichen Produkteigenschaften hergestellt werden. Wegen des Variantenreichtums auf Prozessseite einerseits und der Vielfalt und Komplexität vieler Lebensmittel andererseits, ist die Aufstellung von PEF'en eine besonders große Herausforderung. Um die eigenen Forschungsarbeiten besser einordnen zu können, wird im folgenden Kapitel zunächst ein Überblick über grundsätzlich mögliche Prozessvarianten der Trocknung gegeben.

3.2 Mechanistische Einteilung industrieller Trocknungsprozesse

Die verschiedenen industriellen Trocknungsprozesse können nach der Art der Wärmeübertragung und nach den Druckbedingungen, unter denen sie stattfinden, eingeteilt werden. Hier werden Trocknungen unter atmosphärischem Druck von Trocknungen unter Vakuum unterschieden. Die Trocknung von Lebensmitteln bei erhöhtem Druck ist in der Regel, aufgrund der höheren Wasserverdampfungstemperatur und den damit einhergehenden Produktschädigungen, nicht sinnvoll. Für die konvektive Wärmezufuhr wird typischerweise heiße Luft (Heißlufttrocknung, HT), seltener ein heißes Gas, verwendet. Bei der Strahlungstrocknung wird die Energie über Strahlung übertragen. Im einfachsten Fall dient die Sonne als Strahlungsquelle, im technischen Fall z. B. ein Infrarotstrahler. Eine weitere Möglichkeit ist die konduktive Energiezufuhr

über den Produktkontakt zu heißen Flächen. Außerdem möglich ist die Produkterwärmung mittels Wärmeenergieerzeugung im Produkt durch das Anlegen eines elektromagnetischen Feldes in einem für Wasser geeigneten Frequenzbereich. Am verbreitetsten ist hier der Einsatz von Mikrowellen (MW) mit einer Frequenz von 2,45 Mhz (Mikrowellentrocknung). Während bei atmosphärischen Bedingungen alle Möglichkeiten zur Produkterwärmung verwendet werden können, schließt sich im Vakuum eine Erwärmung mit heißer Luft an.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Art des Phasenwechsels. Bei den meisten Trocknungsprozessen wird das Wasser zur Entfernung aus dem Produkt verdunstet oder verdampft, d. h. es geht vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand über und wird mit der Gasphase abgeführt. Es ist allerdings, wie bei der Gefriertrocknung (GT), auch möglich im Produkt vorhandenes Eis zu sublimieren. Dazu wird der Anlagendruck unter den Tripelpunkt von Wasser gesenkt und das Produkt liegt im gefrorenen Zustand vor. Bei einer Energiezufuhr (typischerweise über Strahlung und Konduktion) sublimiert das im Produkt vorhandene Eis zu Wasserdampf und wird abgeführt. Die Gefriertrocknung gilt allgemein als sehr schonendes Trocknungsverfahren. Auch ist eine Entfernung von Wasser als flüssiger Phase möglich, z. B. bei einer osmotischen Trocknung. Hierbei wird die Zellmembran als Inhaltsstoffbarriere genutzt. Bei geeigneten flüssigen Produkten können auch Membranverfahren angewendet werden. Bei den beiden letztgenannten Verfahren ist aber nur eine Teilentfernung des Wassers möglich.

3.3 Trocknungsverlauf einer herkömmlichen Heißlufttrocknung (HT)

Die HT ist ein gut etabliertes industrielles Trocknungsverfahren. Wie in Abb. 3.1 schematisch dargestellt, lässt sich eine typische Trocknungsverlaufskurve eines Lebensmittels in drei Abschnitte unterteilen. Nach einer anfänglichen Einschwingphase (EP) wird ein quasistationärer Zustand erreicht, in dem die Trocknungsrate (verdampfte Wassermasse pro Zeit, \dot{M}) konstant ist. Dieser Zeitraum wird als erster Trocknungsabschnitt (1. TA) bezeichnet. In dieser Periode ist die Produktoberfläche vollständig feucht und der vorbeiströmende Luftstrom überträgt die Wärme \dot{Q} zur Wasserverdampfung auf die Oberfläche und nimmt gleichzeitig den Wasserdampf auf und transportiert ihn von der Produktoberfläche weg aus dem Trocknungsapparat. Bei Annahme von adiabatischen Bedingungen, gilt die folgende Wärme- und Stoffbilanz:

$$\dot{Q} = \dot{M} \cdot \Delta h_v \quad \text{Gl. 3.1}$$

Um die Oberfläche feucht zu halten, muss genügend Wasser aus dem Inneren des Produktes an die Oberfläche nachströmen. Im 1. TA ist dieser Wasserstrom hauptsächlich kapillar angetrieben. Die Oberflächentemperatur des Produkts bleibt dabei theoretisch konstant und nimmt den Wert der Kühlgrenztemperatur an. Das Temperaturprofil in Abb. 3.1 A basiert auf Daten eines Heißlufttrocknungsprozess von Karottenscheiben und zeigt, dass die gemessene Oberflächentemperatur dem nicht exakt, aber näherungsweise folgt. Die Trocknungsrate im 1. TA ist meist vom Wärmetransport limitiert.

Die Verhältnisse ändern sich im zweiten Trocknungsabschnitt (2. TA). Dieser Abschnitt beginnt, mit der teilweisen Abtrocknung der Produktoberfläche, wenn das Wasser aus dem Inneren nicht schnell genug an die Oberfläche transportiert werden kann. Um die weitere Wasserverdampfung zu ermöglichen, muss Wärme in das Innere des Produkts transportiert werden, und der Wasserdampf muss durch den trockenen Produktbereich (meist diffusiv) zu dessen Oberfläche und von dort mit dem Luftstrom (konvektiv) abtransportiert werden. Dies bedeutet, dass der Widerstand für den Wärme- und Stoffaustausch zunimmt, und folglich die Trocknungsgeschwindigkeit

abnimmt. Da sich der Bereich, in dem die Verdampfung stattfindet, mehr und mehr ins Produktinnere zurückzieht, wird die Trocknungsgeschwindigkeit kontinuierlich langsamer und die Oberflächentemperatur steigt an. Es ist bei der Lebensmitteltrocknung nicht einfach die Trocknungsgeschwindigkeit in diesem Abschnitt zu erhöhen. Um die Wärmeübertragung zu verbessern, müssten höhere Temperaturen oder höhere Luftgeschwindigkeiten angewendet werden, was in beiden Fällen zu einer höheren Oberflächentemperatur des Produkts führen würde. Das Produkt kann dann Hitzeschäden erleiden. Das Produkt kann auch in den äußeren Schichten so schnell austrocknen, dass sich eine Haut oder Kruste bildet. Dies führt in der Regel dazu, dass die Trocknungsrate Stofftransport limitiert wird, da die Stoffdiffusion in der festen Schicht in der Regel um mehrere Größenordnungen schlechter ist als die Temperaturleitfähigkeit. Im weiteren Trocknungsverlauf kann es dann auch zu Rissbildungen oder zum Aufplatzen der Oberfläche kommen. Beides Phänomene, die vor allem bei der Sprühtrocknung häufig auftreten (siehe Kapitel 4).

Der dritte Trocknungsabschnitt (3. TA) beginnt, wenn an die Produktstrukturen gebundenes Wasser entfernt wird. Dafür ist zusätzliche Energie für die Desorption des Wassers erforderlich, was einen weiteren Widerstand für den Trocknungsprozess darstellt. Ob dieser Bereich bei industriellen Trocknungsprozessen erreicht wird oder nicht, hängt von der Hygroskopizität des Produktes und der Zielfeuchte ab.

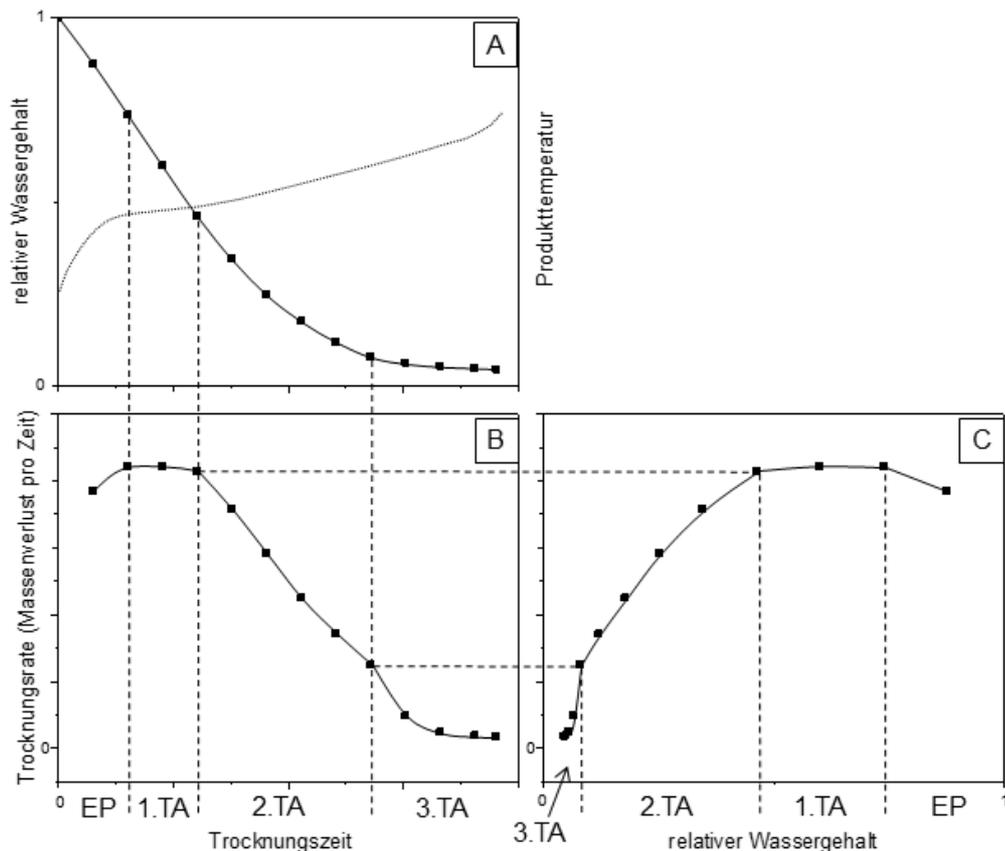


Abb. 3.1: Schematische Trocknungskurven, abstrahiert aus experimentellen Heißlufttrocknungsdaten von Karottenscheiben in unterschiedlichen, häufig vorkommenden Auftragsarten. A: relativer Wassergehalt (WG) über der Trocknungszeit zusammen mit einer typischen Temperaturkurve (gepunktete Linie). B: Trocknungsrate über der Trocknungszeit und C: Trocknungsrate über dem WG (Gaukel et al., 2017).

Die Trocknungsabschnitte sind an der Trocknungskurve nur erkennbar, wenn die Trocknungsgeschwindigkeit gemäß Abb. 3.1 B und C analysiert wird. Die Steigung der Kurve in Abb. 3.1 C kann je nach den Eigenschaften des getrocknetem Produktes unterschiedlich sein (Mujumdar, 2015). Wenn der Prozess fortgesetzt wird, steigt die Produkttemperatur bis zur Temperatur der Heißluft an.

Bei industriellen Lebensmittel-trocknungsprozessen ist es schwierig, die exakte Länge der einzelnen Trocknungsperioden zu bestimmen. Die Prozessbedingungen sind nicht an allen Stellen der Trockenkammer gleich und die einzelnen Lebensmittel auch nicht exakt identisch. Daher befinden sich nicht alle Lebensmittelteile zur gleichen Zeit im gleichen Trocknungsabschnitt. Aus diesem Grund ist der Übergang zwischen den Trocknungsperioden in einer industriellen Anlage nicht scharf, sondern (sehr) fließend. Der charakteristische Wert zum Vergleich von industriellen Trocknungsprozessen ist daher die Zeit für den gesamten Prozess, bis alle Produkte ihren endgültigen Feuchtigkeitsgehalt erreicht haben. Die Trocknungszeit variiert je nach Prozessbedingungen und Produkt (siehe auch Kapitel 3.6). Bei welchem Wassergehalt ein akzeptabler Trockenzustand erreicht wird, hängt sehr vom Verwendungszweck des Produktes ab (Jangam et al., 2010).

3.4 Besonderheiten bei der Anwendung von Mikrowellen zur Energiezufuhr

3.4.1 Theoretische Grundlagen

Mikrowellen sind elektromagnetische Wellen im Frequenzbereich zwischen 300 Mhz und 300 Ghz. Da Lebensmittel nicht magnetisierbar sind, wird im Folgenden nur auf den Einfluss des elektrischen Feldes eingegangen.

Wird ein Dielektrikum (elektrisch nicht leitendes Material) einem elektrischen Feld \vec{E} ausgesetzt, kommt es dennoch zu einer Verschiebung vorhandener Ladungsschwerpunkte. Diese Polarisation kann unterschiedlicher Natur sein, wie Atompolarisation, Elektronenpolarisation, Orientierungspolarisation oder Grenzflächenpolarisation (Detlefsen and Siart, 2006). Den Zusammenhang zwischen der elektrischen Flussdichte \vec{D} und dem elektrischen Feld liefert

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} \quad \text{Gl. 3.2}$$

hierin sind ε_0 und ε_r die Dielektrizitätskonstante im Vakuum bzw. die relative Dielektrizitätskonstante des Produktes. Letztere drückt aus, um welchen Faktor die elektrische Flussdichte, basierend auf den Eigenschaften des Produktes, gegenüber dem Zustand im Vakuum verändert wird. Die relative Dielektrizitätskonstante ist damit eine Stoffeigenschaft.

Im elektromagnetischen Wechselfeld (also im Mikrowellenfeld) kommt es allerdings zu einer dynamischen Umpolarisation, der die beteiligten Teilchen nicht beliebig schnell folgen können. Liegt die Frequenz des Wechselfeldes im Bereich der sogenannten anomalen Dispersion, kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen Polarisation und der die Umpolarisation induzierenden Feldstärke. Eine anomale Dispersion liegt dann vor, wenn die Frequenz mindestens so hoch ist, dass die Teilchen der Umpolarisation nicht bis in den Gleichgewichtszustand folgen, die Frequenz aber unterhalb der Größe liegt, in der sich die Teilchen gar nicht mehr polarisieren. In diesem Frequenzbereich liegt die Relaxationszeit eines oder mehrerer Polarisationsmechanismen in der Größenordnung der Schwingungsdauer der elektromagnetischen Welle (Debye, 1929).

In Bereichen anomaler Dispersion kommt es zu Wirkverlusten, die eine Erwärmung des Dielektrikums zur Folge haben. Mathematisch wird dies abgebildet, indem die relative Dielektrizitätskonstante als komplexe Größe dargestellt wird:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - i \cdot \varepsilon_r'' \quad \text{Gl. 3.3} \quad \text{mit} \quad \tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Dabei wird ε_r' als Dielektrizitätskonstante, ε_r'' als Verlustfaktor und $\tan \delta$ als Verlustwinkel bezeichnet. Bei bekannter Feldstärke E kann die Verlustleistungsdichte P_V berechnet werden nach (Meredith, 1998):

$$P_V = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r'' \cdot E^2 \quad \text{Gl. 3.5}$$

Darin ist f die Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes. Die an einem Punkt im Produkt erzeugte Leistung ist demnach neben den Prozessgrößen im Wesentlichen vom Verlustfaktor abhängig. Ein damit verbundener Temperaturanstieg hängt dann nur noch von der Einwirkdauer und der Wärmekapazität des Produktes ab. Es gilt für eine adiabate Temperaturerhöhung (Schubert et al., 1991):

$$dT = \frac{P_V}{\rho \cdot c_p} \cdot dt \quad \text{Gl. 3.6}$$

Die wesentliche Schwierigkeit bei Mikrowellenerwärmungsprozessen ist nun die genaue vorher-sage welchen Wert das elektrische Feld an einem bestimmten Ort und zu einem bestimmten Zeitpunkt im Produkt annimmt. Hier spielen zahlreiche weitere Faktoren eine Rolle, deren genaue Beschreibung hier zu weit führen würde, die aber in einschlägiger Literatur nachgelesen werden können. Grundsätzlich gibt es aber folgende Einflussfaktoren:

- Die elektromagnetische Welle (EW) muss das Produkt treffen. Dies ist umso wahrscheinlicher je größer das Produkt ist und je länger das Produkt dem Wechselfeld ausgesetzt ist (Schubert et al., 1991; Risman and Ohlsson, 1992).
- Die EW muss in das Produkt eindringen. Dies hängt vom Brechungswinkel and den Grenzflächen und damit von der Oberflächenkrümmung und von den Stoffeigenschaften ab (Schubert et al., 1991).
- Ist die EW in das Produkt eingetreten, wird sie logarithmisch abgeschwächt gemäß (Schubert et al., 1991):

$$E(x) = E_0 \cdot e^{-\frac{x}{s_{th}}} \quad \text{Gl. 3.7} \quad \text{mit} \quad s_{th} \approx \frac{\lambda_0 \cdot \sqrt{\varepsilon_r'}}{\pi \cdot \varepsilon_r''} \quad \text{für} \quad \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \ll 1 \quad \text{Gl. 3.8}$$

hierin ist x die von der Welle im Produkt zurückgelegte Wegstecke, E_0 die elektrische Feldstärke an der Produktoberfläche und s_{th} die theoretische Eindringtiefe. Das ist die zurückgelegte Wegstecke bei der das E-Feld auf $1/e$ seines anfänglichen Wertes zurückgegangen ist.

- Die EW kann je nach Oberflächenkrümmung und Brechungseigenschaften innerhalb des Produktes hin und her reflektiert werden oder auch aus diesem wieder austreten (Rother, 2010).

3.4.2 Spezifische Auswirkungen der Nutzung von MW in Trocknungsprozessen

3.4.2.1 Erwärmung und selektive Trocknung

Die eine Erwärmung grundsätzlich beeinflussenden Faktoren wurden in Kapitel 3.4.1 dargestellt. Im konkreten Fall der Trocknung ist Wasser das Zielmedium (ggf. Eis bei einer GT). Die sowohl

industriell wie im Privathaushalt am häufigsten genutzte MW-Frequenz ist 2,45 GHz. Die dielektrischen Eigenschaften von Wasser, Eis und zum Vergleich weiteren typischen Lebensmitteln sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1: Dielektrischen Eigenschaften verschiedener Lebensmittel und theoretische Eindringtiefe bei 2,45 GHz (Tang, 2005).

Lebensmittel	Temperatur / °C	ϵ'_r	ϵ''_r	s_{th} / mm
dest. Wasser	20	78,2	10,3	16,8
Eis	-12	3,2	0,003	11615
Öl	25	2,5	0,14	220
Kartoffeln	25	54	16	9
Äpfel	22	57	12	12,3

Beim Studium der Werte wird deutlich, dass Wasser aufgrund des Polarisierungsmechanismus der Dipolausrichtung der Wassermoleküle den wesentlichen Beitrag zur Produkterwärmung leistet. Daher ist die Absorption der EW in wasserreichen Produkten gut und damit die theoretische Eindringtiefe gering. Anders als in Öl, in dem viel weniger Polarisierungseffekte möglich sind oder bei Eis in dem die Dipole fest in die Kristallstruktur eingebunden sind und sich daher nur wenig bewegen können. Das heißt, wasserreiche Bereiche erwärmen sich zwar gut, allerdings findet diese Erwärmung hauptsächlich in den Randbereichen statt. Hierzu sei noch angemerkt, dass die zur Erwärmung führende Verlustleistungsdichte im Vergleich zum E-Feld nur die halbe Eindringtiefe hat (Schubert et al., 1991). Dies kann aus einsetzen von Gl. 3.5 in Gl. 3.7 erhalten werden. Daher liegt die für eine Erwärmung relevante Eindringtiefe bei wasserreichen Produkten in der Größenordnung weniger Millimeter. Für eine gleichmäßige Produkterwärmung ist dies zwar ungünstig, im Trocknungsprozess spielt dies aber nur eine untergeordnete Rolle oder wirkt sich sogar positiv aus. Zu Beginn der Trocknung werden die Produkte außen erwärmt, wo das Wasser leicht abtransportiert werden kann. Mit fortschreitender Trocknung wandert die Trocknungsfront im 2. TA immer weiter ins Produktinnere. Die Mikrowellen werden in den trockenen äußeren Schichten kaum absorbiert und erwärmen weiter die wasserreiche nach innen wandernde Trocknungsfront. In der Summe werden wasserreiche Stellen im Produkt selektiv erwärmt und es kommt nivellierenden Effekten (Zhang et al., 2006). Neben anderen Gründen, wie z. B. Fokussierungseffekten, kann dies auch zu heißen und kalten Stellen oder sogar zu einem umgekehrten Temperaturgradienten im Produkt führen (das Zentrum ist wärmer als die Umgebung). Damit sind insbesondere im 2. und 3. TA die klassischen Wärmeübergangswiderstände nicht mehr relevant und die Trocknungsgeschwindigkeit wird von Stofftransportwiderständen in den trockenen Produktteilen dominiert.

3.4.2.2 Die Produktstruktur beeinflussende Effekte

In der Realität ist es allerdings in der Regel so, dass der durch die Erwärmung im Lebensmittel erzeugte Wasserdampf durch entsprechenden Druckanstieg eventuelle Stofftransportbarrieren überwindet. Dies kann sich günstig auf Produktstrukturen auswirken, wie das sogenannte „Puffen“. Dies tritt dann auf, wenn die Verdampfungsrate im Inneren des Produkts höher ist als die Transportrate des Dampfes zur Außenseite des Produkts und die Produktmatrix flexibel genug ist, um dem Innendruck nachzugeben. Dann führt der innere Überdruck zu einer Produktexpansion. Je nachdem ob sich die Produktmatrix im Laufe der Trocknung durch weiteren Wasserverlust verfestigt, bleiben diese aufgeblähten Strukturen erhalten. Typisch sind dann wenige große

Produktporen im Innern. Oder es kommt zur Lochbildung und die Strukturen fallen wieder in sich zusammen. Ist die Produktmatrix zu starr, können Produkte unter dem Überdruck auch zerplatzen. Die hierbei möglichen Produktstrukturen und deren Auswirkungen auf die Produkteigenschaften wurden von uns ausführlich untersucht und sind in Kapitel 3.7.3 in Auszügen beschrieben.

Aus den oben genannten Gründen ist bei der Mikrowellentrocknung die Trocknungsrate normalerweise in allen Abschnitten des Prozesses proportional zur absorbierten Mikrowellenleistung. Erst am Ende der Trocknung, bei nur noch sehr wenig verfügbarem Wasser nimmt der Verlustfaktor des Produktes schnell ab (Gaukel et al., 2017). Wenn die Mikrowellenleistung an diesem Punkt des Trocknungsprozesses nicht reduziert wird, steigt die elektromagnetische Feldstärke im Prozessraum, was im Extremfall zu Lichtbogen- oder Plasmabildung führen kann. Auch erwärmen sich dann die trockenen Produktteile und es kann, insbesondere an Produkthecken, durch das Eindringen von MW aus verschiedenen Raumrichtungen zu Verbrennungen kommen.

3.5 Berechnung des Trocknungsverlaufs

3.5.1 Prozessmodellierung

Die in den Trocknungsabschnitten ablaufenden Transportvorgänge können grundsätzlich durch Lösen der entsprechenden Differentialgleichungen für den Stoff- und den Wärmetransport (Fick- und Fouriersgesetz), sowie weiteren strömungsdynamischen Betrachtungen zur Ermittlung der Transportkoeffizienten berechnet werden. Für eine Modellierung der Energiezufuhr mittels elektromagnetischer Wellen, kommt die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen dazu. So könnte auf Basis von Prozessgrößen (Druck, Temperatur, Luftgeschwindigkeit und Luftzustand) mit Kenntnis der Stoffparameter (Diffusionskoeffizient, Temperaturleitfähigkeit, dielektrische Eigenschaften...) die Veränderung von Wassergehalt und Produkttemperatur und damit die Trocknungszeit berechnet werden. Aufgrund des komplexen Zusammenspiels von sich während der Trocknung ändernden Transportkoeffizienten, vor allem produktseitig durch Krustenbildung, Ausbildung poröser Strukturen, fortschreitender Wasserbindung, sowie einer üblicherweise gleichzeitig stattfindenden Produktschrumpfung, gelingt es für komplex aufgebaute Lebensmittel aber nur eingeschränkt den realen Trocknungsverlauf auf diese Weise zu berechnen. Hinzu kommt, dass viele Stoffdaten von Wassergehalt, Temperatur und auch von der Raumrichtung abhängen. Durch die Nutzung moderner Simulationswerkzeuge sind zwar in einigen Teilbereichen Fortschritte gemacht worden, dennoch ist man noch weit davon entfernt alle oben genannten Phänomene in einem Modell zu beschreiben. Für die „Prozessmodellierung“ werden daher immer noch sehr häufig empirischen Ansätze genutzt, von denen es zahlreiche gibt (Feng et al., 2012).

3.5.2 Produktmodellierung

Für den für die Lebensmittelverarbeitung eigentlich interessanten Bereich der „Produktmodellierung“ gibt es in der Literatur allerdings nur wenige Ansätze. Eine "Produktmodellierung" würde bedeuten, die berechneten Daten der lokalen Produkttemperatur, des Drucks und der Feuchtigkeit in Änderungen der Produkteigenschaften zu übertragen. Dies sind sowohl strukturelle Aspekte, die die Volumenretention, Härte und Rehydrationsrate bestimmen als auch inhaltsstoffliche Aspekte, die z. B. zu Farb- und Konzentrationsänderungen führen, nicht zu vergessen die sensorische Qualität. Letztere basiert auf oft komplexen chemischen Reaktionen, die nicht vollständig verstanden sind. Selbst wenn die diesen Produktveränderungen zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Prinzipien bekannt wären, macht die heterogene Mehrphasigkeit vieler Lebensmittel (Zellstruktur, Fasern, Suspensionen, Emulsionen, ...) eine "Produktmodellierung"

bis heute unmöglich. Letztlich bleibt derzeit nur die empirische Korrelationen (Wang et al., 2009; Bal et al., 2011; Kumar et al., 2014; Qi et al., 2014; Karacabey et al., 2015).

3.5.3 Neuronale Netze

Eine weitere Strategie zur "Prozess- und Produktmodellierung" ist die Verwendung von künstlichen neuronalen Netzen (NN), auch „künstliche Intelligenz“ genannt. Die Grundidee besteht darin, ein selbstlernendes System zu entwerfen, das auf empirischen Korrelationen zwischen den Eingangs- und Ausgangsparametern basiert. Ein umfassender Überblick über diese Techniken, die bei der Trocknungsmodellierung eingesetzt werden, wird von *Aghbashlo et al.* (Aghbashlo et al., 2015) gegeben. In den Schlussbemerkungen stellen die Autoren fest, dass diese Methoden grundsätzlich ein hohes Potenzial zur Modellierung, Optimierung, Überwachung und Steuerung von Trocknungsprozessen haben und sogar andere verfügbare Techniken übertreffen, aber sie raten auch, dass NN's bevorzugt als Ergänzung und nicht als alternative Techniken eingesetzt werden. Ein großer Nachteil aus wissenschaftlicher Sicht ist, dass selbst wenn ein NN einen gewünschten Parameter in Abhängigkeit von mehreren Prozessparametern sehr gut vorhersagen kann, man nichts über die physikalischen Prinzipien dieser Korrelation lernen kann, da sie rein empirisch und nicht im Detail aus dem NN extrahierbar ist.

3.5.4 Validierungsmethoden

Eine große Herausforderung ist die detailgenaue Validierung von Trocknungsmodellen bzw. Simulationen. Damit ist nicht eine vergleichsweise einfache Validierung von Prozessendpunkten gemeint sondern eine dem Prozessverlauf folgende Validierung im Gesamtprodukt. Dies ist sinnvoll und notwendig wenn Modelle z. B. Finite-Elemente/Differenzen-Methoden, eine Menge Informationen über im mikroskaligen Bereich liefern. So ist eine Messung von Temperatur-, Feuchte- und Druckdaten, je nach Prozessart, bereits für integrale Werte anspruchsvoll und für 3D-aufgelöste Daten mit klassischen Messsensoren nicht leistbar.

Die Magnetresonanztomographie (engl. NMR) bietet die Möglichkeit, die Verteilung von Wasser und Temperatur im Produkt online und zerstörungsfrei während des Prozesses zu untersuchen. Dies ist ein wertvolles Werkzeug zur Verifizierung von 3D-Berechnungen (Knoerzer et al., 2004). Mit hochauflösender 3-D-NMR können auch Daten zur Produktzusammensetzung erhalten werden. Zusammen mit einer Mikrowellenfeldsimulation war es so möglich, die Erwärmung eines Modelllebensmittels und eines Hähnchenflügels zu simulieren und zu validieren (Knoerzer et al., 2008).

Da die NMR auf der Analyse von Wassermolekülen basiert, versagt sie in der Regel bei der detailgenauen Untersuchung von wasserarmen / trockenen Strukturen. Hierzu wurden in den letzten Jahren vermehrt tomographische Röntgenuntersuchungen (CT) eingesetzt. Diese liefern immer dann ein kontrastreiches Ergebnis, wenn große Dichteunterschiede vorliegen. Dies ist bei trocknen Strukturen zumindest zwischen Luft und dem trockenen Matrixmaterial der Fall. Eine Herausforderung in der Anwendung der Technik ist es, wie auch bei der NMR, eine für die Strukturanalyse ausreichend hohe Auflösung bei für die Anwendung akzeptablen Messzeiten zu erhalten. Mit diesem Verfahren konnten wir selbst trockene Produkte im Detail untersuchen. Weitere Details dazu sind in Kapitel 3.7.4 beschrieben.

Relativ neu ist die Anwendung von Neutronenstrahlung in der Analyse von Lebensmittelstrukturen. Der Vorteil liegt in der guten Durchdringung von metallischen Strukturen. Dies ermöglicht es dem Anwender Versuchsaapparaturen im Strahlenfeld zu platzieren und so in-situ Messungen im Versuchsablauf durchzuführen. Allerdings sind dafür geeignete Neutronenstrahlungsquellen

nicht weit verbreitet und bisher nur in einzelnen wenigen Forschungszentren verfügbar. Auch bietet diese Technik derzeit nur grobe Auflösungen, die für eine strukturelle Analyse von zellulären Materialien nicht ausreicht. Weitere Details zu dieser Methode finden sich beispielsweise in (Hilmer et al., 2020).

3.6 Bekannte PEF ausgewählter Trocknungsverfahren

3.6.1 Heißlufttrocknung

Die konventionelle HT wird aufgrund der geringen Kosten (Soysal et al., 2009) und der einfachen Handhabung (Megías-Pérez et al., 2014) bis heute weitestgehend als Methode bevorzugt. Sie macht etwa 85 % aller industriellen Trocknungsprozesse aus (Mujumdar and Beke, 2003). Die relativ langen Trocknungszeiten und meist hohen Temperaturen dieser Trocknungsart führen jedoch zu Struktureinbußen und zum Abbau von wertgebenden Inhaltsstoffen. Am Beispiel von Erdbeeren wurde festgestellt, dass nach einer Lufttrocknung bei nur 65 °C über 50 % der Ascorbinsäure und der Polyphenole abgebaut sind (Orak et al., 2012). Ähnliches wurde für Äpfeln festgestellt (Cui et al., 2008; Henríquez et al., 2012). Außerdem führt die HT häufig zu einer Farbänderung der Produkte (Chua et al., 2001). Auch die Produktstruktur wird durch das Verfahren stark verändert. So führt die HT bei Erdbeeren (Bruijn and Bórquez, 2014) und Äpfeln (Witrowa-Rajchert and Rzaca, 2009) zu einem geringen Volumenerhalt von unter 30 % (Janković, 1993). Bei Karotten sind sogar Werte von unter 15 % dokumentiert (Aversa et al., 2012). Es kommt dabei oft zur Ausbildung einer dicken harten Kruste.

3.6.2 (Mikrowellen-) Vakuumtrocknung

Die Vakuumtrocknung ist ein Verfahren, das eine schonendere Trocknung erlaubt (Durance and Wang, 2002). Die reduzierten Arbeitsdrücke führen zu einer schnellen Verdampfung des Wassers bei relativ niedrigen Temperaturen (Figiel et al., 2010), wodurch chemische, sensorische und ernährungsphysiologische Veränderungen im Produkt verringert werden (Drouzas, 1996). In Vakuumtrocknern kann Energie durch Kontaktplatten, Strahlungswärme oder Mikrowellen zugeführt werden. Die Mikrowellenvakuumtrocknung (MWVT) ist hierbei die effizienteste Art der Erwärmung. Durch geeignete Wahl der Produktabmessungen sowie zielgerichtete Steuerung und Auslegung der Prozessanlagen ist heutzutage eine homogene Erwärmung und Trocknung von Produkten mittels Mikrowellen möglich (van Remmen et al., 1996; St-Denis et al., 2001; Feher et al., 2007; Li et al., 2011), siehe auch Kapitel 3.4.2. Mit der MWVT kann in der Regel ein besserer Volumenerhalt, verglichen mit der HT erzielt werden, wie schon am Beispiel von Erdbeeren (Bruijn and Bórquez, 2014), Äpfeln (Sham et al., 2001) gezeigt wurde. Hier wird der sogenannte Puffing-Effekt ausgenutzt (siehe Kapitel 3.4.2.2).

3.6.3 Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung (GT) wird hauptsächlich angewendet, um qualitativ hochwertige, getrocknete Obst- und Gemüseprodukte herzustellen (Huang et al., 2009a). Sie wird daher häufig als Referenz-trocknungsverfahren angeführt und für Vergleiche mit anderen Trocknungsverfahren herangezogen. Dies ist auf einen hohen Volumen- und Inhaltsstoffgehalt bei der GT zurückzuführen. Für beerenartige Früchte sind beispielsweise Volumenerhalte von 83-93 % dokumentiert (Janković, 1993). Ähnliches haben wir in eigenen Arbeiten [T8] bei der Gefriertrocknung von Karottenwürfeln festgestellt. Der Volumenerhalt betrug 73 % im Vergleich zu 25 % bei MWVT und 15 % bei HT. Orak et al. (Orak et al., 2012) haben am Beispiel von Erdbeeren festgestellt, dass bei der GT ein im Vergleich zur HT um 50 % höherer Ascorbinsäure- und Polyphenolgehalt erreicht wird. Die Retention von Ascorbinsäure bei gefriergetrockneten Äpfeln wird mit 97 %

angegeben (Cui et al., 2008). Die durch reine Gefriertrocknung erhaltene feine Textur ist jedoch nicht für alle Anwendungen getrockneter Produkte wünschenswert. Einerseits werden Produkte spröde und zerbrechlich, andererseits wird durch die feinporige Struktur der Farbeindruck der Produkte im trockenen Zustand oft schlechter als bei anderen Trocknungsverfahren. So wurde für Erdbeeren (Xu et al., 2006) festgestellt, dass die Helligkeitswerte einer L-a-b-Messung der GT Produkte mehr als 12 % über denen der Rohware lagen. Für Karotten kommen wir zu ähnlichen Ergebnissen [T8]. Der Farberhalt in rehydrierten Produkten ist davon allerdings nicht betroffen und in aller Regel sehr gut. Die sehr niedrigen Trocknungsraten bedingen aber einen sehr hohen Zeitaufwand für Gefriertrocknungen (Zhang et al., 2006). Daraus resultieren die im Vergleich zu anderen Trocknungsverfahren höchsten Investitions- und Betriebskosten.

3.7 Eigene Forschungsarbeiten

3.7.1 Einführung und Überblick

Wie in Kapitel 3.6 beschrieben, erzeugen die verschiedenen Trocknungsverfahren sehr spezifische Produktstrukturen. Diese können für die Produkteigenschaften gewünscht aber auch ungewünscht und nachteilig sein. Zur gezielten Einstellung von gewünschten Produkteigenschaften stehen in einem Einzeltrocknungsverfahren nur wenige Parameter zur Verfügung (oft nur die Trocknungstemperatur). Dementsprechend eng ist das Spektrum der erzielbaren Produkteigenschaften. Ziel der eigenen Forschungsarbeiten war, dieses Spektrum an erzeugbaren Produkteigenschaften durch Kombination verschiedener klassischer Trocknungsverfahren und Erwärmungsmechanismen zu erweitern. Schwerpunkte der Forschungen sind dabei der Einsatz von MW zur Erwärmung sowie die Inhaltsstoffveränderungen und die Mechanismen der Strukturausbildung im Verlauf der Trocknungsprozesse und deren Kombinationen (PSF). Darüber hinaus haben wir an ausgewählten Beispielen die SEF untersucht. Diese, für die Produktgestaltung notwendigen Funktionen, wurden für zahlreiche Prozesse von uns erstmals beschrieben und ermöglichen dem Produktgestalter nun eine gezielte Prozessauswahl.

In der Literatur wurden bereits Kombinationsmöglichkeiten der Grundtrocknungsarten beschrieben. So kann beispielweise Mikrowellenenergie als alternative Energiequelle in herkömmlichen Gefriertrocknungsprozessen genutzt werden, um den Wärmeübergangswiderstand zu minimieren (Duan et al., 2007; Duan et al., 2008; Abbasi and Azari, 2009; Wang et al., 2009). Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Gefriertrocknung mit anderen Trocknungsarten seriell zu verknüpfen, beispielsweise mit einer MWVT, einer HT oder einer Trocknung mittels Infrarotstrahlung (Xu et al., 2005; Pan et al., 2008; Shih et al., 2008; Huang et al., 2009b). Ebenso gibt es Untersuchungen zur Verbindung von GT mit HT (Reyes et al., 2008). Auch die MWVT wurde auf unterschiedliche Art und Weise mit einer konventionellen HT verknüpft (Cui et al., 2003; Hu et al., 2006). *Zhang et al.* (Zhang et al., 2006) merken allerdings an, dass noch Defizite bei der Festlegung der Art und Reihenfolge der anzuwendenden Trocknungsverfahren sowie des Wechselzeitpunktes bestehen. Sie führen an, dass der Fokus der Untersuchungen mehr auf die Prozesstechnologie gelegt werden sollte.

Die eigenen Forschungsarbeiten starten daher mit dem Aufbau und der Prozessbeschreibung einer für die Untersuchungen notwendigen Prozessanlage (Kapitel 3.7.2). Die ersten Forschungen konzentrieren sich auf die Strukturausbildungen in einer kontinuierlichen Matrix (Kapitel 3.7.3) und werden dann erweitert in den Bereich der Eigenschaftsgestaltung zellulärer Produkte (Kapitel 3.7.4). Einen Überblick über die Einordnung der eigenen Forschungsarbeiten im Produktgestaltungsprozess gibt Abb. 3.2.

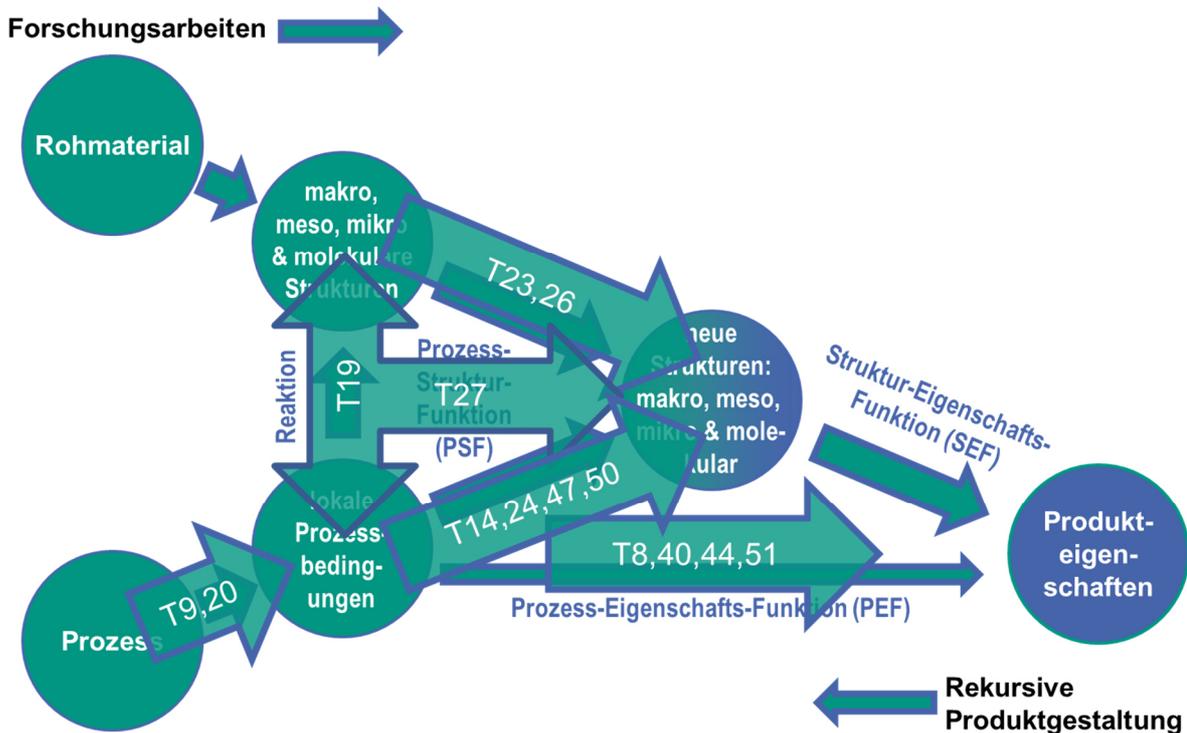


Abb. 3.2: Überblick zur Einordnung der Forschungsarbeiten zur Gestaltung stückiger, getrockneter Lebensmittel im Produktgestaltungsprozess

3.7.2 Modularer Trocknungsprozessor

Um den Einfluss von unterschiedlichen Trocknungsprozessen mit verschiedenen Prozessbedingungen auf die Produktentwicklung überhaupt vergleichbar untersuchen zu können, haben wir zunächst eine Anlage im kleinen Technikumsmaßstab entwickelt, in der verschiedene Trocknungsprozesse unter definierten Prozessbedingungen durchgeführt werden können [T9]. Die Anlage wurde in einem gemeinsamen Forschungsprojekt zusammen mit der Firma Merk Process GmbH (Laufenburg) entwickelt und ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Der Trocknungsprozessor zeichnet sich durch seine modulare Bauweise aus, die es erlaubt, verschiedene Energieeintragungsarten seriell und/oder parallel miteinander zu verknüpfen. Die Anlage arbeitet im kg-Maßstab. Je nach Anwendungsfall besteht die Möglichkeit das Produkt im Verfahrensraum in einer Trommel oder auf einem Drehteller zu trocknen. Beide können ohne ein Öffnen der Anlage zusammen mit dem Produkt inline gewogen werden. So können die Verfahren der Kontakt-, Mikrowellen-, Infrarot-, Heißluft-, Vakuum-, Mikrowellenvakuum- und Gefriertrocknung separat oder in Kombinationen durchgeführt werden. Die Trocknungsverlaufskurve und die Oberflächentemperatur des Produkts sowie der Luftzustand im Heißluftbetrieb werden inline gemessen. Die Leistungsfähigkeit und die Vergleichbarkeit der Anlage mit in der Literatur dokumentierten Daten zur Trocknungszeit und Produktvolumenretention für Vergleichsprozesse konnte gezeigt werden.

Erste Untersuchungen anhand von Karottenwürfel konnten bestätigen, dass je nach Trocknungsart sehr unterschiedliche Produktstrukturen erzeugt werden können. In serieller Kombination von GT und MWVT war es möglich unter Beibehaltung von mit der Gefriertrocknung vergleichbaren Produktstrukturen die Trocknungszeit um 40 % zu verkürzen [T8].

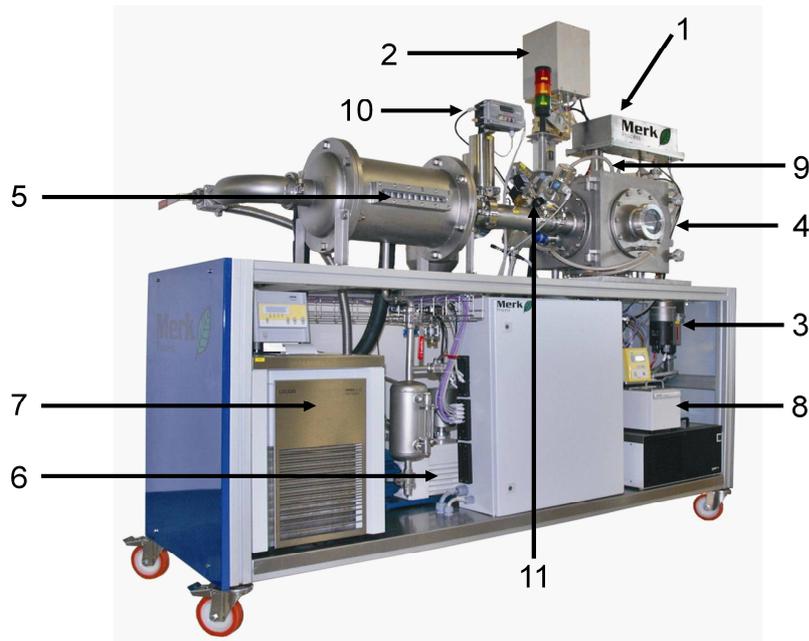


Abb. 3.3: Der modulare Trocknungsprozessor: 1. Wägeeinheit, 2. Magnetron bis 820 W leistungsgeregelt, 3. Lufterhitzer bis 200 °C und bis zu 70m³/h, 4. Verfahrensraum, 5. Kondensator, 6. Vakuumpumpe bis 0,05 mbar, 7. Kryostat zur Kondensatorkühlung bis -40 °C, 8. Kontaktheizungsbad -20 – 150 °C, 9. Einbauvorrichtung für Strahlungstrocknung bis 200 W, 10. Drucksteuerung, 11. IR-Sensor für Messung der Produktoberflächentemperatur [T9].

3.7.3 Produktgestaltung durch Expansion von Stärkeextrudaten im Trocknungsprozess

Die hier vorgestellten produktspezifischen Forschungsarbeiten untersuchen die Eigenschaftsänderungen eines homogenen Rohmaterials unter verschiedenen Prozesseinflüssen. Die Verwendung eines homogenen Rohmaterials bietet den Vorteil den Einfluss der Prozesse auf die Strukturbildung unabhängig von einer bereits existierenden Struktur, wie z. B. bei zellulären Produkten, zu untersuchen. Als Rohmaterial haben wir ein stärkebasiertes Extrudat verwendet. Für den Strukturierungsprozess haben wir schwerpunktmäßig ein Mikrowellenvakuumtrocknungsverfahren gewählt. Die Strukturierung basiert bei dieser Prozesswahl im Wesentlichen auf der Materialexpansion durch Porenbildung aufgrund von Wasserverdampfung im Inneren des Produkts. Der Vorgang wird auch als „Puffing“ bezeichnet (s. auch Kapitel 3.4.2.2). Bei dem untersuchten Produkttyp handelt es sich um sogenannte Snacks der zweiten Generation. Snacks der ersten Generation werden in einem klassischen Extrusionsprozess inklusive der am Ende für die Strukturausbildung notwendigen Expansion hergestellt. Snacks der zweiten Generation werden in einem nicht expandierenden Extrusionsprozess zunächst als Pellets produziert und dann in einem separaten Prozess, getrennt vom Extrusionsprozess, expandiert. Dies bietet für die Produktgestaltung wesentlich mehr Freiheitsgrade im Strukturierungsprozess. Während der Strukturierung findet in diesem Verfahrensschritt auch die Endtrocknung der Produkte statt. Die genauen Vorteile dieser Herstellungsweise gegenüber einer direkten Produktexpansion sind unter anderem in T14 beschrieben.

3.7.3.1 Einflussfaktoren auf die Trocknungsrate

Intensiv haben wir den Einfluss der Mikrowellenleistung, der Anfangsmenge und des Druckniveaus auf die Trocknungskinetik von extrudierten, stärkebasierten Pellets untersucht. Abb. 3.4 zeigt exemplarisch einige Ergebnisse. Wie erwartet verringert sich die Trocknungszeit signifikant mit einer Erhöhung der Mikrowellenleistung. Der Systemdruck hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die Trocknungszeit. Auch wird die Trocknungszeit kürzer bei einer Verringerung der Probenmenge. Wir konnten damit zeigen, dass Trocknungsrate (hier τ , in $T24 \text{ 1}/\tau$) mit steigender produktspezifischer Mikrowellenleistung ansteigt [T14, T24].

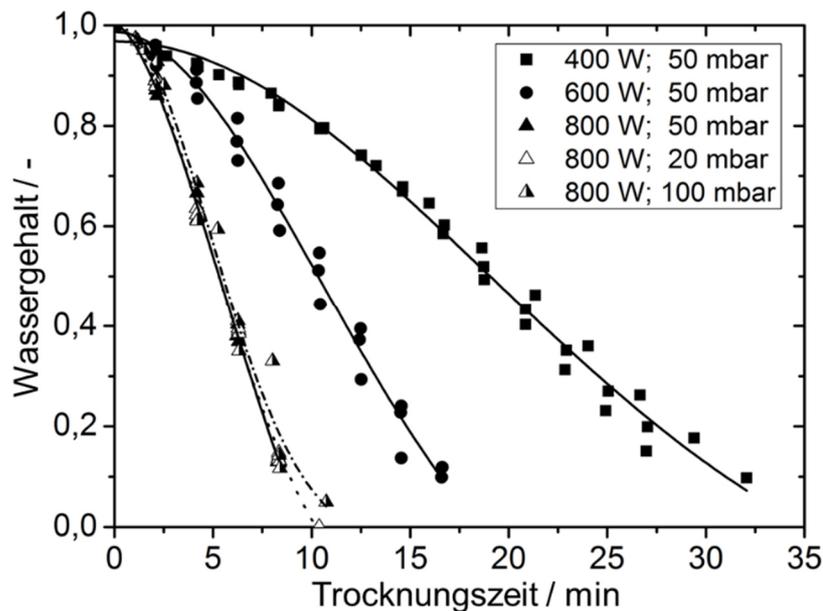


Abb. 3.4: Trocknungsverlauf von Pellets bei einer Anfangsmasse von 200 g für verschiedene MW-Leistungen und Anlagendrücke. Linien gefittet nach dem Modell von *Balbay und Sahin* (Balbay and Sahin, 2012) [T14].

Desweiteren haben wir 13 in der Literatur beschriebene empirische und semi-empirische Modelle zur Beschreibung der Trocknungskinetik angewendet. Das semi-empirische Modell von Balbay- und Sahin (Balbay and Sahin, 2012) ergab die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Daten. Abb. 3.4 zeigt dies exemplarisch. Die Modellgleichung lautet:

$$WG = b + (1 - a) \cdot \exp(-kt^n) \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die Daten der Anpassungsparameter sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Unter der Annahme einer stoffübergangslimitierten Trocknungsrate haben wir basierend auf dem 2. Fick'schen Gesetz für die oben genannten Prozesse auch die effektiven Diffusionskoeffizienten (abhängig von der ausgebildeten Produktform) berechnet. Details zur Produktform sind in Kapitel 3.7.3.3 beschrieben, die Berechnungsgleichungen in T14. Eine Übersicht der Ergebnisse zeigt ebenfalls Tab. 3.2. Folgerichtig steigt der effektive Diffusionskoeffizient mit der MW-Leistung und ist quasi unabhängig von Anlagendruck.

Tab. 3.2: Parameter der Trocknungsexperimente: MW-Leistung: P_{MW} , Anfangsmasse: m_0 , Anlagendruck: p . Koeffizienten des Modells nach Balbay und Sahin (Balbay and Sahin, 2012), siehe.Gl. 3.9; Volumenexpansionsindex EI und effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} [T14].

Prozessparameter			Balbay und Sahin Modellparameter								EI		D_{eff}	
P_{MW}	m_0	p	a [-]		b [-]		k [1/s]		n [-]		-	-	zylindr. Pellet	spherischer Pellet
[W]	[g]	[mbar]	Mittelwert	Std.-abw.	Mittelwert	Std.-abw.	Mittelwert	Std.-abw.	Mittelwert	Std.-abw.	Mittelwert	Std.-abw.		
400	200	50	-13,13	18,70	-13,15	18,70	0,0010	0,0009	1,59	0,07	0,82	0,03	3,414E-09	3,588E-09
600	200	50	-2,23	2,89	-2,24	2,88	0,0041	0,0018	1,73	0,31	0,97	0,01	5,864E-09	6,163E-09
800	200	50	-0,59	0,08	-0,59	0,08	0,0248	0,0054	1,64	0,11	1,17	0,00	1,014E-08	1,066E-08
800	200	20	-0,37	0,27	-0,36	0,27	0,0214	0,0078	1,81	0,27	1,29	0,09	9,597E-09	1,009E-08
800	200	100	-0,34	0,27	-0,33	0,27	0,0212	0,0075	1,84	0,26	1,32	0,02	1,081E-08	1,136E-08
800	300	50	-0,08	0,03	-0,08	0,03	0,0153	0,0033	1,86	0,10	1,49	0,03	7,488E-09	7,870E-09
800	100	50	-0,36	0,21	-0,35	0,21	0,0259	0,0027	1,73	0,06	1,25	0,02	1,174E-08	1,234E-08

3.7.3.2 Einflussfaktoren auf die Mikrostruktur

Untersucht haben wir die PSF sowohl für verschiedene Zusammensetzungen des Rohmaterials als auch hinsichtlich des Einflusses von Prozessparametern auf die Ausbildung der Poren- und Wandstruktur im Produkt. Der Volumenexpansionsindex (EI) gibt das Schüttvolumen expandierter Produktpellets im Verhältnis zu dem Volumen der unexpandierten Pellets aus der Extrusion an. Die Ergebnisse (s. Tab. 3.2) zeigen das der EI mit steigender MW-Leistung zunimmt. In weiteren Arbeiten konnten wir zeigen das die Volumenexpansion von der Trocknungsrate (hier τ , in $T24 \ 1/\tau$) abhängt [T24], s. Abb. 3.5 links.

Die Zunahme des EI bei höherer Trocknungsrate, und damit höherer spezifischer Mikrowellenleistung, ist aber nicht auf ein intensiveres Porenwachstum zurückzuführen. Die höhere spezifische Mikrowellenleistung führt zu einem Anstieg der Nukleationsrate und damit zu mehr und kleineren Produktporen pro Querschnittsfläche N_p [T24]. Abb. 3.5 links zeigt die mit der Wasserverdampfung zunehmende Porendichte und die zunehmende Volumenexpansion. Abb. 3.5 rechts zeigt, dass die Poren mit steigendem τ kleiner werden. Unterhalb von 190 mbar hat der Anlagendruck keinen Einfluss auf die gebildeten Produktstrukturen.

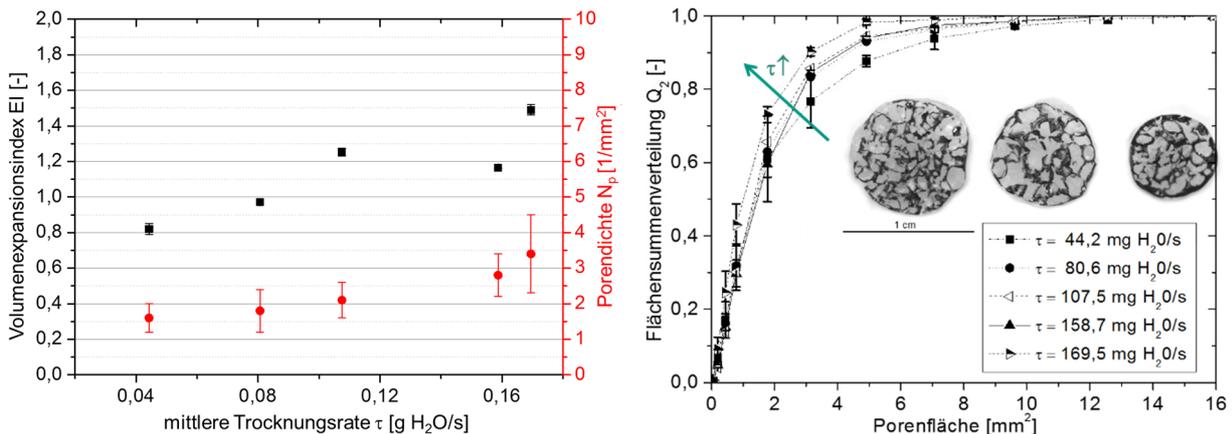


Abb. 3.5: Einfluss der Trocknungsrate auf: Links: Volumenexpansionsindex und Porendichte von Pellets. Rechts: Flächensummenverteilung der Poren expandierter Pellets.

In weiteren Arbeiten haben wir den Einfluss der Matrixzusammensetzung und des Verkleisterungsgrades auf das Expansionsverhalten untersucht. Ausgangspunkt war die Hypothese, dass die rheologischen Eigenschaften der Matrix im Expansionsmoment eine wesentliche Rolle spielen. Hier haben wir zunächst festgestellt, dass der Verkleisterungsgrad der Pellets (Rohmaterial) kaum einen Einfluss auf deren rheologische Eigenschaften hat und daher auch folgerichtig das

Expansionsverhalten im Prozess nur wenig beeinflusst [T26]. Einen weit größeren Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften haben die Temperatur und der Wassergehalt. Abb. 3.6 links zeigt beispielhaft Speicher- und Verlustmodul (G' , G'') des Zwischenproduktes vor der Expansion im MWVT-Prozess für verschiedene Verkleisterungsgrade. Der Verkleisterungsgrad wurde dabei durch Mischen unterschiedlicher Anteile von vorverkleisteter und nicht vorverkleisteter Maisstärke vor dem Extrusionsprozess eingestellt und nach dem Extrusionsprozess im unexpandierten Zwischenprodukt gemessen. Abb. 3.6 rechts zeigt, dass die Porendichte und der EI durch den Verkleisterungsgrad kaum beeinflusst werden. Allenfalls oberhalb eines Verkleisterungsgrades von 65 % steigen beide Werte leicht an. Eine Erklärung könnte sein, dass bei höherem Anfangsverkleisterungsgrad vor dem MWVT-Prozess mehr Wasser für Dampfblasenbildung und -wachstum während des Puffens zur Verfügung steht.

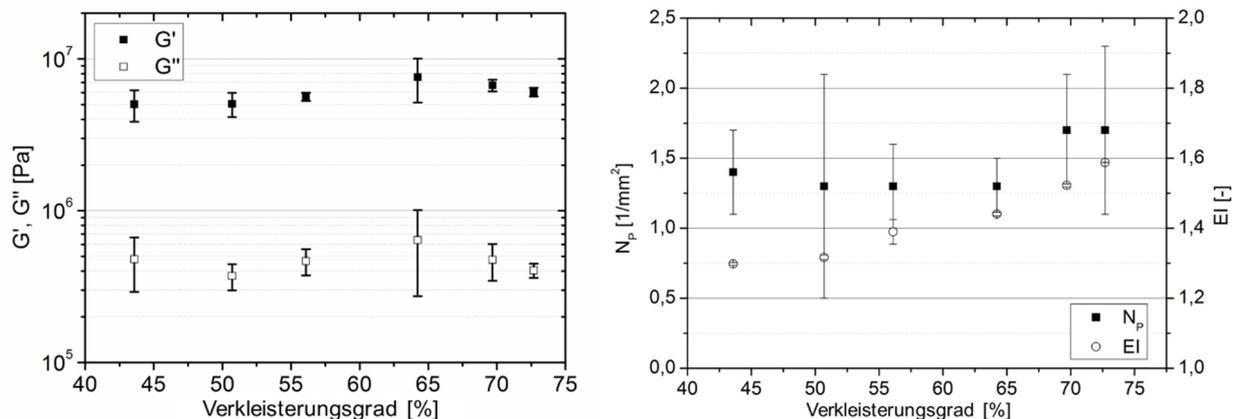


Abb. 3.6: Einfluss des Verkleisterungsgrades auf: Links: Die rheologischen Eigenschaften des Zwischenproduktes. Rechts: Porendichte und Expansionsindex im Endprodukt, [T26].

Vielmehr entscheidend für die Volumenexpansion ist die Zusammensetzung der Pellets und die Auswirkung unterschiedlicher Rezepturen auf die Viskosität. So konnten wir zeigen, dass mit steigendem Saccharosegehalt die Matrix weicher wird und die Porendichte und der Expansionsindex zunehmen [T23] (s. Abb. 3.7 links).

3.7.3.3 Einflussfaktoren auf die Makrostruktur

Neben diesen, die Mikrostruktur beeinflussenden Faktoren, spielt die Glasübergangstemperatur der Zwischenprodukte eine wichtige Rolle bei der Entstehung der Makrostruktur, also der äußeren Form, der Endprodukte. Im Wesentlichen wurden zwei verschiedene Formen von Endprodukten gefunden: kissenförmig und rund. Vermutlich entstehen runde Endprodukte, wenn die Pellets sich während der gesamten Expansion im gummiartigen Zustand befinden und erst im weiteren Verlauf der Trocknung in den Glaszustand übergehen. Letzteres führt dann zu einer Stabilisierung der Produktstruktur. In der Expansionsphase kann die Matrix aber dem Druck der wachsenden Dampfblasen nachgeben. Bildet sich allerdings vor oder während der Expansion an der Oberfläche der Pellets eine glasartige Außenschicht, reißen die Pellets auf sobald der Innendruck durch die Dampfblasenbildung einen kritischen Wert überschreitet. Es bilden sich dann kissenförmige Endprodukte. Zu einem geringen Anteil bildeten sich auch flache Produktstrukturen aus. Mit steigendem Saccharoseanteil nimmt die Glasübergangstemperatur ab, daher entstehen mit steigendem Saccharoseanteil zunehmend runde Endprodukte [T23] (s. Abb. 3.7 rechts).

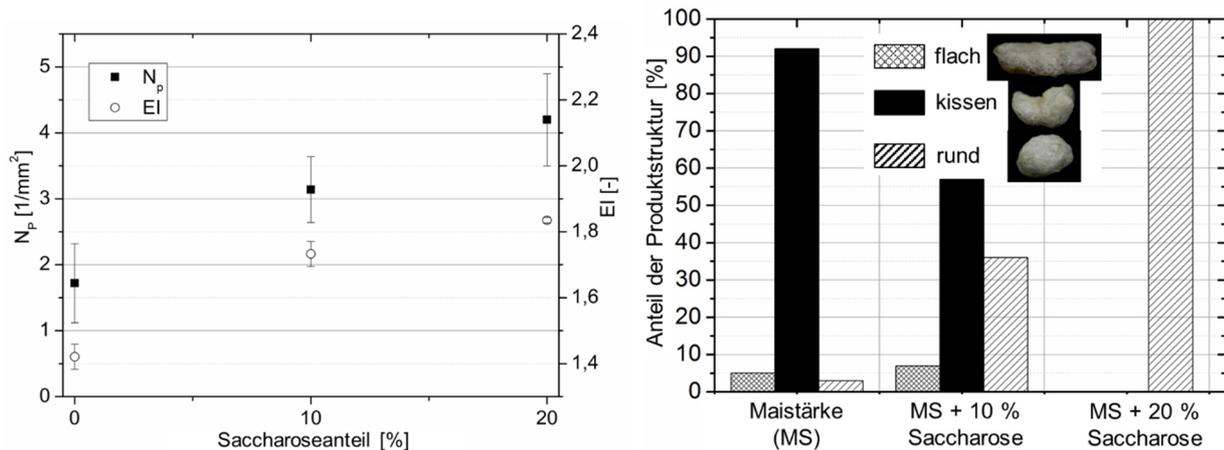


Abb. 3.7: Einfluss des Saccharoseanteils in der Maisstärkematrix auf: Links: Porendichte und Expansionsindex. Rechts: Ausbildung der Makrostruktur [T23,T26].

3.7.3.4 Upscaling des Verfahrenskonzepts

Mit den gewonnenen Erkenntnissen haben wir eine Technikumsanlage für die industrielle Herstellung solcher Produkte entwickelt und erfolgreich getestet [T20]. Um das bei Mikrowellenprozessen häufig auftretende Problem einer ungleichmäßigen Leistungsaufnahme des Produktes zu minimieren, wurde eine kontinuierlich arbeitende MWVT-Anlage mit hexagonalem Querschnitt konstruiert. Die MW-Leistung wird hier gleichmäßig verteilt über zwei getrennt voneinander regelbare Schlitzleiter in den Verfahrensraum eingekoppelt. Die gewählte Verfahrensraumgeometrie begünstigt dabei eine homogene Leistungsaufnahme durch das Produkt. Ein innenliegender Glaszylinder mit integrierter Förderschnecke sorgt für eine Bewegung des Produktes durch das elektromagnetische Feld. Dies unterstützt ebenfalls die Vergleichmäßigung der Leistungsaufnahme. Eine Außendarstellung der Anlage zeigt Abb. 3.8 links. Die Funktionalität dieser kontinuierlich arbeitenden Anlage konnte Anhand eines Vergleichs mit den Ergebnissen aus den im modularen Trocknungsprozessor (Batch-Betrieb) erarbeiteten Ergebnissen gezeigt werden. Dabei konnten wir die Nachexpansionseigenschaften von stärkehaltigen Extrudaten sogar noch verbessert. Die gleichmäßige Expansion sowie das homogene Erscheinungsbild der Proben lassen auf eine homogene Mikrowellenleistungsaufnahme des Produktes während des gesamten Prozesses schließen (s. Abb. 3.8 rechts) [T20].

Insgesamt konnten wir zeigen, dass bei der Expansion dieser Art von Rohmaterial die Nukleationsrate der Dampfblasen und nicht deren Wachstum die Produktexpansion und damit die Produktstruktur bestimmen. Allerdings gelingt eine gleichmäßige Expansion nur, wenn das Produkt im Moment der Expansion noch im gummiartigen Zustand ist.

Aufgrund der Ergebnisse sind nun die Rahmenbedingungen bekannt unter denen ein solcher Expansionsprozess möglich ist. Auch sind die strukturbildenden Kenngrößen bezüglich der Porengröße, -anzahl und Wanddicke bekannt von denen Produkteigenschaften wie Härte und Rehydratation abhängen.

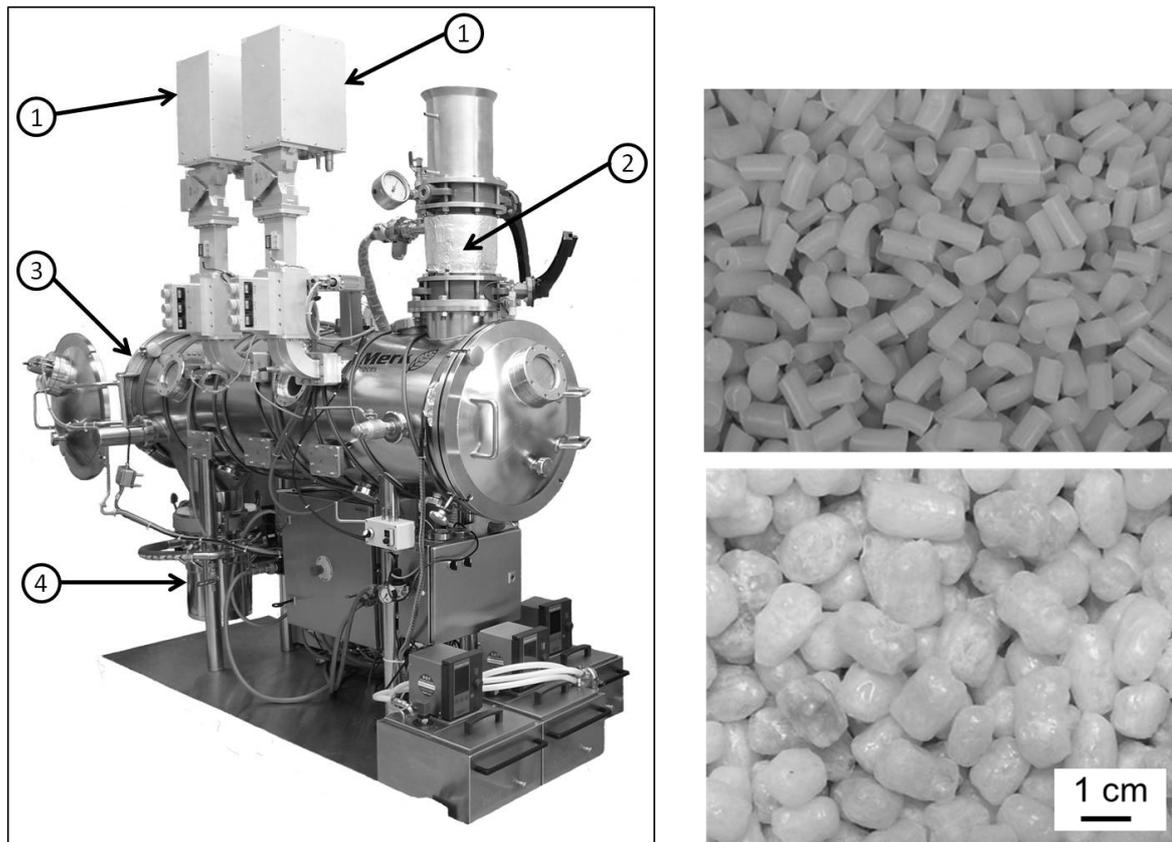


Abb. 3.8: Links: Außendarstellung der kontinuierlichen MWVT-Anlage. (1) Magnetron, (2) Vakuumschleusensystem, (3) zylindrische Vakuumkammer mit integriertem hexagonalem Querschnitt des Verfahrensraums (Länge 1,2 m), (4) Austragsbehälter. Rechts: Pellets einer Produktionscharge vor (oben) und nach (unten) dem Nachexpansionsprozess, [T20].

3.7.4 Produktgestaltung zellulärer Pflanzenstücke im Trocknungsprozess

Komplexere Strukturierungsprozesse, die bereits auf einem vorstrukturierten Rohmaterial aufbauen, haben wir anhand von Trocknungsprozessen mit zellulären Pflanzenstücken aus Karotten, Kartoffeln und Äpfeln untersucht. Wie in den Kapiteln 3.6 und 3.7.1 bereits beschrieben, können mit verschiedenen Trocknungsverfahren sehr unterschiedliche Produktstrukturen erzeugt werden, die jeweils zu sehr spezifischen und ausgeprägten Produkteigenschaften führen. Eine weitergehende Darstellung der Thematik liefert T44. Die Forschungshypothese zu den hier durchgeführten Untersuchungen war, dass eine gezielte Strukturausbildung mit hohem Variantenreichtum an Strukturen und damit auch an Produkteigenschaften, durch die Kombination von unterschiedlichen Trocknungsprozessen erreicht werden kann.

Ein wesentliches Manko bisheriger Untersuchungen (siehe auch Kapitel 3.7.1) ist, dass sie prozessseitige Einflussfaktoren in der der Regel auf die Endproduktqualität beziehen, über die Veränderung der Qualitätsparameter während des Trocknungsprozesses aber keine Informationen vorliegen. Daher können günstige Wechselzeitpunkte zwischen verschiedenen Verfahren nicht systematisch ausgewählt werden. Auch können dadurch Qualitätsparameter nicht gezielt und in großer Bandbreite eingestellt werden. Da also die Strukturentwicklung in zellulären Materialien während Trocknung zu Beginn der Forschungen noch nicht systematisch bekannt war, wurden zunächst die Strukturentwicklungen im Prozessverlauf der Einzelprozesse: Heißlufttrocknung (HT), Mikrowellenvakuumtrocknung (MWVT) und Gefriertrocknung (GT) untersucht. Ausgehend

von den hier erlangten Erkenntnissen haben wir die Prozesse in Kombination zur Produktgestaltung und zur Prozessoptimierung genutzt. In zwei zentralen Arbeiten haben wir die PSF und PEF für die Trocknung von Karottenstücken untersucht [T8, T44].

In vertieften Arbeiten wurde außerdem eine nichtinvasive μ -CT Messung zur Visualisierung der Strukturänderung während der Trocknungsprozesse etabliert [T47, T50, T51]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten ermöglichen aufgrund der Aufteilung der PEF in PSF und SEF erstmals ein vertieftes Verständnis der ablaufenden strukturbildenden Vorgänge. Im Folgenden werden ausgewählte Aspekte der genannten Arbeiten zusammengefasst dargestellt.

3.7.4.1 Einzel-trocknungsverfahren am Beispiel von Karottenstücken

Die Porenstrukturen von getrockneten Karottenwürfeln aus einer HT, einer GT und einer MWVT sind in Abb. 3.9 (Mitte) dargestellt. Bewertet wurden die Gesamttrocknungszeit, die Produktstruktur, davon abgeleitete Produkteigenschaften wie der Volumenerhalt und die Wiederbefeuchtbarkeit (Rehydration) sowie die Farbe [T8].

Wie erwartet weisen gefriergetrocknete Produkte die beste Formstabilität auf. Die Struktur ist feinporig und gleichmäßig und erinnert an die zellartige Karottenstruktur. Es bildet sich keine Oberflächenschicht ("Kruste") und die Poren reichen bis an den Rand des Produktes. Luftgetrocknete Produkte bilden Falten und verlieren die Form des frischen Produktes. Die Struktur ist dicht, Poren sind kaum sichtbar und am Produktrand bildet sich eine Kruste. Die Krustenbildung haben wir in T47 genauer untersucht, die Ergebnisse sind in Kapitel 3.7.4.3 zusammengefasst. Die MWVT führt aufgrund von Puffing-Effekten (siehe Kapitel 3.4.2.2) zu einer gewölbten Struktur mit wenigen großen Poren. Die Trocknungszeiten betragen hier für die GT ca. 680 min, die HT ca. 250 min und für die MWVT knapp 60 min. Die Farbe eines HT und MWVT Produktes ist intensiver und dunkler als die des frischen Produktes, wobei dies bei der HT ausgeprägter ist als bei der MWVT. Die GT produziert ein helleres und weniger intensiv gefärbtes Produkt. Die Einzel-trocknungsverfahren können damit folgendermaßen charakterisiert werden (weitere Details siehe T8): GT: Guter Volumenerhalt, feinporige Struktur, gute Rehydration, heller Farbeindruck, lange Trocknungszeit; HT: Starke Schrumpfung, Krustenbildung, schlechte Rehydration, dunkle intensive Färbung, mittlere Trocknungszeit; MWVT: Wenige, große Poren, dicke Wände, mittlere Rehydrationsgeschwindigkeit, mittel intensive Färbung, kürzeste Trocknungszeit.

3.7.4.2 Kombination von Trocknungsverfahren am Beispiel von Karottenstücken

Ziel erster Forschungen war es, grundsätzliche Aspekte möglicher Verfahrenskombinationen von HT und MWVT mit der GT zu untersuchen. Bewertet wurden anhand von Karottenwürfeln die Gesamttrocknungszeit als Prozesseigenschaft, die Produktstruktur für die PSF und davon abgeleitete Produkteigenschaften, wie der Volumenerhalt und die Wiederbefeuchtbarkeit sowie die Farbe für die PEF. Exemplarisch sind im Folgenden einige Ergebnisse aufgeführt.

Eine der GT vorgelagerte HT oder MWVT führen zu einer dichteren Struktur im Produkt als bei gefriergetrockneten Proben, sie bleiben aber poröser als bei rein luftgetrockneten Proben. Große Kompartimente, wie sie durch Puffen in der MWVT entstehen, werden dabei nicht beobachtet (Abb. 3.9, oben rechts). Eine der GT nachgelagerte Trocknung ergibt Strukturen die in beiden Fällen (HT und MWVT) den Strukturen nach der reinen GT ähneln. Wir haben dazu die Hypothese aufgestellt, dass die Produktmikrostruktur im ersten Trocknungsschritt (hier GT) weitgehend festgeschrieben wird und die nachfolgende Trocknung daher keine gravierenden Änderungen mehr verursacht. D. h. es kommt bei der nachfolgenden HT weder zu einer ausgeprägten Schrumpfung noch zu einer ausgeprägten Krustenbildung. Bei der nachfolgenden MWVT

kommt es auch nicht mehr zu Puffing-Effekten, da sich in der GT eine offenporige Struktur gebildet hat, durch die der im Produkt entstehende Wasserdampf entweichen kann. Dadurch kann der für ein Puffen nötige innerer Überdruck nicht aufgebaut werden (Abb. 3.9, unten rechts). Damit sind grundsätzliche Aspekte der PSF für diese Produkt- und Prozesskombination beschrieben.

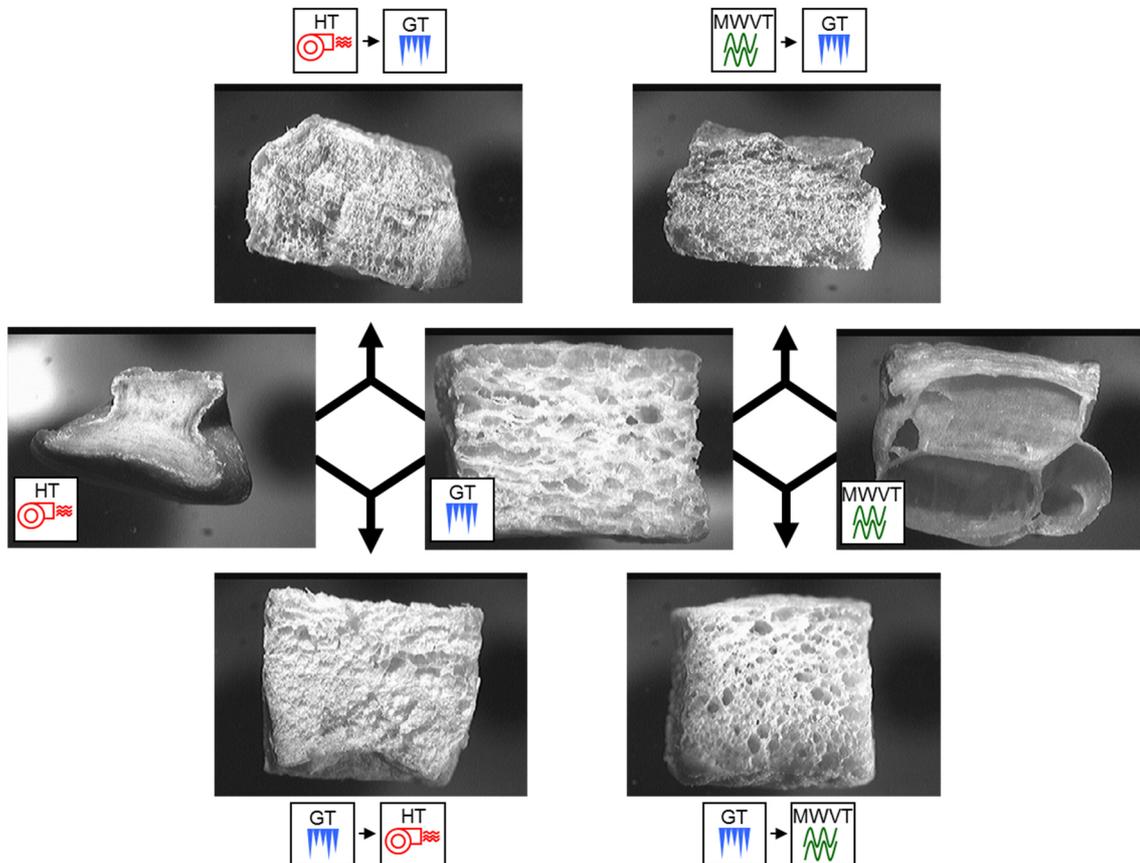


Abb. 3.9: Innere Struktur von Karottenwürfeln nach der Trocknung durch unterschiedliche Verfahren und Verfahrenskombinationen, nach [T8].

Die Auswirkungen der erzeugten Strukturen spiegeln sich auch in den gemessenen Trocknungszeiten und Produkteigenschaften wieder. Die einer GT vorangehenden Trocknungsschritte verkürzen weder den Trocknungsprozess noch führen sie zu einer verbesserten Volumenretention oder Wiederbefeuchtbarkeit (teilweise in Abb. 3.10, weitere Details in T8). Die Hauptgründe sind: Der Volumenverlust in der Vortrocknung kann nicht in der nachfolgenden Gefriertrocknung aufgeholt werden. Die in der Vortrocknungsstufe gebildete Diffusionsbarriere führt in der Nach Trocknung zu verlängerten Trocknungszeiten [T8].

Bei einer der GT nachgelagerten HT oder MWVT kann die Gesamttrocknungszeit erheblich verkürzt werden. Im Fall der MWVT um ca. 40 %. Die in der GT gebildete offenporige Struktur erleichtert den Wasserabtransport. Dies kann in der MWVT ideal genutzt werden, da hier Wärmetransportbarrieren im 2. TA keine Rolle spielen. Aufgrund des besseren Strukturerhalts sind auch der Volumenerhalt und die Wiederbefeuchtbarkeit besser als nach umgekehrter Trocknungsreihenfolge. Abb. 3.10 (rechts) zeigt den Wiederbefeuchtungsverlauf (WAC nach (Lewicki, 1998) der getrockneten Produkte. Ein gute Wiederbefeuchtung liegt bei möglichst schnellem Erreichen hoher WAC-Werte vor. Die genaue Ermittlung des WAC ist in T8 beschrieben Die Produkte aus der GT und der GT-MWVT schneiden hier aufgrund der ähnlichen Produktstrukturen fast gleich gut ab. Die beiden anderen Produkte fallen trotz ihrer sehr unterschiedlichen

Struktur ähnlich stark ab. Abb. 3.10 (links) zeigt die Ergebnisse für den Volumenerhalt als Verhältnis des Schüttvolumens nach der Trocknung V zum Schüttvolumen vor der Trocknung V_0 . Es wird deutlich, dass der Volumenverlust im zweiten Trocknungsschritt etwa gleich groß ist und damit der Gesamtvolumenverlust vom ersten Trocknungsschritt bestimmt wird. Das gefriergetrocknete Zwischenprodukt weist dabei einen deutlich besseren Volumenerhalt auf als das aus der MWVT. Hier wird deutlich, dass Struktur und Produktzustand zum Wechselzeitpunkt einen erheblichen Einfluss auf die erreichbare Endproduktstruktur und damit auf die Produktqualität haben.

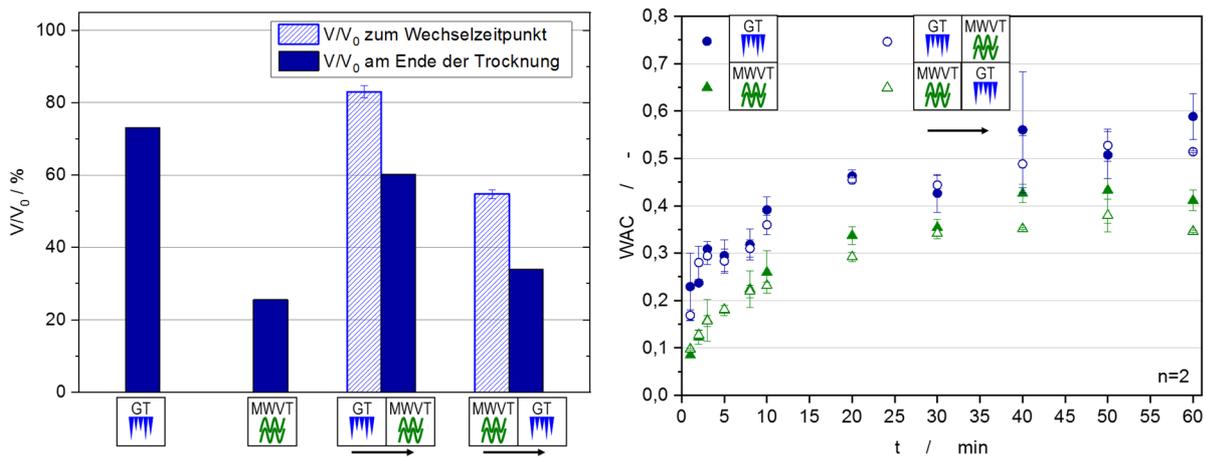


Abb. 3.10: Einfluss der Verfahrensreihenfolge (MWVT und GT) auf den Volumenerhalt (links) und den Wiederbefeuchtungsverlauf (rechts) von Karottenwürfeln, nach [T8].

Weitergehende Untersuchungen zum Einfluss des Wechsellpunktes ergaben als grundlegendes Ergebnis, dass die Gesamttrocknung umso kürzer ist, je größer der Anteil der MWVT ist [T44]. Allerdings ist es zur vollen Ausnutzung des Potenzials der MW-Erwärmung nötig, dass auch die Stofftransportwiderstände in den bereits trockenen Produktteilen niedrig sind. Dies ist umso mehr der Fall, je poriger und dünnwandiger die Struktur ist. Eine solche Struktur kann wie oben gesehen am besten in einem vorgelagerten GT-Prozess erzeugt werden. Auf diese Weise ist es sogar möglich die Trocknungsgeschwindigkeit in einer der GT nachfolgenden MWVT im Vergleich zu einer reinen MWVT zu erhöhen [T44]. Interessant ist, dass dazu schon eine sehr kurze Vortrocknung mittels GT ausreicht. Abb. 3.11 (links) zeigt exemplarisch Trocknungskurven bei unterschiedlichen Wechsellpunkten zwischen GT und MWVT. Eine Analyse Trocknungszeit (t_2) nach einer GT Vortrocknung bis zu einer rel. Beladung von 0,7 und nachfolgender MWVT (GT0,7MWGT) zeigt, dass diese deutlich kürzer ist, als der vergleichbare Trocknungszeitabschnitt in reiner MWVT (t_1). In den entsprechenden Trocknungsverlaufskurven (Abb. 3.11, rechts) sieht man deutlich den höheren möglichen Wasserdampfstrom in der MWVT nach einer GT im Vergleich zur reinen MWVT.

Die Werte für t_1 und t_2 sowie die relative Verkürzung des Trocknungszeitabschnitts sind in Tab. 3.3 auch weitere Verfahrenskombinationen aufgelistet. Es wird deutlich, dass auch eine der GT nachfolgende HT von der Strukturstabilisierung der GT profitiert wobei die Gesamttrocknungszeit dann länger ist als bei nachfolgender MWVT. Außerdem zeigen die Daten, dass eine Vortrocknung mittels HT sich in der Regel ungünstig auf die nachfolgende Trocknung auswirkt und dies umso mehr, je länger die HT war. Dies ist das Resultat der sich in der HT ausbildenden Kruste (s. Kapitel 3.7.4.3).

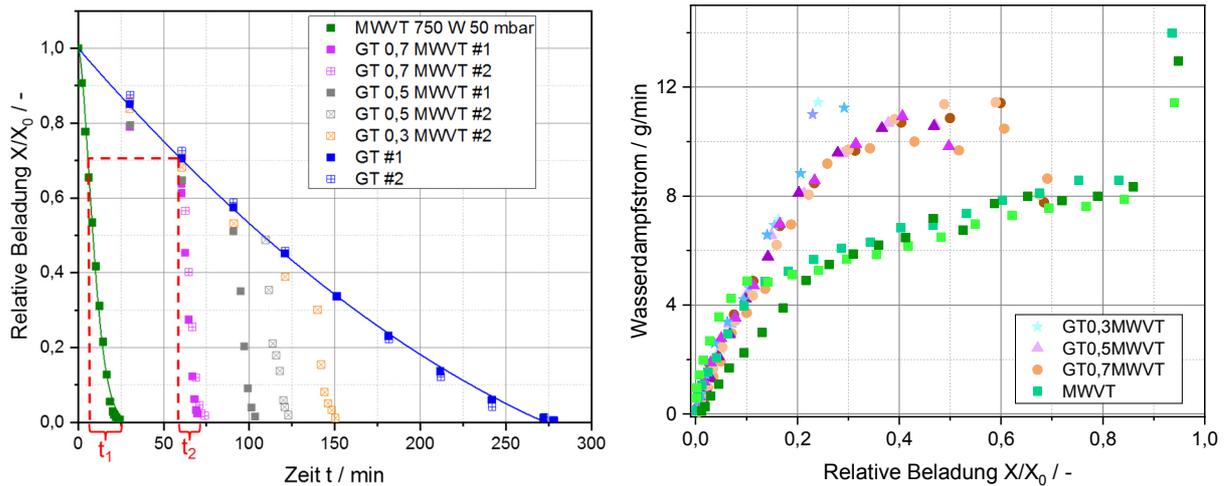


Abb. 3.11: Links: Trocknungskurven von Karottenscheiben bei unterschiedlichen Wechselpunkten zwischen GT und MWTV (#1,2 bezeichnen Wiederholungsversuche) [T44]. Rechts: Trocknungsverlaufskurven als Wasserdampfstrom in Abhängigkeit der Beladung (Farbnuancen bezeichnen Wiederholungsversuche), [T50].

Tab. 3.3: Trocknungszeitabschnittswerte t_1 und t_2 sowie die relative Verkürzung des Trocknungszeitabschnitts für verschiedene Verfahrenskombinationen

Prozess	t_1 / min	t_2 / min	$(t_2/t_1 \cdot 100 - 100)$ / %
GT0,7MWVT	17,9	11,2 ± 2,2	- 37,4
GT0,5MWVT	15,0	12,9 ± 0,4	- 13,9
GT0,3MWVT	11,3	10,7 ± 0,3	- 5,5
GT0,5HT	148,9	94 ± 2	- 36,9
HT0,7GT	217,2	228,5 ± 13,5	+ 5,2
HT0,5GT	170,1	211,9 ± 24,7	+ 24,6
HT0,3GT	116,1	195,6 ± 15	+ 69,3
MWVT0,5GT	170,1	231,4 ± 10,9	+ 36,0
HT0,5MWVT	15,0	15,1 ± 0,5	+ 0,7
HT0,3MWVT	11,3	13,5 ± 1	+ 19,5
HT0,2MWVT	8,8	6,8 ± 0	- 22,1
HT0,1MWVT	4,8	5,8 ± 1,2	+ 20,0

Eine Bewertung der Produkteigenschaften Volumenerhalt und Wiederbefeuchtung haben wir auf Basis von relativen Werten bezogen auf das jeweilige Einzeltrocknungsverfahren gegeben. Dazu werden die Daten der Wiederbefeuchtungsmessungen nach dem Modell von *Peleg* (Peleg, 1988) angepasst und die Parameter Rehydrationsrate (Geschwindigkeit der Wasseraufnahme) und Rehydrationskapazität (maximale Wasseraufnahmemenge) extrahiert. Zur genauen Beschreibung dieses Vorgehens wird auf T44 verwiesen. Exemplarisch zeigt Abb. 3.12 die so bewerteten Produkteigenschaften für die Verfahrenskombinationen GT-MWVT und GT-HT in Abhängigkeit vom Wechselpunkt.

Diese Daten stellen damit eine PEF dar, anhand derer, im rekursiven Produktdesign (siehe. Abb. 1.1), eine gewünschte Kombination von Produkteigenschaften (Volumenerhalt und Wiederbefeuchtung) ausgewählt werden kann und damit die notwendigen Prozessvariablen (Prozessparameter, Prozessart, Prozessdauer, Prozessreihenfolge...) vorgegeben werden. Als weiterer Gestaltungsparameter kommt hier noch die Prozesseigenschaft Trocknungszeit hinzu, die für

die Anlagenkapazität wichtig ist. Auch könnte z. B. leicht der Energieverbrauch ergänzt werden, der ein wichtiger wirtschaftlicher Faktor ist. So könnte man z. B. eine GT-MWVT-Kombination mit einem Wechsellpunkt von 0,7 wählen für einen schnellen Prozess mit ähnlichem Volumenerhalt und Wiederbefeuchtungseigenschaften wie aus der GT oder man nimmt bei einem Wechsellpunkt von 0,3 eine etwas längere Prozesszeit in Kauf für ein Produkt mit herausragenden Wiederbefeuchtungseigenschaften.

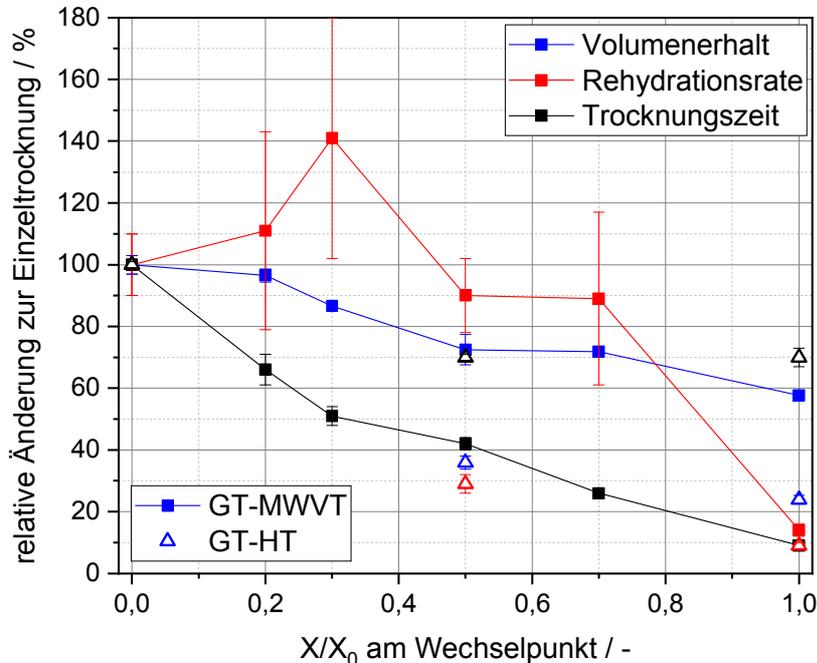


Abb. 3.12: Relative Änderung der Parameter Volumenerhalt, Rehydrationsrate und Trocknungszeit bei der Verfahrenskombination GT-MWVT und GT-HT bezogen auf die reine GT in Abhängigkeit vom Wechsellpunkt (0: reine GT, 1: reine MWVT bei 750 W und 50 mbar bzw. reine HT bei 90 °C), nach [T44].

3.7.4.3 Untersuchung ausgewählter Strukturausbildungen in Kombinationsprozessen

Die genauere Untersuchung der Strukturausbildung in Kombinationsprozessen war Ziel weiterer Forschungsarbeiten. Einerseits ist dies hilfreich zum Strukturentstehungsverständnis und damit zur Verallgemeinerung der bislang gefundenen Abläufe. Andererseits wäre es zur Erstellung allgemeingültiger SEF notwendig, die Produktstrukturen in einen quantitativen Zusammenhang mit den Produkteigenschaften zu setzen. Dafür müssten die Strukturen in der Entstehung erfasst und quantitativ bewertet werden.

Zur genaueren Strukturentwicklungsaufklärung wurden daher in weiteren Forschungsarbeiten röntgentomografische μ -CT Messungen durchgeführt. Diese ermöglichen eine zerstörungsfreie Analyse der 3-D Porenstruktur, insbesondere im trockenen und halbfeuchten Produktzustand. Diese Untersuchungen haben erheblichen zum Verständnis der Strukturausbildungen beigetragen.

Krustenbildung durch HT

Ziel einer Forschungsarbeit [T47] war es, eine Methode zu finden und zu etablieren, um die Bildung einer Kruste während der HT zu dokumentieren und zu bewerten. Dazu wurden HT-Prozesse bis zu unterschiedlichen relativen Endfeuchtegehalten durchgeführt. Um eine interne Rehydratation vor der Strukturmessung zu verhindern, wurden die Proben nach der HT in flüssi-

gem Stickstoff eingefroren und mit einer GT fertig getrocknet. Aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen konnte angenommen werden, dass dadurch keine relevanten Strukturen zerstört werden. Die Messungen der inneren Struktur der trockenen Proben wurden mit einem Kegelstrahl-Mikro-CT-Scanner durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, wie erwartet, dass die HT sehr dichte und stark geschrumpfte Produkte produziert, während bei der GT sehr poröse Produkte ohne Kruste entstehen. Dieser Befund unterstützt die oben gemachte Annahme, dass der Endtrocknungsschritt mit GT keinen Einfluss auf die Krustenbildung hat.

Die Untersuchungen zur Entwicklung der Produktstruktur während der HT zeigen, dass mit zunehmendem HT-Anteil die Verformung der Produkte zunimmt. Eine Krustenbildung fand bei allen untersuchten HT-Anteilen statt. D. h., dass der Beginn der Krustenbildung vor einem relativen Feuchtegehalt 0,5 liegen muss. Die Krustendicke kann mit dem verwendeten Messverfahren sehr gut ermittelt werden. Abb. 3.13 zeigt links exemplarisch eine Aufnahme der Randstruktur und die mögliche Dickenmessung. Rechts ist der Zusammenhang zwischen HT-Anteil und Krustendicke dargestellt. Es wird deutlich, dass die Krustendicke mit zunehmendem HT-Anteil kontinuierlich zunimmt.

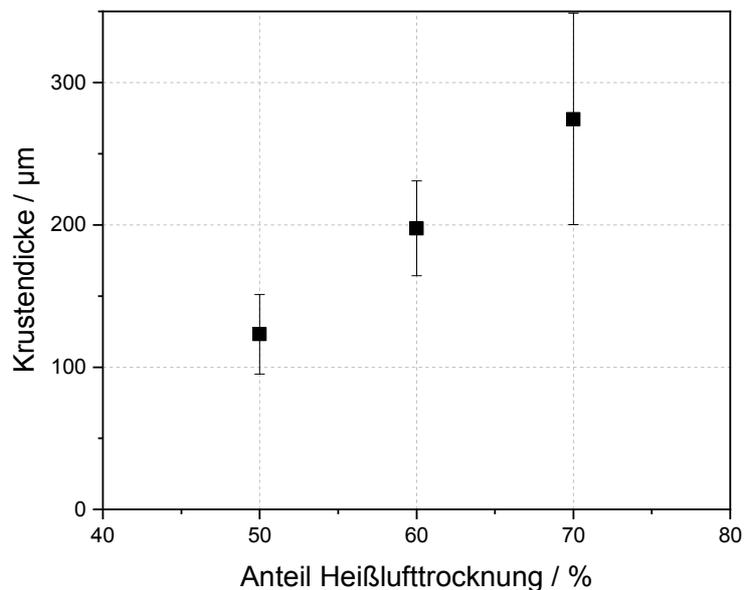
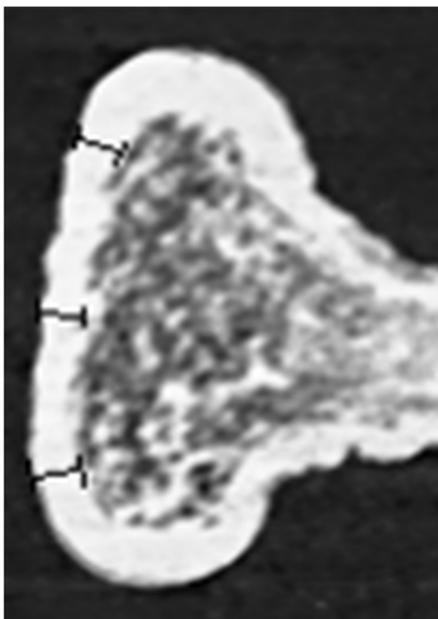


Abb. 3.13: Links: Exemplarische μ -CT-Aufnahme einer Randstruktur einer Karottenscheibe nach einer Teil-HT. Rechts: Gemessene Krustendicke in Abhängigkeit des HT-Anteils, [47].

Für die Produktgestaltung bedeutet dies, dass die PSF nun bekannt ist. Wenn eine Kruste erwünscht ist, wie z. B. bei Snackprodukten, kann die Korrelation zwischen Textur und Krustendicke untersucht werden (SEF) und damit die gewünschte Textur prozesseitig eingestellt werden.

Strukturentwicklung und Trocknungsverlauf während der GT und deren Auswirkungen auf Kombinationsprozesse

In dieser Forschungsarbeit [T50] haben wir die Strukturbildung und den Trocknungsverlauf der GT und der MWVT sowie der Kombination GT-MWVT bei Karottenscheiben im Detail untersucht. Letzteres Kombinationsverfahren wurde ausgewählt, da es in den bisherigen Untersuchungen die vielversprechendste Verfahrenskombination war. Die Produkte wurden mit einem Kegelstrahl-Mikro-CT gescannt und die 3-D-Porenstrukturen ausgewertet. Die Daten der einzelnen Trocknungsexperimente zeigen, dass mikrowellenvakuumgetrocknete Produkte, wie erwartet, nur wenige sehr große Poren aufwiesen, die durch das Puffen (s. Kapitel 3.4.2.2) verursacht

werden. Die gefriergetrockneten Produkte konnten mit dieser Analysetechnik nun so detailliert aufgenommen werden, das sogar die Zellphysiologie der Karotten mit dem am Rand liegenden Speicherzellengewebe (Cortex), den nach innen führenden Transportzellen (Phloem) sowie den vertikalen Transportzellen (Xylem) sichtbar wird (siehe Abb. 3.14, links). Dies macht nochmals deutlich, dass sich die GT hervorragend als strukturerhaltendes Trocknungsverfahren eignet.

Die Strukturen von kombinationsgetrockneten Produkten waren in der Regel näher an denen von gefriergetrockneten Produkten, da, wie erwartet, kein Puffen beobachtet wurde. Unabhängig vom Umstellungspunkt blieb das Transportgewebe besser erhalten als das Speichergewebe, was zu einem porösen Innenteil führte, der von einer kollabierten und dichten Struktur umgeben war. Ein Beispiel einer solchen Struktur zeigt Abb. 3.14, rechts. Insbesondere im Sagittal und Frontalschnitt sind die kollabierten Bereiche am Produktrand erkennbar.

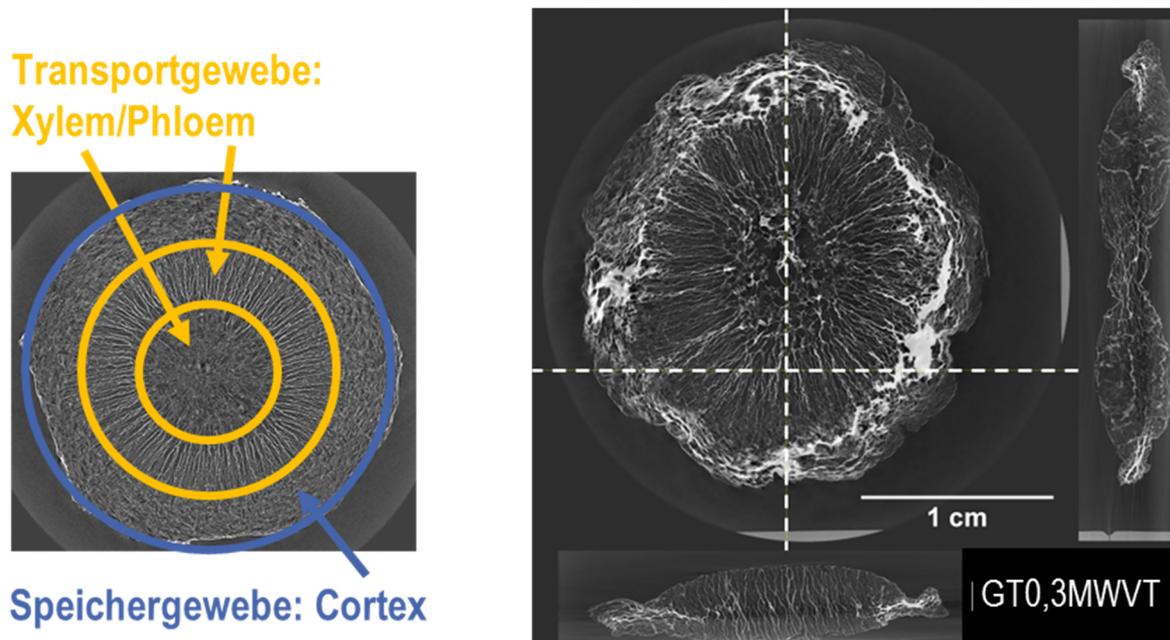


Abb. 3.14: μ -CT-Aufnahmen von Karottenscheiben: Hell: Dichte Strukturen (Zellgewebe), Dunkel: Bereiche geringer Dichte (Poren). Links: Transversalschnitt durch eine gefriergetrocknete Karottenscheibe mit Zellgewebebezeichnungen (nach [T50]). Rechts: 3 Schnittebenen einer im Kombinationsverfahren (GT0,3MWVT) getrockneten Karottenscheibe.

Diese Befunde führten zu der Hypothese, dass bei Karotten die GT radial von innen nach außen verläuft und nicht von unten nach oben, wie es die traditionelle GT-Theorie wäre. Messungen an teilweise trockenen Karottenscheiben konnten diese Hypothese bestätigen, da das Zentrum völlig trocken war und die Außenseiten der Karottenscheibe noch gefroren waren. Abb. 3.15 zeigt dies exemplarisch an zwei Momentaufnahmen von Karottenscheiben aus einem GT Prozess mit allseitiger Wärmezufuhr mittels Strahlung. Man erkennt gut, dass sich zunächst entlang des Transportgewebes, das bei der Karotte physiologisch für den vertikalen Wassertransport zuständig ist (Xylem) trockene Kanäle bilden (Abb. 3.15, links, bezeichnet mit A). Im weiteren Verlauf trocknen die Zellen des Phloems (physiologischer Wassertransport von innen nach außen). Dies ist gut an den sich ausbildenden trockenen Kanälen zu erkennen (Abb. 3.15, rechts, bezeichnet mit B). Erst danach trocknen die Speicherzellen (Cortex, physiologischer Wasserspeicher) am Rand.

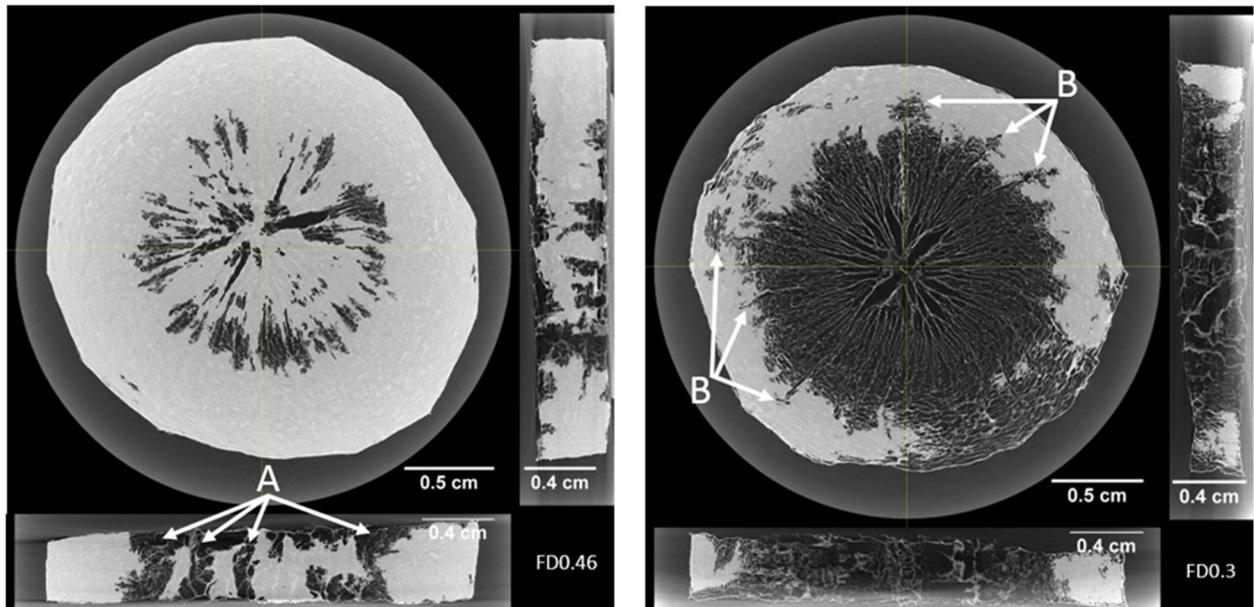


Abb. 3.15: Ansichten in 3 Schnittebenen durch eine teilgefriergetrocknete Karottenscheibe. Links bei einer rel. Restbeladung von 0,46. Rechts bei einer rel. Restbeladung von 0,3. Dunkle Bereiche sind trocken (Poren), helle Bereiche sind gefroren (Eis), [T50].

Das bedeutet, dass im Ergebnis liegt ein stofftransportlimitierter Trocknungsvorgang vor. Der Wasserdampf wird entlang der Zellen mit dem niedrigsten Transportwiderstand entfernt und nicht entlang des allseitigen Wärmestrahlungseinfalls.

Für die Strukturausbildung im Kombinationstrocknungsverfahren bedeutet das, dass bei einem Wechsellpunkt von GT auf MWVT bei einer rel. Beladung von 0,3 die äußeren Bereiche der Karotte schmelzen und damit kollabieren. Dieser Strukturverlust kann durch die MWVT nicht mehr ausgeglichen werden. Im Hinblick auf die in Kapitel 3.5 beschriebenen Methoden zur Simulation/Berechnung von Trocknungsvorgängen, müssten für eine der Realität nahekommenden Berechnung des Trocknungsverlaufs von Karottenscheiben mindestens 3 verschiedene, jeweils richtungsabhängige Stofftransportkoeffizienten angenommen werden.

3.7.4.4 Übertragung der Erkenntnisse der PSF für Karotten auf andere Produkte

Aus der Erkenntnis der inhomogenen und anisotropen Trocknung des komplex aufgebauten Karottengewebes können wir die Hypothese ableiten, dass ein homogen strukturiertes Zellgewebe auch homogen trocknet. Dies haben wir am Beispiel der Trocknung von Apfelstücken untersucht. Wie erwartet konnten wir bei Äpfeln in der GT aufgrund der allseitig einwirkenden Wärmestrahlung eine von außen nach innen wandernde Trocknungsfrost feststellen (siehe Abb. 3.16). D. h. hier liegen keine richtungsabhängigen Wärme- oder Stofftransportkoeffizienten vor.

Außerdem haben wir bei Äpfeln neben der Trocknungscharakteristik auch die PSF/PEF für die Rehydratation, die Porenstruktur, die Farbe und die Ascorbinsäureretention untersucht. Der Vergleich von GT und MWVT von Äpfeln bezüglich Rehydratation, Porenstruktur, Farbe und Inhaltsstoffretention ergab nur geringe Unterschiede. Beide einstufigen Prozesse führten zu einheitlichen Porenstrukturen ohne Puffen. Anders als bei der GT bildete sich bei den MWVT-Proben eine dünne Kruste, was die leicht reduzierte Rehydrationsrate von MWVT-Proben im Vergleich zu GT-Proben erklärt. Hinsichtlich der Produktfarbe waren MWVT-Proben noch ansprechender als GT-Proben und zeigten eine intensive und gesättigte violett-rötliche Farbe. Die Ascorbinsäureretention war bei beiden Verfahren fast vollständig.

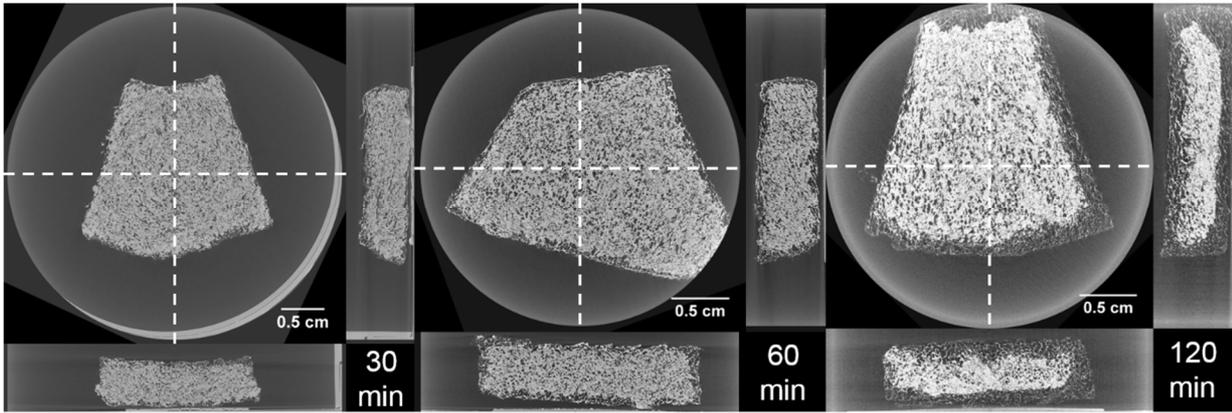


Abb. 3.16: Ansichten in 3 Schnittebenen durch eine teilgefriergetrocknete Apfelscheibe nach unterschiedlichen Zeiten in der GT. Dunkle Bereiche sind trocken (Poren), helle Bereiche sind gefroren (Eis), [T51].

In der Kombination der Verfahren können Produktstrukturen erzeugt werden, die mit den einzelnen Trocknungsprozessen unmöglich zu erzeugen waren. Beispielsweise führt eine Vortrocknung mit Heißluft zu einer dickeren Kruste, was in einer folgenden MWVT die Herstellung von gepufften Produkten ermöglicht. Dies ist in einem reinen MWVT-Prozess nicht möglich. Eine HT als Nachtrocknungsschritt hat sich aufgrund der sich schnell einstellenden hohen Produkttemperaturen in den meisten Fällen als nachteilig erwiesen. Dies zeigt sich insbesondere bei der Ascorbinsäureretention. Eine Schädigung findet hier vor allem in der letzten Trocknungsphase bei Wassergehalten unter 0,2 statt und ist dann umso ausgeprägter, je höher die Produkttemperatur in dieser Phase der Trocknung ist (siehe Abb. 3.17). Diese Erkenntnisse erlauben es nun auch den Gesamtprozess gezielt auf einen bestimmten Inhaltsstoffgehalt einzustellen.

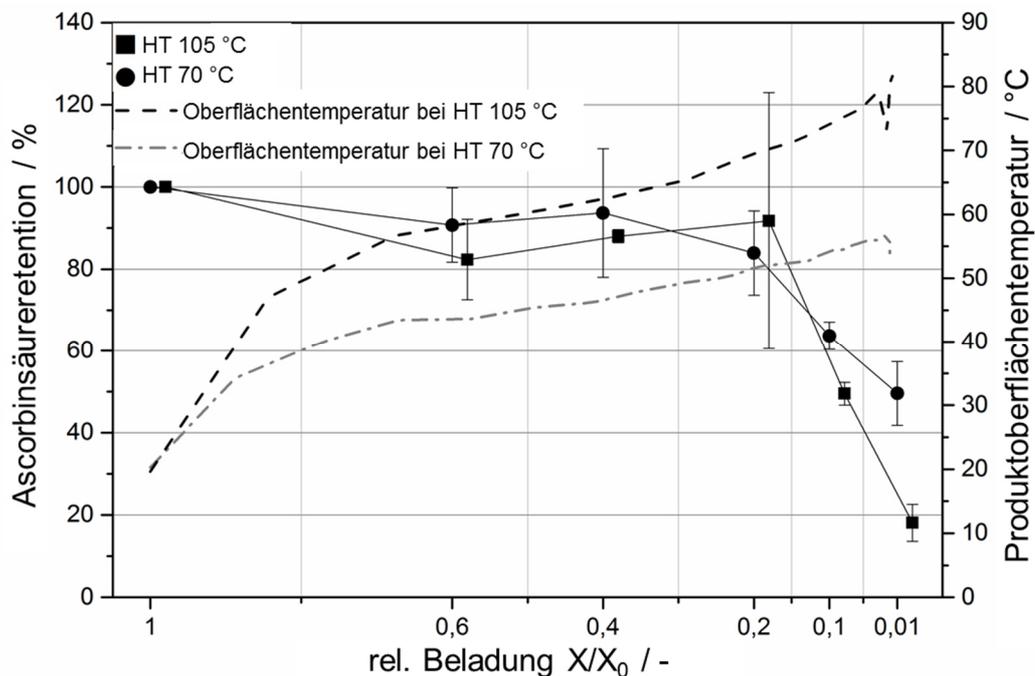


Abb. 3.17: Ascorbinsäureretention und Produktoberflächentemperatur im Trocknungsverlauf einer HT bei 70 und 105 °C im Vergleich, [T51].

3.7.5 Weiterführende Forschungsarbeiten

In weiteren Forschungsarbeiten zu diesem Themengebiet haben wir die folgenden Aspekte untersucht:

3.7.5.1 *Potential von luftübertragenem Ultraschall (US) auf die Trocknungsbeschleunigung eines homogenen Modellmaterials [T27]*

Frühere Studien haben bereits gezeigt, dass Kontakt-Ultraschall den Trocknungsprozess beschleunigen kann (Garcia-Perez et al., 2009; Gallego-Juarez, 2010; Schössler et al., 2012). Es wird vermutet, dass mechanische Schwingungen Mikrokanäle in der Lebensmittelmatrix erzeugen oder verhindern, dass diese Kanäle beim Trocknen kollabieren. Dadurch ist ein schnellerer Wasserentzug möglich. Nachteile von Kontakt-Ultraschall sind die hohe Wärmeentwicklung an der Kontaktfläche und die Komplexität bei der Anwendung in industriellen Trocknungsanlagen. Luftübertragener US ist für die industrielle Applikation einfacher einsetzbar, allerdings ist die Effizienz der Schallübertragung geringer. Hauptziel unserer Arbeiten war daher die Prozessparameter (US-Leistung, Trocknungstemperatur, relative Feuchtigkeit der Trocknungsluft und Luftgeschwindigkeit) auf eine möglichst schnelle und schonende Trocknung hin zu optimieren. Hierfür haben wir die „Response-Surface-Method“ (RSM) angewendet.

Die in dieser Arbeit getesteten luftgetragenen Ultraschallgeräte verbesserten den konventionellen Warmlufttrocknungsprozess, indem sie die Gesamttrocknungszeit erheblich (bis zu 50 %) verkürzten, wobei der US vor allem im 2. TA beschleunigend wirkt. Dies spricht für die Hypothese, dass durch den US der Transport von Wasser aus dem Produktinneren an die Oberfläche verbessert wird. Mit dem RSM-Ansatz haben wir herausgefunden, dass die relative Luftfeuchtigkeit ein wichtiger Parameter für eine erfolgreiche US-Übertragung ist und der Leistungspegel des US ein wichtiger Parameter für eine stabile Schallübertragung ist.

3.7.5.2 *Potential von gepulsten elektrischen Feldern für die Trocknungsbeschleunigung von zellulären Produkten in MW-Trocknungsprozessen [T40]*

Wie in den Kapiteln 3.7.4.3 und 3.7.4.4 gezeigt, stellt der Zellverband, abhängig vom Produkt, eine größere oder kleinere Barriere für den Wasserabtransport dar. Eine Möglichkeit zur Beschleunigung des Trocknungsprozesses besteht daher darin, den Zellverband vor der Trocknung aufzulockern und/oder aufzuschließen. Damit soll eine Verbesserung des Wassertransportes innerhalb des Gewebes und eine leichtere und/oder vollständigere Wasserentfernung erreicht werden. Anhand einzelner Produkte, die hauptsächlich durch HT hergestellt wurden, konnte bereits gezeigt werden, dass durch einen Zellaufschluss mittels gepulster elektrischer Felder vor der Trocknung die Prozesszeiten verkürzt und resultierende Produkteigenschaften gezielt modifiziert werden können (Töpfl, 2006). Wir haben am Beispiel von unterschiedlich strukturierten Obst und Gemüsestücken (Karotten, Äpfeln und Kartoffeln) untersucht, ob dieser Effekt auch in der MWVT zum Tragen kommt. Da die MWVT an sich bereits ein deutlich schnelleres Trocknungsverfahren als die HT ist, war es vor allem interessant zu klären, ob ein Vorbehandlungsverfahren hier noch eine weitere Beschleunigung ermöglicht.

Zunächst kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der MW-Leistung zu einer deutlichen Verkürzung der Trocknung führt. Bei einer Verdopplung der Leistung wurde die Trocknung um bis ca. 60 % verkürzt. Die Ergebnisse zum Einfluss des Vorbehandlungsverfahrens auf die Trocknungszeit haben ein differenziertes Bild ergeben. Die Vorbehandlung verringerte die Trocknungszeiten um maximal 10 % und zwar vor allem bei niedrigen MW-Leistungen. Bei Kartoffeln und Karotten hat sich gezeigt, dass eine hohe Mikrowellenleistung und damit eine hohe

Trocknungsgeschwindigkeit den Vorbehandlungseffekt überlagert. Bei der MW-Trocknung wird das Gewebe homogener durch den gesamten Querschnitt erwärmt, was offenbar auch zu einem besseren Wassertransport im Gewebe führt. Dieser Effekt überwiegt dann bei hohen MW-Leistungen (ab 600 W) die durch die Vorbehandlung erzielten Zellaufschlüsse. Nur beim Apfel wurde die Trocknung durch eine Vorbehandlung auch bei niedrigen MW-Leistungen verkürzt.

Bei hohen MW-Leistungen war die Schrumpfung der Produkte insgesamt geringer, was auf Puffing-Effekte zurückgeführt werden kann. Ein hoher Impulsenergieeintrag (hoher Zellaufschlussgrad durch gepulste elektrische Felder) führte dabei tendenziell zu einem geringeren Puffing.

Wir können damit festhalten, dass der Vorbehandlungseinfluss auf die Schrumpfung insgesamt stark von der Produktmatrix abhängt. Daher sind keine pauschalen Aussagen über den vorteilhaften Einsatz von Hochspannungsimpulsen bei der Mikrowellentrocknung möglich, die für alle Produkte gelten würden. Allerdings sind in speziellen Fällen, vor allem bei niedriger MW-Leistung kürzere Prozesszeiten möglich. Hier ist weiterer Forschungsbedarf vorhanden.

3.7.5.3 Einfluss von Porosität, Wassergehalt und Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften von Traubentrester [T19]

Die mikrowellenunterstützte Extraktion verbessert die Extraktionskinetik antioxidativer Stoffe bei der Verarbeitung von Traubentrester. Für ein effektives MW-Prozessdesign müssen die Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften (dE) des Materials unter verschiedenen Bedingungen und während der Extraktion bekannt sein. In dieser Forschungsarbeit haben wir die dE von Traubentrester mit der Resonanzhohlraum-Methode gemessen.

Die komplexen dE von Traubentrester und seinen getrennten makroskopischen Bestandteilen (Traubenschale und Kerne) wurden als Funktion der Temperatur (28-50 °C) und des Feuchtigkeitsgehalts (8,6 - 65,9 Gew.-%) gemessen. Um die dielektrischen Eigenschaften des Materials selbst, also luftfrei, zu erhalten, wurde außerdem der Einfluss der Porosität des Materials auf die dE untersucht. Damit konnten wir eine Modellanpassung vornehmen, die eine Berechnung der dE bei „null“ Porosität ermöglicht. Die Ergebnisse zum Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit haben wir modellhaft beschrieben und auf eine Porosität von 0,5 normiert. Mit den nun vorliegenden Modellgleichungen können die dE von Traubentrester sowohl aus den experimentellen Werten der einzelnen Bestandteile, Kerne und Schale als auch in Abhängigkeit der Temperatur und Feuchtigkeit berechnet werden. Wie erwartet steigen die Werte der dE mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt an. Die Produkttemperatur hat im untersuchten Bereich weder einen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante noch auf den Verlustfaktor. Die so erhaltenen Ergebnisse liefern nützliche Informationen für die Auslegung von Mikrowellenanlagen zur Verbesserung der Extraktionseffizienz von Traubentrester.

3.8 Zusammenfassung und Ausblick hinsichtlich der Produktgestaltung stückiger Produkte

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier erforschten Kenntnisse zur Struktur- und Inhaltsstoffentwicklung während Trocknungsverfahren die Basis für eine gezielte Produktentwicklung bilden. Wir haben dazu die Strukturbildungsmechanismen in nicht strukturierten, homogen strukturierten und heterogenen strukturierten Produkten untersucht und Möglichkeiten und Grenzen der Produktgestaltung im Rahmen von Trocknungsverfahren und deren Kombinationen aufgezeigt.

Wir haben einen modularen Trocknungsprozessor entwickelt, in dem verschiedene Trocknungsprozesse (HT, GT, MWVT) in der gleichen Anlage unter definierten Prozessbedingungen durchgeführt werden können [T9].

Praktisch alle Trocknungsprozesse konnten durch den Einsatz von MW zur Erwärmung beschleunigt werden. Wir konnten zeigen, dass die Trocknungsrate mit steigender produktspezifischer Mikrowellenleistung ansteigt. Unter der Annahme einer stoffübergangslimitierten Trocknungsrate steigt damit der effektive Diffusionskoeffizient mit der MW-Leistung und ist quasi unabhängig von Anlagendruck [T24]. Auch luftübertragener US kann zur Trocknungsbeschleunigung eingesetzt werden [T27]. Hierbei ist die relative Luftfeuchtigkeit ein wichtiger Parameter für eine erfolgreiche US-Übertragung und der Leistungspegel des US ist ein wichtiger Parameter für eine stabile Schallübertragung. Auf die Struktur einwirkende Vorbehandlungsverfahren, wie gepulste elektrische Felder hatten nur einen begrenzten Nutzen [T40].

Für die Gestaltung von Expansionsprozessen während der MWVT konnten wir Rahmenbedingungen aufzeigen unter denen ein solcher Expansionsprozess möglich ist. Auch sind nun die Zusammenhänge strukturbildender Kenngrößen bezüglich der Porengröße, -anzahl und Wanddicke bekannt von denen Produkteigenschaften wie Härte und Rehydratation abhängen [T14, 23, 24, 26]. Insbesondere konnten wir zeigen, dass bei einer Expansion dieser Art von Rohmaterial die Nukleationsrate der Dampfblasen und nicht deren Wachstum die Produktexpansion und damit die Produktstruktur bestimmen. Für eine gleichmäßige Expansion muss das Produkt im Moment der Expansion noch im gummiartigen Zustand sein. Wir haben außerdem auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse eine kontinuierliche Technikumsanlage für die industrielle Herstellung solcher Produkte entwickelt und erfolgreich getestet [T20].

Um die Strukturbildung während der Trocknung nachvollziehen zu können haben wir eine Methode entwickelt mit der die Strukturentwicklung während der Trocknung zerstörungsfrei und dreidimensional gemessen werden kann. Damit wurde erstmals die Wanderung der Trocknungsfront während der GT in-situ gemessen. Dadurch konnten wir zeigen, dass die Wanderung der Trocknungsfront in anisotropen Strukturen, wie in der Zellstruktur von Karotten, nicht nur von der Richtung des Wärmestroms, sondern wesentlich vom Stofftransportwiderstand abhängt. Dies führt in Karotten zu einem inhomogenen strukturbestimmten Trocknungsverlauf [T50] für dessen Berechnung mehrere richtungsabhängige Transportkoeffizienten angenommen werden müssten. Im isotrop strukturierten Produkt Apfel tritt dieses Phänomen nicht auf [T51].

Wir konnten damit auch zeigen, dass eine HT zur Krustenbildung [T47] führt und diese auch quantifizieren. Damit kommt es zur Behinderung des Stofftransportes und einer Verlangsamung der Trocknung auch in Kombinationsprozessen [T44]. Insgesamt konnten wir die Einzel-trocknungsverfahren folgendermaßen charakterisieren: GT: Guter Volumenerhalt, feinporige Struktur, gute Rehydratation, heller Farbeindruck, lange Trocknungszeit; HT: Starke Schrumpfung, Krustenbildung, schlechte Rehydratation, dunkle intensive Färbung, mittlere Trocknungszeit; MWVT: Wenige, große Poren, dicke Wände, mittlere Rehydrationsgeschwindigkeit, mittel intensive Färbung, kürzeste Trocknungszeit.

In Kombinationstrocknungsprozessen ist die genaue Ausprägung der jeweiligen Produktstrukturen durch den jeweiligen Prozessanteil/ Wechsellpunkt einstellbar. Struktur und Produktzustand zum Wechselzeitpunkt haben dabei einen erheblichen Einfluss auf die erreichbare Endproduktstruktur. Grundsätzlich gilt, dass die Gesamttrocknung umso kürzer ist, je größer der Anteil der MWVT ist [T44]. Allerdings ist es zur vollen Ausnutzung des Potenzials der MW-Erwärmung nötig, dass auch die Stofftransportwiderstände in den bereits trockenen Produktteilen

niedrig sind. Dies ist umso mehr der Fall, je poriger und dünnwandiger die Struktur ist. Eine solche Struktur kann am besten in einem vorgelagerten GT-Prozess erzeugt werden. Auf diese Weise ist es sogar möglich die Trocknungsgeschwindigkeit in einer der GT nachfolgenden MWVT im Vergleich zu einer reinen MWVT zu erhöhen [T44]. Eine HT als Nach Trocknungsschritt hat sich aufgrund der sich schnell einstellenden hohen Produkttemperaturen in den meisten Fällen als nachteilig erwiesen.

Produkteigenschaften wie der Volumenerhalt und die Rehydrations-eigenschaften sind eng mit den Produktstrukturen verbunden und damit ebenso einstellbar (PSF/PEF) [T44, T8, T51].

Untersuchungen zum Inhaltsstoffgehalt (Vitamin C) ergaben außerdem, dass eine Schädigung erst in der letzten Trocknungsphase bei Wassergehalten unter 0,2 stattfindet und dann umso ausgeprägter ist, je höher die Produkttemperatur in dieser Phase der Trocknung ist [T51].

Darüber hinaus haben wir am Beispiel von Traubentrester methodisch aufgezeigt, wie die dielektrischen Eigenschaften für sich während der Trocknungsverarbeitung verändernde Produkteigenschaften beschrieben werden können.

Aufgrund der mechanistischen Erforschung der oben genannten Zusammenhänge können diese auch auf strukturell ähnliche Rohmaterialien übertragen werden. Daher ist es für den Produktgestalter nun möglich aus einer breiten Palette von Rohmaterialien allein durch die Wahl des geeigneten Trocknungsprozesses und der geeigneten Prozessparameter völlig unterschiedliche getrocknete Endprodukte zu erhalten. Er kann die Endproduktstruktur dabei gezielt einstellen von kompakt bis fein- oder großporig, mit mehr oder weniger Kruste. Damit kann er gezielt die Form, die Farbe, die Festigkeit, die Rehydrations-eigenschaften und den Inhaltsstoffgehalt einstellen. Ebenso kann er, in den durch unsere Untersuchungen aufgezeigten Grenzen, auch die Prozesse so auswählen, dass er bei gleicher Produktstruktur z. B. Prozesszeit und -energie einspart. Damit hat er auch die Möglichkeit zur Prozessgestaltung.

Zukünftige Forschungsarbeiten

Nachdem nun zahlreiche Mechanismen der PSF und auch PEF bekannt sind, liegt eine große Herausforderung für zukünftige Forschungsarbeiten in einer Verallgemeinerung der SEF. Wie schon mehrfach erwähnt, wäre für eine produktunabhängige und nur auf der Struktur basierende Ermittlung einer SEF eine Quantifizierung der im Prozess gebildeten Struktur nötig. Röntgentomografische Aufnahmen erscheinen hierzu zunächst als geeignetes Tool. Es sei allerdings angemerkt, dass trotz der sehr hochauflösenden 3-D Strukturaufnahmen aus der μ -CT eine Quantifizierung der Struktur hinsichtlich Porengrößenverteilung oder Wanddicke aus den Aufnahmen in der Regel nicht möglich ist. Für eine 3-D Bildanalyse mit diesen Zielen wären um den Faktor 10 bis 100 höhere Auflösungen notwendig. Solche Aufnahmen sind derzeit nur mit Strahlung aus einer Synchrotronquelle möglich, was einen erheblichen Aufnahmeaufwand und entsprechende Kosten produziert. Wir konnten bislang nur einzelne Aufnahmen zur in-situ Gefriertrocknung in dieser hohen Auflösung durchführen.

Eine weitere Herausforderung ist die Modellierung/Simulation von Trocknungsprozessen. Die Genauigkeit der Modelle hängt dabei ebenfalls sehr stark an den Kenntnissen über die Mikrostruktur und die dort lokal herrschenden (richtungsabhängigen) Bedingungen für den Wärme- und Stofftransport. Die Simulation des Trocknungsverlaufs in verschiedenen Porenetzwerken wurde bereits durchgeführt (Surasani et al., 2010). Eine Lösungsmöglichkeit wäre die Verknüp-

fung von real gemessenen 3-D Strukturdaten und bereits etablierten Trocknungssimulationsmodellen (siehe auch Kapitel 3.5). Eine Möglichkeit ist die Anwendung von Multiskalen Modellen deren Möglichkeiten und Grenzen vor kurzem zusammenfassend dargestellt wurden (Welsh et al., 2018).

Im Bereich der Mikrowellenerwärmung kommen derzeit noch klassische Magnetronen zum Einsatz. Eine Alternative dazu sind sogenannte „solid-state-generatoren“. Diese arbeiten im Gegensatz zu Magnetronen nach dem Verstärkerprinzip. Damit ist neben der Änderung der MW-Frequenz auch deren exakte Einstellung möglich. Außerdem kann die Leistung kontinuierlich geregelt werden. Alle Eigenschaften, die mit einem Magnetron nicht erreichbar sind. Aufgrund der fallenden Preise bei Halbleitern ist die solid-state Technologie mittlerweile auch im industriellen Bereich einsetzbar. Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften ist es mit solid-State-MW möglich die EM-Feld Charakteristik im Hohlraumresonator exakt einzustellen und an die Produkte anzupassen. Dies ermöglicht völlig neuartige Erwärmungs- und Steuerungskonzepte, die auch für die Trocknung von Lebensmitteln eingesetzt werden sollten. Bisher gibt es zum Einsatz dieser Technologie, insbesondere zur Trocknung, kaum Forschungsarbeiten bzw. Veröffentlichungen.

4 Gestaltung sprühgetrockneter Produkte (S)

4.1 Einführung und Problemstellung

Die Sprühtrocknung ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Erzeugung von Pulvern aus flüssigen pumpfähigen Ausgangsprodukten (Rohmaterialien). Im Gegensatz zum Rohmaterial sind die Pulver aufgrund der niedrigen Wasseraktivität haltbar. Oft können durch den Trocknungsschritt auch weitere qualitätsbestimmende Eigenschaften wie Staubneigung, Rieselfähigkeit, Schüttgewicht und Instanzeigenschaften des Pulvers eingestellt werden (Masters, 2002). Das Sprühtrocknungsverfahren beinhaltet mehrere Prozessschritte. Sehr häufig geht der Sprühtrocknung eine Aufkonzentrierung der flüssigen Phase, auch Speise genannt, voran. Dies liegt darin begründet, dass die im Sprühtrocknungsprozess zur Wasserverdampfung aufgewandte Energie, aufgrund der Partikelbelastung des Abluftstroms und dessen Temperaturniveau, kaum wirtschaftlich weiterverwendet werden kann. Hier ist die Energiebilanz für klassische Eindampfungsverfahren deutlich günstiger (Fox et al., 2010). Aus energetischer Sicht ist es daher sinnvoll, mit einem möglichst niedrigen Wassergehalt in den Sprühtrocknungsprozess zu starten.

Zunächst wird, meist im Kopf eines Trocknungsturmes, die zu trocknende Flüssigkeit in einem Zerstäuber durch Aufprägung von Scher- und Dehnkräften in feine Sprühtropfen zerstäubt, wodurch die Gesamtoberfläche stark vergrößert wird (Westergaard, 2004). Die Tropfen kommen anschließend mit einem Heißluftstrom in Kontakt. Durch die große Flüssigkeitsoberfläche ist ein guter Wärme- und Stofftransport gewährleistet. Im ersten Trocknungsabschnitt stellt sich auf der gebildeten Tropfenoberfläche die Kühlgrenztemperatur ein. Erst gegen Ende der Trocknung steigt die Oberflächentemperatur der inzwischen getrockneten Partikel bis auf maximal die Temperatur der Trocknungsluft an (siehe auch Kapitel 3.3). Daher eignet sich das Verfahren der Sprühtrocknung grundsätzlich auch zur Trocknung temperatursensibler Stoffe. Um nach dem Sprühtrocknungsprozess trockenes Pulver zu erhalten, müssen die Zerstäuber Sprühtropfen mit geringer Größe und enger Größenverteilung produzieren. Bei zu kleinen Sprühtropfen besteht die Gefahr des Übertrocknens. Zu große Tropfen werden dagegen nicht vollständig trocken und können an den Turmwänden haften. Beides führt zu Qualitätseinbußen und sollte daher vermieden werden (Masters, 2002). Danach werden die getrockneten Tropfen als Partikel mittels Zyklon und Filtern aus dem Luftstrom abgetrennt. In der Regel ist noch eine Nachverarbeitung (weitere Trocknung im Fließbett, Agglomeration) der Partikel notwendig, um die gewünschten Produkteigenschaften zu erhalten.

In jedem Prozessteilschritt entsteht ein Zwischenprodukt, für das eigene Unterfunktionen für die Produktgestaltung aufgestellt werden können. Für den Zerstäubungsprozess ist das z. B. eine PSF für: Rohmaterial = Speise; Prozess = Zerstäubung; neue Struktur = Tropfengrößenverteilung. Für den dann ablaufenden Trocknungsschritt erhält man eine neue PSF als: Rohmaterial = Tropfenspray; Prozess = Trocknung; neue Strukturen = Partikelstruktur. Danach folgt die SEF zu den auf den Partikelstrukturen basierenden Pulvereigenschaften.

Für einen effizienten Sprühtrocknungsprozess gibt es, wie oben beschrieben, zwei wichtige Anforderungen. Dies sind ein niedriger Wassergehalt der Speise und kleine Tropfengrößen in enger Verteilung. Je niedriger der Wassergehalt, desto höher ist allerdings die Viskosität der Speise, was den Flüssigkeitsaufbruch erschwert. Das heißt, die Zerstäubung wird energieintensiver und/oder die Tropfen werden größer bzw. die Breite der Tropfengrößenverteilung nimmt zu (Wozniak, 2003; Richter, 2004). Ein weiterer Einflussparameter auf die Zerstäubung ist die

Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft. Diese wirkt grundsätzlich einer Oberflächenvergrößerung und damit der Zerstäubung entgegen. Allerdings ist das Maß des tatsächlichen Einflusses der Oberflächenspannung auf die Zerstäubung sehr vom verwendeten System abhängig. Insbesondere bei hochviskosen Systemen konnte nicht immer ein Einfluss der Oberflächenspannung gefunden werden (Lasheras, 2000).

Daher gilt für die Flüssigkeitszerstäubung in Düsen, dass die erzeugten Tropfengrößen mit steigender Speiseviskosität zunehmen und ab einer düsenspezifischen maximalen Viskosität keine Zerstäubung mehr stattfindet. Dies wiederum schränkt die Energieeffizienz des Trocknungsprozesses stark ein. Hier liegt also ein großes Potenzial zur Verbesserung in der PSF der Zerstäubung. Dies bildet den Kern unserer Forschungsarbeiten.

4.2 Überblick zu den eigenen Forschungsarbeiten

In den hier zusammengefassten Arbeiten wurde schwerpunktmäßig die PSF für den Prozessschritt Zerstäubung untersucht. Einzelne Untersuchungen widmen sich auch der PSF im Trocknungsschritt sowie der PEF. Außerdem haben wir neue Messtechniken etabliert, um notwendige Prozess- und Stoffgrößen überhaupt messen zu können. Einen Überblick über die Einordnung der eigenen Forschungsarbeiten im Produktgestaltungsprozess gibt Abb. 4.1.

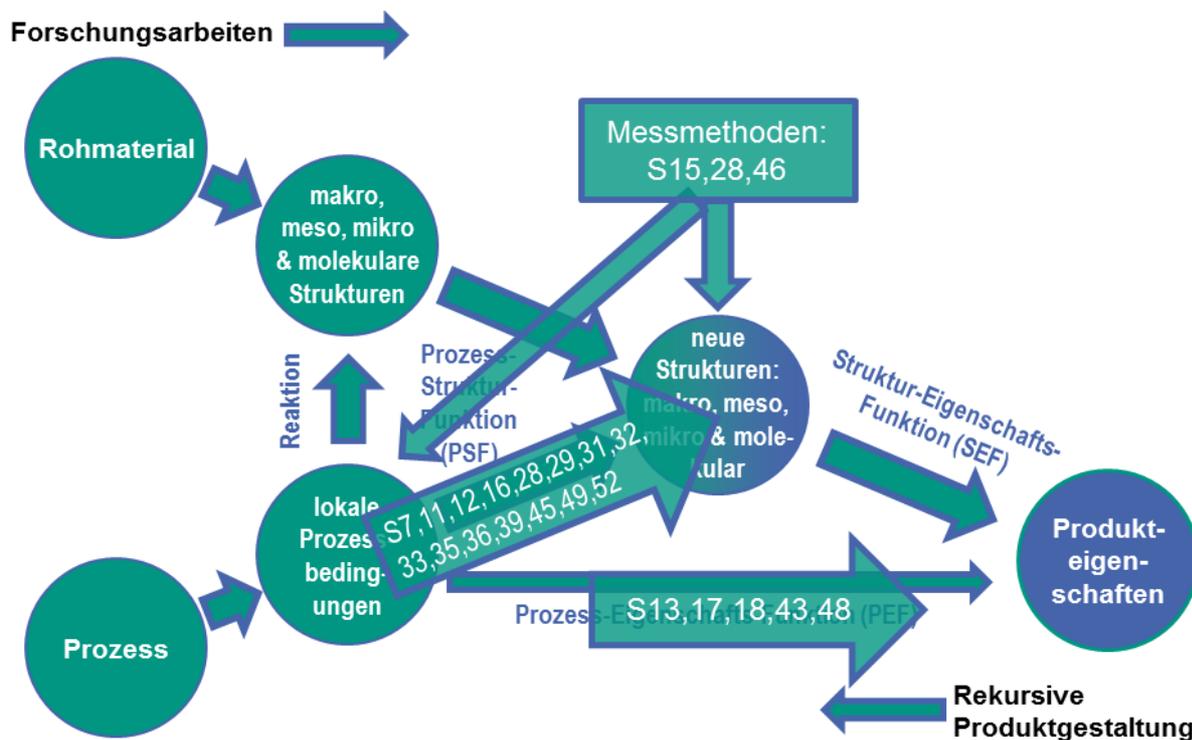


Abb. 4.1: Überblick über die Einordnung der eigenen Forschungsarbeiten zur Gestaltung sprühgetrockneter Produkte im Produktgestaltungsprozess.

Ein Kernpunkt unserer Forschungsarbeiten war es, anhand von vielversprechenden Zerstäuber-geometrien, die Vorgänge beim Zerstäuben hochviskoser Speisen genauer zu untersuchen und daraus eine effiziente und wirtschaftlich einsetzbare Zerstäubungsgeometrie für hochviskose Flüssigkeiten zu entwickeln. Ein wichtiger Parameter ist dabei auch die Belastungshistorie der Flüssigkeit bis zum Aufbruch. Da diese einer Messung nicht direkt zugänglich ist, haben wir in weiteren Arbeiten untersucht, inwieweit es möglich ist, Aussagen über die Belastungshistorie indirekt über die Zerkleinerung von Emulsionstropfen beim Sprühvorgang zu treffen. Darüber

hinaus spielt die Struktur der zu Partikeln getrockneten Tropfen eine wichtige Rolle für die Pulvereigenschaften. Damit sind auch die Verteilung und Größe von Öltropfen in sprühgetrockneten Emulsionen eigenschaftsbestimmende Faktoren, die für die Produktgestaltung bekannt sein müssen und die wir daher untersucht haben.

4.3 Entwicklung und Anwendung von Zerstäubungsdüsen

4.3.1 Zerstäuberbauarten

In der industriellen Anwendung gängige Zerstäuberbauarten sind mechanische Zerstäuber, Einstoffdruckzerstäuber und Zweistoffzerstäuber. Für höherviskose Flüssigkeiten kommen vorrangig Einstoffdruckzerstäuber und Zweistoffzerstäuber in Betracht.

Bei Einstoffdruckzerstäubern wird die Flüssigkeit selbst als Energielieferant für die Zerstäubung genutzt (Richter, 2004). Sie wird unter hohem Druck (20 bis 300 bar) dem Zerstäuber zugeführt und die Druckenergie wird in kinetische Energie umgewandelt. Häufig wird die Ausbildung von Flüssigkeitslamellen durch das tangential einströmen der Flüssigkeit in eine Drallkammer erreicht (Swirl-Technologie, siehe auch Abb. 4.2 A) (Schmidt and Walzel, 1980). Die in Drall versetzte Flüssigkeit strömt an der Außenwand des Zerstäubers nach unten und ein Luftkern bildet sich aus. Anschließend strömt die Flüssigkeit durch den Düsenaustrittskanal in einer Bohrungsplatte, wodurch die Flüssigkeit weiter beschleunigt wird, dann austritt und in Tropfen zerfällt (Wozniak, 2003). Mit zunehmender Zerstäubungsenergie (steigendem Flüssigkeitsdruck) sinkt die Sprühtropfengröße bis zu einem Grenzwert ab. Eine weitere Erhöhung des Flüssigkeitsdruckes bewirkt nur noch eine geringfügige Verringerung der Sprühtropfengröße. Mit steigender Flüssigkeitsviskosität nimmt die minimal erreichbare Sprühtropfengröße zu (Schmidt and Walzel, 1980). Ab einer bestimmten Viskosität ist die Ausbildung eines Luftkerns nicht mehr möglich und es findet kein Flüssigkeitsaufbruch mehr statt. (Bayvel and Orzechowski, 1993) nennen einen Wert vom 30 mPa s. In unseren Untersuchungen lag dieser Wert um 150 μm . Unterschiedliche Werte für diesen Grenzwert können daher rühren, dass ein scherverdünnendes Verhalten oder die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nicht in gleicher Weise berücksichtigt wurden.

Bei herkömmlichen Zweistoffzerstäubern wird die nahezu drucklose Flüssigkeit mit einem mit hoher Relativgeschwindigkeit strömendem Gas in Kontakt gebracht. Die Zusammenführung kann außerhalb („außenmischend“, siehe Abb. 4.2 B) oder innerhalb („innenmischend“, siehe Abb. 4.2 C und D) des Zweistoffzerstäubers realisiert werden (Wozniak, 2003). Hier wird die kinetische Energie des Gases zur Zerstäubung genutzt. Durch die hohe Relativgeschwindigkeit der beiden Medien werden hohe Scher- und Dehnkräfte auf die Flüssigkeit übertragen, die dadurch in feine Sprühtropfen zerfällt (Richter, 2004). Zweistoffzerstäuber können mit relativ großen Durchmessern des Düsenaustrittskanals gefertigt werden, wodurch sie eine geringe Verstopfungsneigung aufweisen und daher häufig zur Zerstäubung von Suspensionen eingesetzt werden (Schmidt and Walzel, 1980). Da bei diesem Zerstäubungsprinzip nicht die Flüssigkeit selbst als Energielieferant genutzt wird, kann in weiten Bereichen die Zerstäubungsleistung unabhängig vom Flüssigkeitsvolumenstrom eingestellt werden (Masters, 2002). Ein wichtiger Betriebsparameter von Zweistoffzerstäubern ist das Verhältnis zwischen Gasmassenstrom \dot{m}_G und Flüssigkeitsmassenstrom \dot{m}_F (englisch: air-to-liquid ratio by mass, ALR) (Richter, 2004):

$$ALR = \frac{\dot{m}_G}{\dot{m}_F} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Ein Nachteil von Zweistoffzerstäubern stellt der hohe Verbrauch an Zerstäubungsgas dar, da bei produktionsrelevanten Flüssigkeitsmassenströmen sehr große Mengen an komprimierter Luft benötigt werden. So ist der Betrieb dieser Zweistoffzerstäuber durch die hohe Energieaufnahme der Luftverdichter oft nicht wirtschaftlich (Masters, 2002).

Um diesen Nachteil der herkömmlichen Bauarten der Zweistoffzerstäuber zu umgehen, wurde Ende der 1980er Jahre von der Arbeitsgruppe Lefebvre eine Alternative zur Zerstäubung von Flüssigkeiten, insbesondere für den Bereich der Verbrennungstechnik, der „effervescent atomizer“ („EA“), vorgestellt (Lefebvre et al., 1988; Whitlow and Lefebvre, 1993; Chin and Lefebvre, 1995; Sovani et al., 2001; Sovani et al., 2005). Bereits zuvor gab es ähnliche Ansätze von Chawla (Patente (Chawla, 1982, 1990)). Es handelt sich dabei um einen innenmischenden Zweistoffzerstäuber. Das Funktionsprinzip ist im nächsten Abschnitt (Kapitel 4.3.2) oder beispielsweise in S7 genauer beschrieben, eine Skizze zeigt Abb. 4.2 C. Die Grundidee besteht in der Gestaltung einer Düse mit relativ weitem Ausgangsquerschnitt in dem die Flüssigkeit, aufgrund der im Düsenvorlauf stattfindenden Vermischung mit Luft, als dünner Film um Luftblasen vorliegt (sogenannte Blasenströmung). So soll einerseits der Strömungswiderstand niedrig bleiben und andererseits der Aufbruch der dünnen Flüssigkeitsfilme in kleine Tropfen ermöglicht werden.

In der Literatur wiesen einige Daten darauf hin, dass mit dem „EA“ auch bei einer relativ hohen Flüssigkeitsviskosität mit vergleichsweise geringem Zerstäubungsgasmassenstrom und niedrigen Drücken (2-6 bar) feine Sprühtropfen erzielt werden können (Sovani et al., 2001; Konstantinov et al., 2010). Allerdings zeigten bereits die frühen Arbeiten von *Sovani et al.* (Sovani et al., 2001), dass es zu einer starken Spraypulsation kommen kann. Als Resultat steigen die mittlere Sprühtropfengröße sowie die Breite der Sprühtropfengrößenverteilung an. Unter diesen Umständen wäre der Zerstäuber für den Einsatz in der Sprühtrocknung nicht geeignet.

Ziel der eigenen Arbeiten war es daher das Funktionsprinzip des EA genauer zu untersuchen, um eine Spraypulsation möglichst zu verhindern. Im Fokus standen die Einflussfaktoren der Geometrie der Konstruktion sowie der Prozessparameter auf die Spraystabilität und die Sprühtropfengrößenverteilung (STGV). Auf Basis der Untersuchungsergebnisse zum EA konnten wir einen neuen Zerstäuber, den sogenannten Air-Core-Liquid-Ring-(ACLR-)Zerstäuber, entwickeln, der für die Zerstäubung hochviskoser Flüssigkeiten besser geeignet ist (siehe Abb. 4.2 D) und Kapitel 4.3.3.

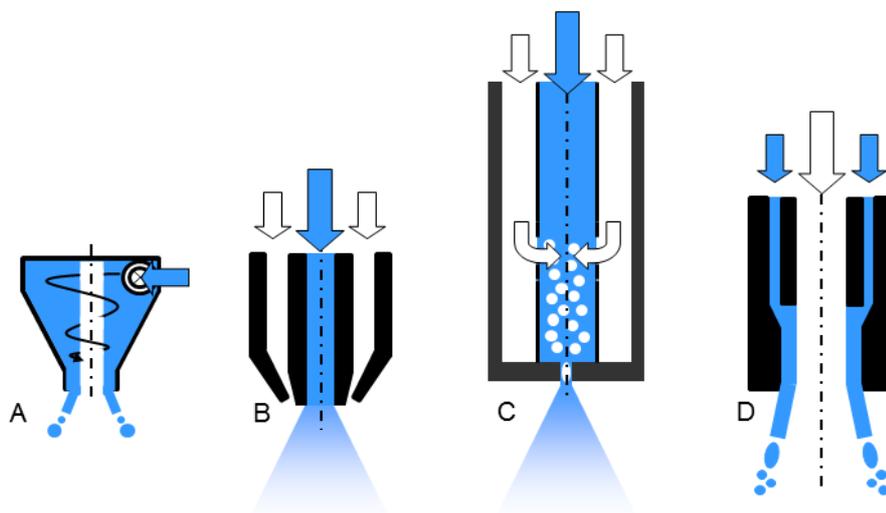


Abb. 4.2: Skizzenhafte Darstellung unterschiedlicher Zerstäubertypen: A: Einstoffdruckzerstäuber („pressure-swirl“); B: Außenmischender Zweistoffzerstäuber; Innenmischende Zweistoffzerstäuber; C: Effervescent Atomizer; D: ACLR-Zerstäuber. Blaue Pfeile: Flüssigkeitszufuhr, weiße Pfeile: Gas-/Luftzufuhr.

4.3.2 Untersuchungen zur PSF des „Effervescent Atomizers“ (EA)

Der wesentliche Unterschied des EA zum herkömmlichen Zweistoffzerstäuber liegt in der gezielten Zusammenführung von Zerstäubungsgas und Flüssigkeit in einer Mischkammer vor dem Düsenaustrittskanal (siehe Abb. 4.2 C). Dabei wird das Zerstäubungsgas mit leicht erhöhtem Druck durch eine bestimmte Anzahl Injektionslöcher in die Flüssigkeit gedrückt. Je nach ALR können sich in der Mischkammer unterschiedliche Strömungsformen der Zweiphasenströmung (Gas/Flüssigkeit), wie z. B. Blasenströmung, Ringströmung oder Kolbenströmung, ausbilden, welche wiederum die Zerstäubung beeinflussen (Chin and Lefebvre, 1995; Richter, 2004; Jedelsky et al., 2008; Ramamurthi et al., 2009; Gadgil and Raghunandan, 2011). Es wurde postuliert, dass bei idealem Betrieb, nämlich einer Blasenströmung, sich im Düsenaustrittskanal eine ringförmige Strömung der Flüssigkeit mit dem Zerstäubungsgas im Kern ausbildet (Lund et al., 1993; Lörcher et al., 2005; Geckler and Sojka, 2008; Huang et al., 2008). Die vergleichsweise geringe Filmdicke der Flüssigkeit, ähnlich wie bei Druckdüsen, erleichtert dann den Zerfall in feine Sprühtropfen (Whitlow and Lefebvre, 1993; Lörcher et al., 2005; Jedelsky and Jicha, 2008; Jedelsky et al., 2009; Ramamurthi et al., 2009).

Wir konnten zeigen, dass mit dem EA höherviskose Flüssigkeiten (um 100 mPa s), wie Maisstärkesuspensionen [S7] oder Polivinylypyrrolidonlösungen [S16] bei niedrigen ALR (zwischen 0,15 und 0,4) auf mittlere Tropfengrößen unter 50 μm zerstäubt werden können. Für industrielle Sprühtrocknungsanlagen ist dies eine geeignete Tropfengröße. Generell gilt der charakteristische Zusammenhang, dass die mittleren Tropfengrößen mit steigendem ALR abnehmen, wobei der Einfluss des ALR mit fallenden Tropfengrößen zurückgeht (siehe Abb. 4.3). Auch konnten wir zeigen, dass die Sprühtropfengröße beim EA durch verkleinern der Düsenabmessungen verringert werden kann (siehe Abb. 4.3). Andere Änderungen in der Düsengeometrie (Mischkammerlänge, Anzahl und Ort der Luftbringung) haben hingegen nur wenig Einfluss auf das Sprühergebnis.

Herkömmliche außenmischende Zerstäuber werden typischerweise mit ALR's von 0,5 bis 10 betrieben (Lefebvre, 1989; Walzel, 2005). Für das von uns verwendete System war ein ALR von 0,6 ausreichend. Abb. 4.3 zeigt dies beispielhaft für eine Maisstärkelösung. Für eine mittlere Zieltropfengröße von 30 μm wird beim EA mit kleinem Düsendurchmesser (hier 1 mm) ein ALR von 0,15 und bei einem außenmischenden Zerstäuber ein um den Faktor 4 größerer ALR benötigt. Allerdings ist der span, ein Maß für die Breite der STGV, bei einem herkömmlichen außenmischenden Zerstäuber kleiner als beim EA (Abb. 4.3).

Mit diesen Arbeitsergebnissen haben wir die PSF für den EA zwar erstellt, allerdings sind starke Fluktuationen des Sprühs, sowie breite Tropfengrößenverteilungen für einen Sprühtrocknungsprozess ungünstige Ausgangsbedingungen (siehe Kapitel 4.1). Grundsätzlich haben wir herausgefunden, dass mit steigender Viskosität und/oder mit sinkendem ALR im Mittel größere Sprühtropfen entstehen, die Verteilungen breiter werden und die Sprayfluktuationen zunehmen [S7, S16]. Teilweise trat auch Fadenbildung auf. Abb. 4.4 zeigt dieses Verhalten beispielhaft anhand von Schattenbildaufnahmen bei der Zerstäubung von Polyvinylpyrrolidonlösungen (PVP) unterschiedlicher Konzentration und damit unterschiedlicher Viskosität. Anhand solcher Aufnahmen haben wir auch den vergleichsweise kleinen Sprühwinkel beim EA von 10° bis 19° bestimmt.

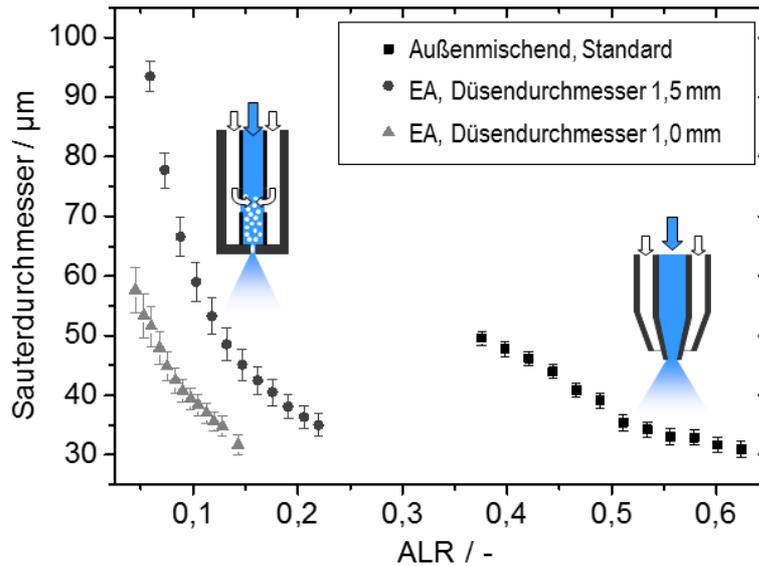


Abb. 4.3: Sauterdurchmesser und Span (als Fehlerbalken) von STGV'en eines EA mit unterschiedlichen Düsendurchmesser und eines herkömmlichen außenmischenden Zerstäubers, nach [S7].

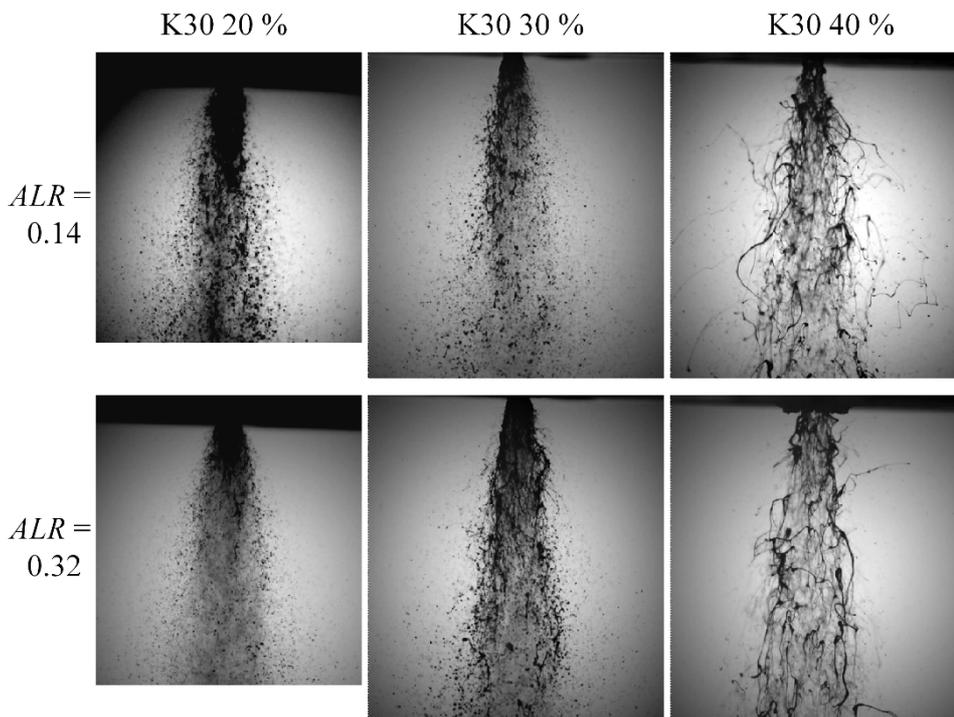


Abb. 4.4: Schattenbildaufnahmen des Sprühbildes bei der Zerstäubung von PVP K30 in Abhängigkeit von Konzentration und ALR. Der am oberen Bildrand sichtbare Düsenauslassdurchmesser ist 1,5 mm, [S16].

Wir haben daher intensiv die Ursachen der Sprayinstabilitäten untersucht. Eine Fragestellung hierbei war, ob die Hypothese der im Düsenausgang vorliegenden Blasenströmung im EA haltbar ist und wie sich dies auf das Sprühbild auswirkt. Um dies untersuchen zu können, haben wir einen EA mit transparenter Mischkammer entwickelt und verwendet [S33]. Da der Düsenaustrittskanal einer optischen Messung nicht einfach zugänglich ist, haben wir auch eine neue Messmethode zur Bestimmung der Strömungsform im Düsenaustrittskanal entwickelt [S28].

Die Ergebnisse zeigen, dass in der Mischkammer des EA nur unter bestimmten Bedingungen (ALR, Viskosität) eine Blasenströmung vorliegt. Bei steigendem ALR geht die Strömung von

einer Blasen- in eine Ringströmung und mit steigender Viskosität geht die Ringströmung tendenziell in eine Blasen- oder Pfropfenströmung über. Dies zeigt Abb. 4.5 links. In Abb. 4.5 rechts sind schematisch die gefundenen Strömungsformen in der Mischkammer dargestellt. Ein Vergleich der vorliegenden Strömungsformen mit den gemäß einer von Jedelsky für diesen Anwendungsfall modifizierten „Baker's Map“ (Jicha and Jedelsky, 2008) ergab, dass die Übergänge zwischen den Strömungsformen zwar qualitativ mit der theoretischen Vorhersage übereinstimmen, dass jedoch bei Weitem keine quantitative Übereinstimmung vorliegt. Auch wurden die theoretisch vorhergesagten dispersen Strömungszustände nicht gefunden, dafür aber nicht vorhergesagte Pfropfenströmungen [S33].

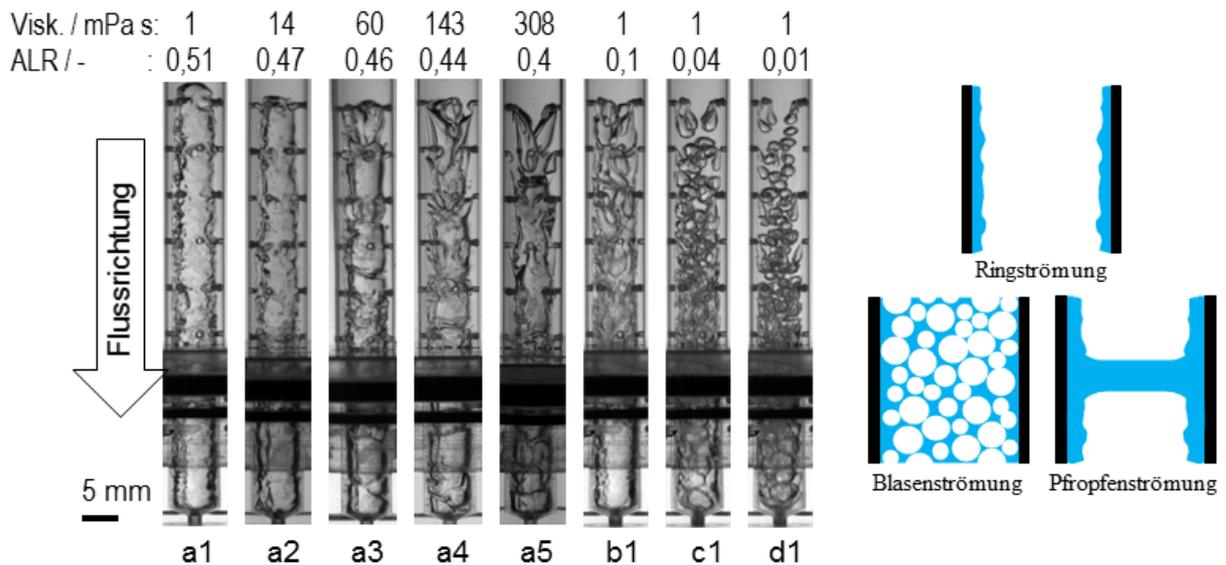


Abb. 4.5: Links: Charakteristische Strömungsformen in der Mischkammer des EA bei unterschiedlichen ALR und Viskositäten (gleicher Buchstabe = ALR etwa konstant; gleiche Zahl = konstante Viskosität, nach [S33]. Rechts: Skizzenhafte Darstellung gefundener Strömungsformen, nach [28].

Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Luftblasen der Blasenströmung in der Mischkammer in allen Fällen größer sind als die Düsenöffnung. Damit kann sich in der Düse nur eine Pfropfenströmung (nach Blasenströmung in der Mischkammer oder nach Pfropfenströmung in der Mischkammer) oder eine Ringströmung (nach Ringströmung in der Mischkammer) ausbilden. Die Bedingungen der Ringausströmung mit vergleichsweise konstanter Lamellendicke sind dabei viel stabiler als die der Pfropfenausströmung, die zu unterschiedlich dicken Flüssigkeitspfropfen gefolgt von reinen Gasausströmungen in der Düse führt.

Dieses vermutete Strömungsverhalten in der Düse konnten wir mit einem eigens entwickelten optischen Messverfahren nachweisen [S28]. Dazu haben wir eine Lichtquelle und eine Photodiode im Düsenbereich so eingepasst, dass eine Abschattung der Lichtquelle im zeitlichen Verlauf verfolgt werden kann. Die Abschattung entsteht vor allem an der Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase und variiert daher je nach Verteilung der Gasphase bei unterschiedlichen Strömungen. Wir konnten zeigen, dass die Verteilung der Lichtintensität spezifisch für die oben genannten Strömungsverhältnisse ist. Dies zeigt Abb. 4.6 links anhand der von der Photodiode erzeugten Spannungssignale. Abb. 4.6 rechts zeigt beispielhaft eine Analyse des Spraybildes basierend auf Schattenbildaufnahmen hinsichtlich der Tropfendeformation und der Tropfengröße, die bei unterschiedlichen Strömungen im Düsenauslass entstehen. Es wird deutlich, dass bei Vorliegen einer Pfropfenströmung zeitweise sehr große fadenartige Strukturen entstehen

(große Deformationswerte) die nicht zu kleinen Tropfen aufgebrochen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse konnten wir die Hypothese aufstellen, dass ein stabiles Sprühbild mit enger Tropfengrößenverteilung nur bei dauerhaftem Vorliegen einer Ringströmung im Düsenausgangskanal erreicht werden kann und dass eine Blasenströmung in der Mischkammer dazu nicht geeignet ist.

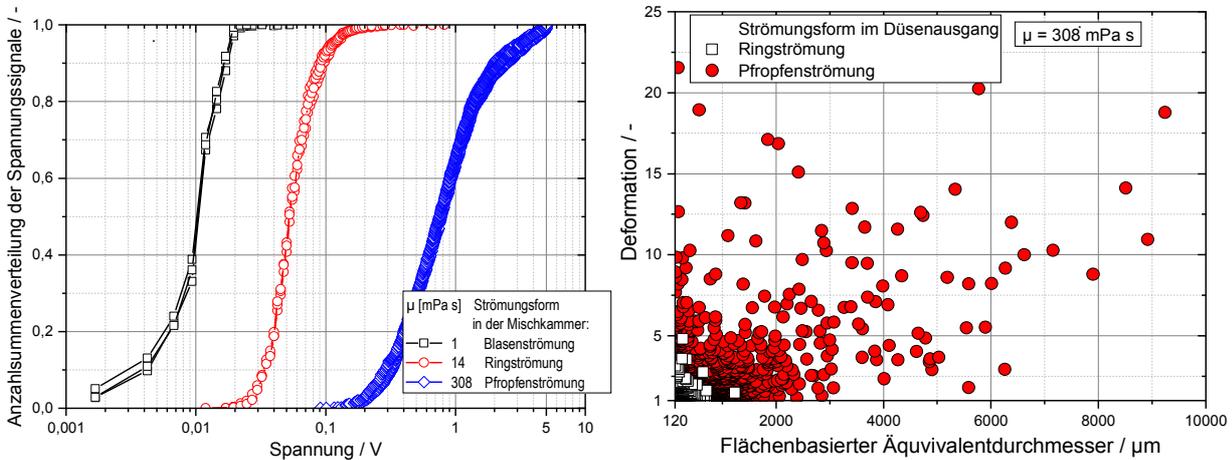


Abb. 4.6: Links: Spannungssignale der Abschattungsmessung in der Düse in Abhängigkeit der in der Mischkammer vorliegenden Strömungsform. Rechts: Tropfengröße und Deformationswert von Sprühtropfen in Abhängigkeit der Strömungsform in der Düse, nach [S28].

Darüber hinaus haben wir in weiteren Arbeiten unser Verfahren zu Sprayfluktationsmessungen mittels Laserbeugung im Vergleich mit Schattenbildmessungen und akustischen Verfahren erfolgreich evaluiert [S15]. Außerdem haben wir eine ausführliche Einordnung der EA in andere innenmischende Zerstäubungsverfahren, sowie die Verwendung von gelöstem CO₂ oder überhitztem Dampf zur Zerstäubungsunterstützung und in außenmischende Zweistoffzerstäuber gegeben [S32] [S35].

4.3.3 Entwicklung des ACLR-Zerstäubers und Aufstellung der PSF

4.3.3.1 Grundprinzip des ACLR-Zerstäubers

Um die Hypothese eines stabilen Sprühbildes bei konstanter Ringströmung zu untersuchen, haben wir eine neue Zerstäubungsdüse entwickelt, in der eine Ringströmung im Düsenauslass geometrisch erzwungen wird, den sogenannten Air-Core-Liquid-Ring, kurz ACLR-Zerstäuber [S29]. Das Grundprinzip dieses Zerstäubers besteht darin, dass der für eine Ringströmung notwendige Kernluftstrom zentrisch mit einer Kapillare vor dem Düsen Eintritt zum Flüssigkeitsstrom zugegeben wird. Dadurch sind z. B. Koaleszenzvorgänge der Luftblasen, wie in der Mischkammer des EA, nicht mehr möglich. Eine Prinzipskizze zeigt Abb. 4.2 D. Wir konnten zeigen, dass das Sprühbild des ACLR viel weniger Fluktuationen aufweist als das EA. Dieser Vorteil des EA ist umso ausgeprägter je höher die Viskosität ist. Als Maß für die zeitliche Fluktuation κ_t des Sprühbildes haben wir die Standardabweichung von mittels Laserbeugung über eine Messzeit von 25 s gemessenen Sauterdurchmessern gewählt. Dies entspricht 12500 Werten. Abb. 4.7 links zeigt diese Ergebnisse. Außerdem konnten wir, wie bereits angenommen zeigen, dass dieses Düsenkonzept umso besser funktioniert, je kürzer die Mischstrecke zwischen Gas und Flüssigkeit ist (siehe Abb. 4.7 rechts).

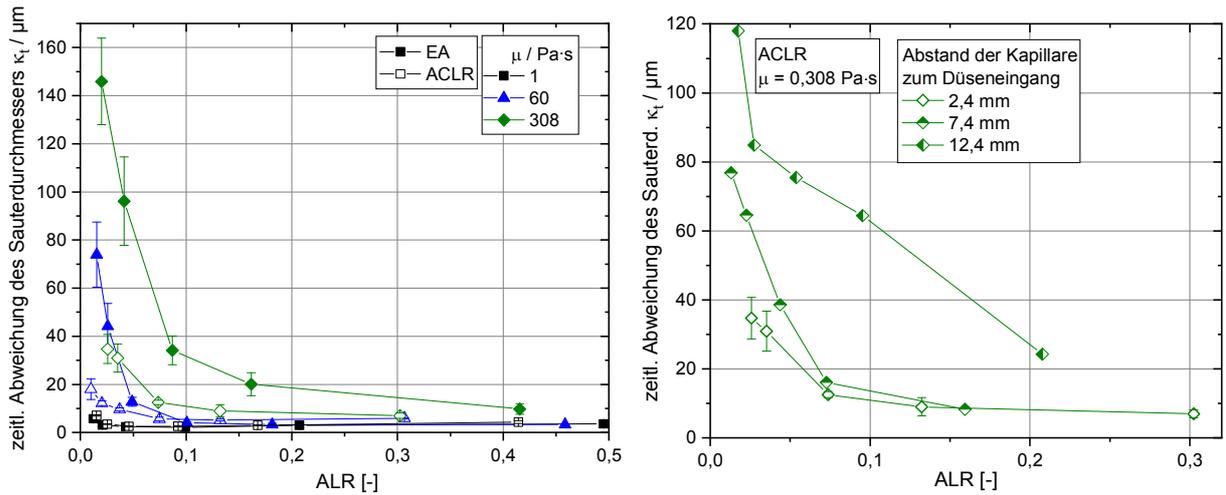


Abb. 4.7: Zeitliche Abweichung des Sauterdurchmessers einer STGV. Links: Vergleich EA und ACLR-Zerstäuber bei verschiedenen Viskositäten. Rechts: Einfluss der Mischstreckenlänge beim ACLR-Zerstäuber, nach [S29].

4.3.3.2 Aufstellung der PSF für den ACLR-Zerstäuber

Tieferegehende Untersuchungen haben auch aufgezeigt, dass weniger Sprayfluktuationen zu einer engeren Tropfengrößenverteilung führen. Insbesondere die Anzahl der sehr großen und für den Sprühtrocknungsprozess besonders schädlichen Tropfen geht deutlich zurück [S45]. Abb. 4.9 zeigt dies exemplarisch für ein auf Maltodextrin und Molkepulver basierendem Modellsystem mit einer vergleichsweise hohen Viskosität von 687 mPa s. Es ist gut zu erkennen, dass bei dem ACLR-Zerstäuber insbesondere weniger großen Tropfen entstehen und die Verteilung des Sauterdurchmessers deutlich enger wird.

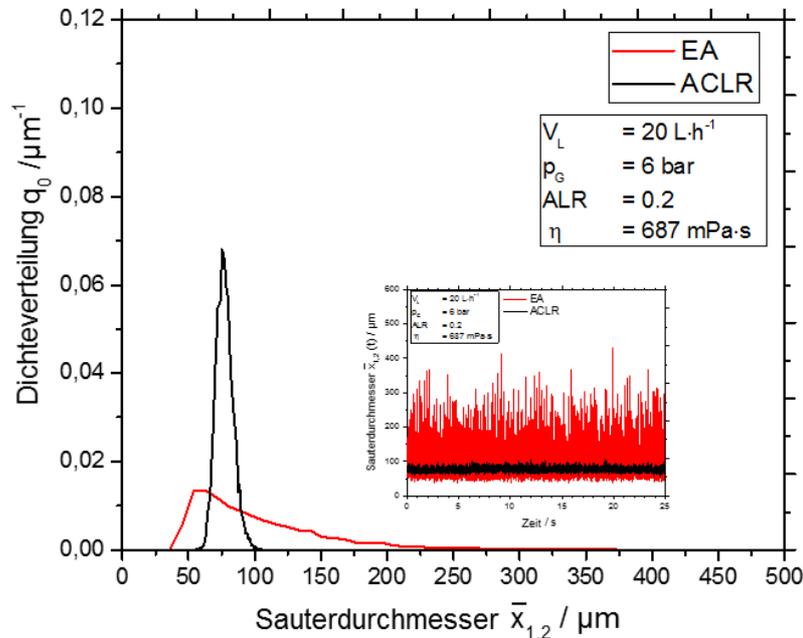


Abb. 4.8: Verteilung des Sauterdurchmessers in der Messzeit für EA und ACLR-Zerstäuber im Vergleich.

Mit weiteren Forschungsarbeiten haben wir auch den Einfluss der Viskosität und des ALR (hier als steigender Gasdruck dargestellt) auf das Sprühbild im ACLR-Zerstäuber untersucht. Abb. 4.9 zeigt exemplarische Ergebnisse. Es wird deutlich, dass mit dem ACLR-Zerstäuber viel en-

gere STGV und damit für einen Sprühtrocknungsprozess grundsätzlich geeignete Tropfengrößen erreicht werden können als mit dem EA. Bei einem niedrigen Gasdruck von 0,4 MPa ist der $x_{5,0}$ der Sauterdurchmesser bei Viskositäten bis 390 mPa s noch unter 90 μm . Diese Werte werden auch für eine Viskosität von 690 mPa s bei einem Gasdruck von 0,6 MPa erreicht. Beim EA liegt der $x_{5,0}$ unter vergleichbaren Bedingungen zwischen 200 und 250 μm . Mit diesen Untersuchungen haben wir die PSF für einen weiten Bereich an Prozess und Produktparametern charakterisiert.

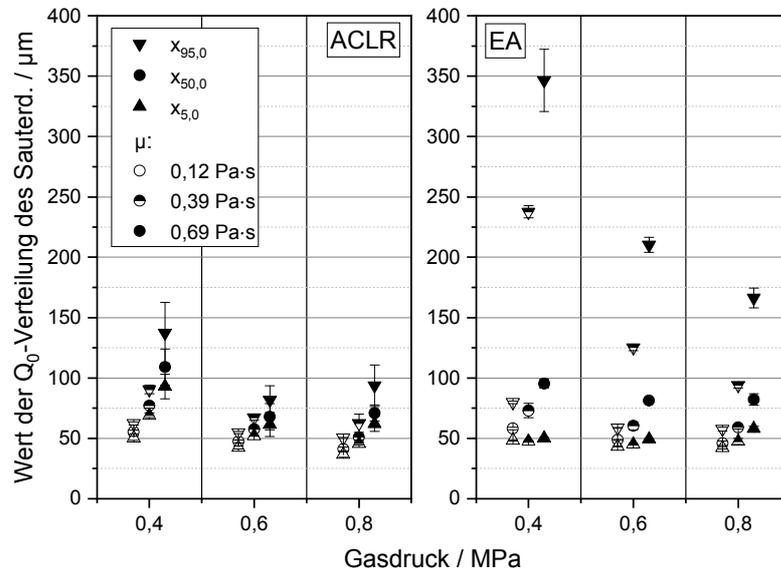


Abb. 4.9: Charakteristische Verteilungskennwerte der Sauterdurchmesser im Messintervall in Abhängigkeit von Viskosität und Gasdruck für den ACLR-Zerstäuber (links) und den EA (rechts), [S45].

Zur mechanistischen Aufklärung der Sprühenstehung im ACLR-Zerstäuber haben wir den Einfluss des Energieeintrags auf die erreichbaren Tropfengrößen untersucht. Wir konnten damit zeigen, dass beim ACLR-Zerstäuber weder der Gasdruck noch der ALR für sich genommen ausreichen, um die Tropfengröße vorherzusagen [S49]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen haben wir daher die Hypothese aufgestellt, dass allein die Flüssigkeitslamellendicke am Düsenausgang mit der Tropfengröße korreliert. Zur Untersuchung dieser Hypothese haben wir einen transparenten Zerstäuber eingesetzt. Mit einer Mikroskopoptik in Verbindung mit einer Highspeedkamera konnten wir die Entwicklung der Flüssigkeitslamelle in der Düse verfolgen und mit einer selbst entwickelten Auswerterroutine den zeitlichen Verlauf der Lamellendicke auswerten [S52]. Wir konnten so zeigen, dass die Sprühtropfengröße mit der Flüssigkeitslamellendicke in der Düse korreliert. Abb. 4.10 zeigt oben die erhaltenen Sprühtropfengrößen und in der Mitte die gemessene Flüssigkeitslamellendicke im Düsenausgang. Bei einem instabilen Spray bei niedrigem Druck (links) entstehen immer wieder sehr große Tropfen ($x_{50,3}$ bis 750 μm) bei stabilen Sprühbedingungen bei einem höheren Druck (rechts) kommen große Tropfen nur sehr vereinzelt vor. Im Fall des instabilen Sprays kommt es in periodischen Abständen immer wieder zum Zusammenbruch des Gaskerns und die Flüssigkeit füllt den gesamten Düsenauslasskanal aus (Flüssigkeitsdicke 750 μm). In diesem Strömungszustand ist praktisch keine Zerstäubung möglich. Bei einem stabilen Spray kommt es zwar auch zu Schwankungen in der Flüssigkeitsdicke, aber der Gaskern ist zu jedem Zeitpunkt vorhanden.

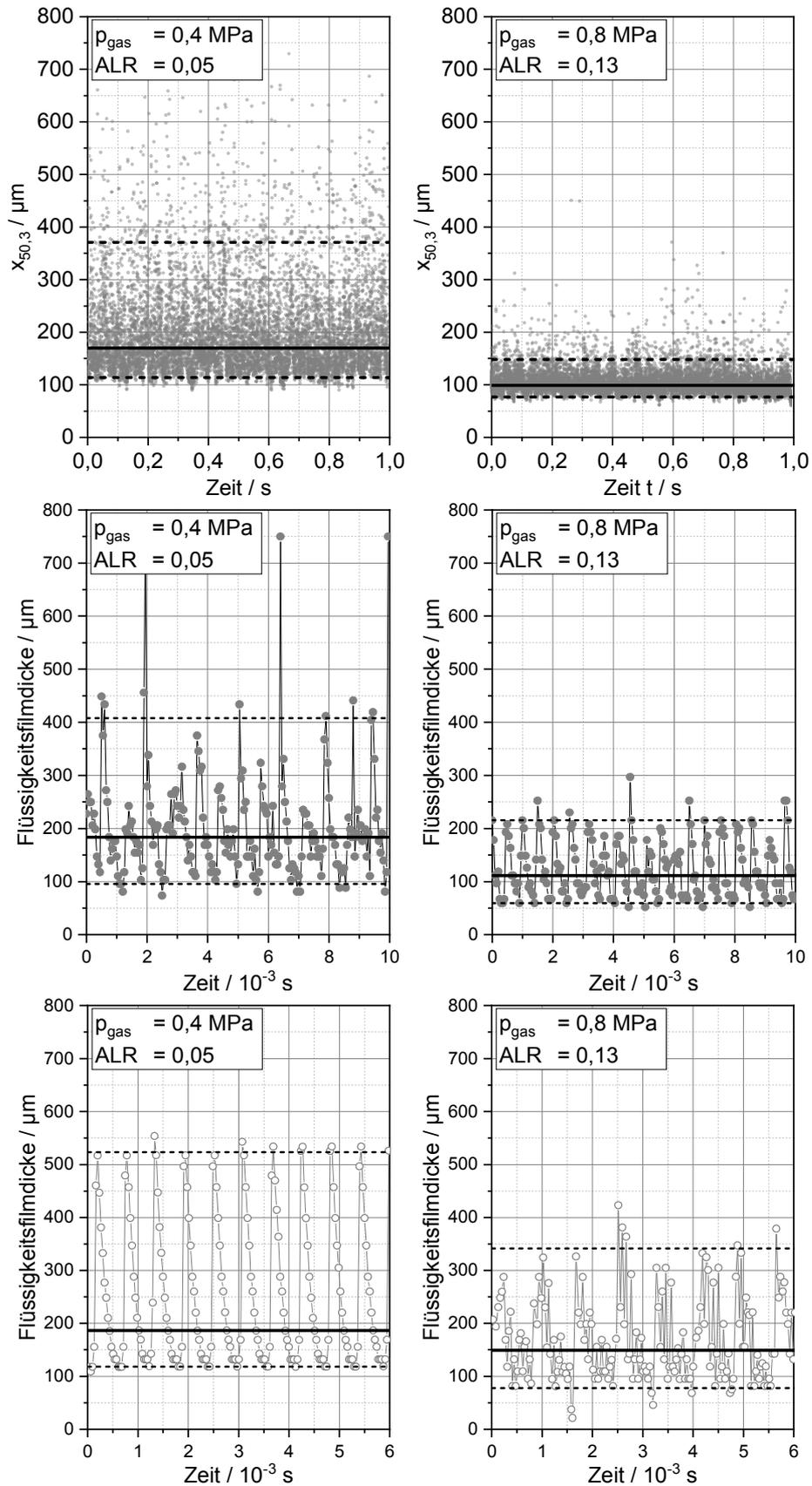


Abb. 4.10: Zeitlicher Verlauf der Spraycharakteristik des ACLR-Zerstäubers bei einer Flüssigkeitsviskosität vom 390 mPa s. Links: niedriger Zerstäubungsdruck und instabiles Sprühbild; Rechts: hoher Zerstäubungsdruck und stabiles Sprühbild; Oben: $X_{50,3}$ der STGV; Mitte: Gemessene Flüssigkeitslamellendicke im Düsenausgang; Unten: Flüssigkeitslamellendicke im Düsenausgang aus der CFD-Simulation, nach [S52].

Darüber hinaus haben wir die Zweiphasenströmung im ACLR-Zerstäuber mittels Computational Fluid Dynamic (CFD) Simulationen berechnet und auch aus diesen Simulationen die Entwicklung der Lamellendicke in der Düse berechnet. Die Ergebnisse zeigt Abb. 4.10 unten. Trotz vieler vereinfachender Annahmen in der CFD-Simulation, stimmen die Ergebnisse grundsätzlich mit den gemessenen Daten überein. Allerdings sagt die Simulation keinen vollständigen Gaskernzusammenbruch beim instabilen Spray voraus. Mit diesen Ergebnissen konnten wir zeigen, dass die Lamellendicke am Düsenausgang die entscheidende Größe für die entstehenden Sprühtropfen ist. Die Validierung der CFD-Simulation war darüber hinaus ein wichtiger Schritt für die weitere Düsenentwicklung, da nun einerseits auf Basis der Strömungssimulationen die Gründe für instabile Strömungen ermittelt werden können und andererseits die Auswirkungen geometrischer Optimierungen der Düse auf die Lamellendicke und damit auf die Sprühtropfengrößen berechnet werden können. Damit steht nun eine neuartige Zerstäubungsdüse für hochviskose Flüssigkeiten zur Verfügung, deren PSF individuell berechnet werden kann.

4.3.4 Energieverbrauch der Zerstäubung und des Trocknungsprozesses

4.3.4.1 Zerstäubung

Für eine Anwendung in der industriellen Sprühtrocknung haben wir den Energieverbrauch des ACLR-Zerstäubers im Vergleich zu dem von Standarddüsen evaluiert. Da es bisher keine Kennwerte gab, mit denen Ein- und Zweistoffdüsen bezüglich ihres Energieverbrauchs untereinander verglichen werden können, haben wir dazu das aus der Emulgiertechnik bekannte E_V -Konzept auf die Tropfenerzeugung in Sprühdüsen übertragen [S31]. Eine charakteristische Tropfengröße, hier der Sauterdurchmesser (SMD), kann demnach in Abhängigkeit der pro Volumen eingebrachten Energie E_V nach folgender Gleichung beschrieben werden (Karbstein, 1994):

$$SMD = C \cdot E_V^{-b} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Hierin ist C eine Variable, die von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt und b von der Art der zerkleinerungswirksamen Kräfte. Ein Wert für b von 0,4 steht dabei für turbulente Tropfenzerkleinerung (Karbstein and Schubert, 1995).

Abb. 4.11 zeigt den volumenspezifischen Energieverbrauch E_V der zur Erzeugung eines Sprühs mit einem bestimmten Sauterdurchmesser (SMD) benötigt wird für verschiedene Zerstäuberarten im Vergleich. Hierbei steht PS für Druckdüsen mit Drallkammer nach dem „pressure swirl“ Prinzip, AM steht für einen außenmischenden Zweistoffzerstäuber und IM für den innenmischenden ACLR-Zerstäuber. Die Zahlen am Ende der Bezeichnung stehen für den Düsenauslassdurchmesser in mm. Tab. 4.1 zeigt die Parameter der zur den Geraden in Abb. 4.11 gehörenden Anpassungsfunktionen.

Unsere Ergebnisse zeigen dass Druckdüsen mit dem E_V -Konzept unabhängig vom Düsendurchmesser und der exakten Bauart mit den gleichen Parametern nach Gl. 4.2 beschrieben werden können. Gleiches gilt für die verwendeten Zweistoffzerstäuber unabhängig vom Ort der Gaszuführung. Damit ist es auch erstmals möglich Druck- und Zweistoffzerstäuber bezüglich ihrer Zerstäubungseffizienz miteinander zu vergleichen. Druckzerstäuber waren unter diesen Bedingungen bei der Zerstäubung von niedrigviskosen Flüssigkeiten bis etwa 0,014 Pa s überlegen. Allerdings waren nur die Zweistoffzerstäuber in der Lage, Flüssigkeiten mit Viskositäten von 0,143 Pa s und mehr zu versprühen. Eine Erhöhung der Viskosität führte wie erwartet zu einer

Erhöhung der Konstante C. Auch b steigt leicht an und liegt für alle Zerstäuber in der Größenordnung von 0,4, was mit den Ergebnissen aus dem Bereich der Emulgierung übereinstimmt, wenn Turbulenz für die Tropfenbildung entscheidend war.

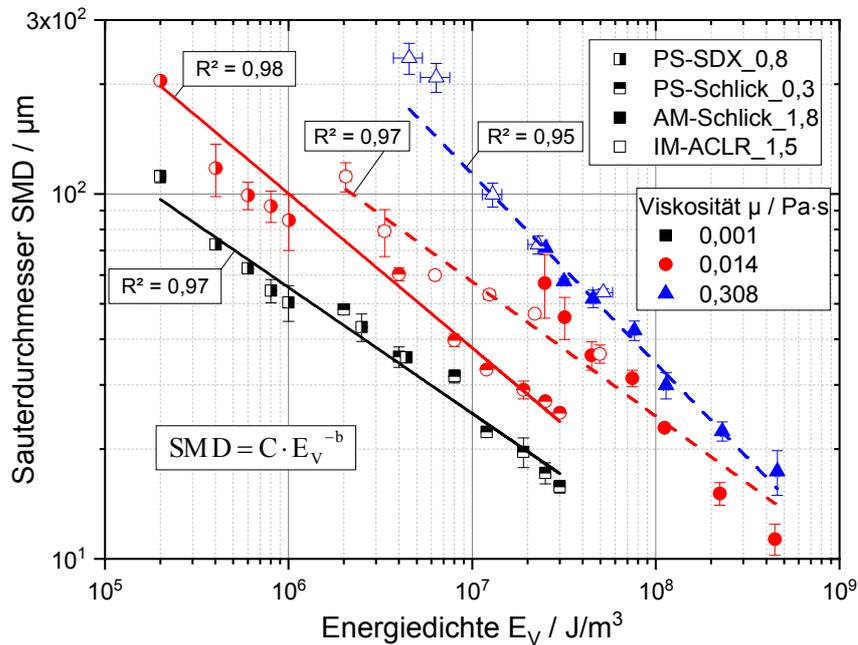


Abb. 4.11: Sauterdurchmesser über E_V für verschiedene Zerstäubertypen und unterschiedliche Viskositäten, [S32].

Tab. 4.1: Parameter der Anpassungsfunktion nach Gl. 4.2 und Korrelationskoeffizient R^2 [S32].

Zerstäubertyp:	"Pressure swirl"			Zweistoffzerstäuber			
	μ [Pa·s]	C	b	R^2	C	b	R^2
	0,001	6540	0,35	0,97	22538	0,39	0,93
	0,014	34490	0,42	0,98	21728	0,37	0,97
	0,060				30536	0,37	0,83
	0,143				335113	0,50	0,94
	0,308				486747	0,52	0,95

Die Verwendung der Energiedichtefunktion nach Gl. 4.2 ermöglicht es dem Produktgestalter darüber hinaus in einfacher Weise, die benötigte Energiedichte zu wählen, um eine bestimmte mittlere Sprühtropfengröße in Abhängigkeit von Düsentyp und Flüssigkeitsviskosität zu erreichen. Die Energiedichte kann mit den Prozessparametern Druck und Volumenstrom eingestellt werden (siehe [S32]). Außerdem ist auf dieser Grundlage ein Düsen scale-up möglich. Wir haben auf dieser Basis auch eine vergrößerte ACLR-Düse mit 3,5 bis 5-fach höherem Volumenstrom entwickelt und erfolgreich getestet [S49].

4.3.4.2 Trocknung

In der erfolgreichen Anwendung des ACLR-Zerstäubers in der Sprühtrocknung von höherviskosen Produkten im Technikumsmaßstab konnten wir schließlich am Beispiel eines Molkenproteinkonzentrats zeigen, dass eine Energieeinsparung von mindestens 17 % verglichen mit dem Druckzerstäubungsprozess möglich ist [S43]. Ein Einsatz des ACLR-Zerstäubers im industriellen Maßstab erlaubt sogar die Verwendung von Speisen mit deutlich höherer Viskosität, da hier

auch größere Tropfen als im Technikumsmaßstab getrocknet werden können. Damit ist das Energieeinsparpotenzial im industriellen Maßstab noch größer [S48].

Abb. 4.12 veranschaulicht den Energieverbrauch der Prozessschritte Konzentration, Zerstäubung und Trocknung der Flüssigkeit. Die Kalkulation startet bei einer Eingangstrockenmasse von 30 %. Ein Wert bei dem auch Druckzerstäuber noch eingesetzt werden können. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Energieverbrauch des Trocknungsprozesses im Sprühturm (schwarze durchgezogene Linie) den Gesamtenergieverbrauch dominiert. Für den Energieverbrauch wurden hier 2 kg Dampf pro kg zu entfernendes Wasser angenommen (Fox et al., 2010). Verglichen dazu spielt der Energieeinsatz für die Zerstäubung, ganz gleich ob eine effiziente Druckzerstäubung oder eine etwas weniger effiziente Zweistoffzerstäubung eingesetzt wird, keine Rolle. Allerdings kann mittels eines vorgeschalteten Verdampfers zur Konzentration der Flüssigkeit das Wasser energieeffizienter entfernt werden als im Sprühtrocknungsprozess. Die schwarze gestrichelte Linie zeigt den angenommenen Energieverbrauch eines einstufigen Fallfilmverdampfers mit thermischer Brüdenkompression und einem Dampfverbrauch von 0,5 kg pro kg verdampftes Wasser (Fox et al., 2010). Kann die Flüssigkeit also mit einer höheren Trockenmasse und damit höherer Viskosität in den Sprühtrocknungsprozess gegeben werden, wird die Gesamtenergiebilanz aller Prozesse (grüne Linie) immer günstiger. Höherviskose Flüssigkeiten können allerdings nur mit Zweistoffzerstäubern versprüht werden. Hier steigt der Energiebedarf zwar auch leicht an (blaue Linie), bleibt aber gegenüber dem Energieverbrauch des Trocknungsprozesses weiter vernachlässigbar. Das Energieeinsparpotential steigt natürlich weiter an, wenn effizientere Konzentrationsverfahren, wie Membrankonzentration, zum Einsatz kommen können. In der Summe haben wir gezeigt, dass aus energetischer Sicht alles dafür spricht, den höheren Aufwand einer Zweistoffzerstäubung in Kauf zu nehmen für eine erhebliche Energieeinsparung im Gesamtprozess.

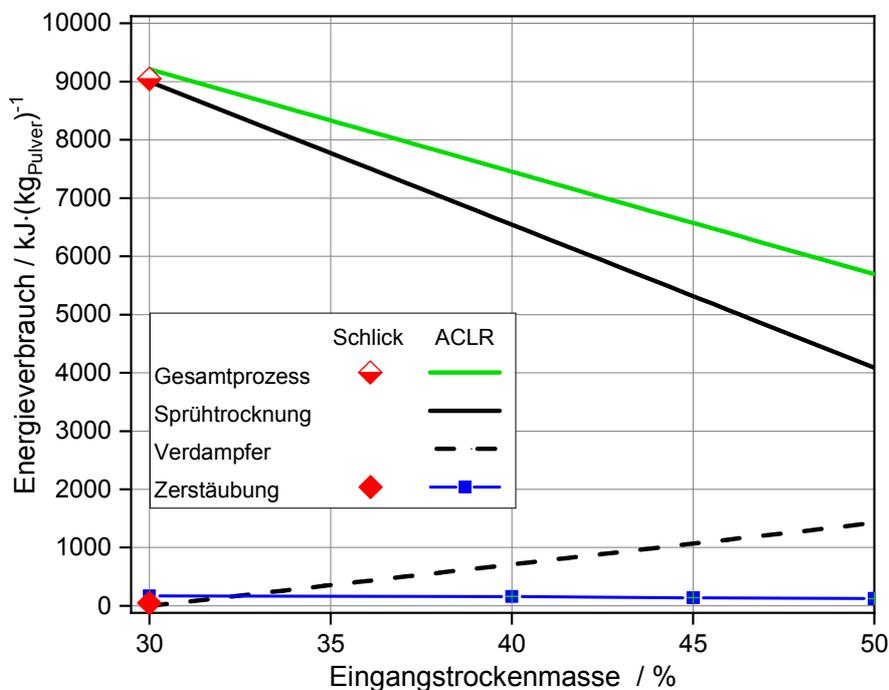


Abb. 4.12: Gesamt- und energieverbrauch der Einzelprozesse für einen ACLR-Zerstäubungs-basierten Sprühtrocknungsprozess, nach [S43].

4.3.5 Messverfahren mit Korrektur des „beam steering“

Um diese Untersuchungen durchführen zu können, war es notwendig, das hier sehr häufig angewendete Messverfahren der Laserbeugung zur Bestimmung der STGV mit einer sogenannten „beam-steering“ Korrektur zu erweitern. Mit der Laserbeugung können komplette Tropfengrößenverteilungen mit hoher Messfrequenz (Dumouchel et al., 2009) auf Basis der an Laserlichtdetektoren ankommenden Beugungsmuster eines durch den Sprüh leuchtenden Laserstrahls gemessen werden (Black et al., 1996). Bei der Messung von Flüssigkeitssprays kann jedoch der so genannte Schliereffekt (engl. „beam-steering“) zu einer Überschätzung der großen Tröpfchen innerhalb der gemessenen Größenverteilung führen (Chigier, 1984; Dodge and Cerwin, 1984; Mescher and Walzel, 2010). „Beam-steering“ tritt auf, wenn der Brechungsindex der umgebenden Gasphase des Sprays nicht konstant ist. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Dichte des Gases, z. B. aufgrund von Druck und/oder Temperaturunterschieden, nicht konstant ist. Der Effekt tritt daher nur bei Zweistoffzerstäubern auf und ist umso stärker, je größer die Luftmengen und je höher die verwendeten Drücke sind. Gradienten im Brechungsindex der Gasphase führen zur Detektion nicht vorhandener großer Spraytropfen. Dies ist problematisch, wenn die Ergebnisse der durchgeführten Tropfengrößenmessungen für die Auslegung nachfolgender Prozessschritte verwendet werden, die überproportional von großen Tröpfchen beeinflusst werden. Dies ist z. B. bei Sprühtrocknungsprozessen der Fall.

Die bislang etablierte Korrekturmethode basiert auf der Reduzierung des Messbereichs von Laserbeugungssystemen durch Deaktivierung von Detektoren, die für die Detektion großer Tropfen relevant sind (Mescher and Walzel, 2010). Die Methode der Detektordeaktivierung zeigt sehr gute Ergebnisse, wenn reale und durch das „beam-steering“ erzeugte scheinbare Tropfengrößen vollständig in unterschiedlichen Größenbereichen liegen. Dann kann diese Methode sicher angewendet werden. Wenn der reale und der scheinbare Teil der Verteilung aber überlappen, können Detektoren nicht deaktiviert werden, ohne die reale Verteilung zu beschneiden. Folglich musste bisher eine Überschätzung der großen Tropfen bei der Detektordeaktivierung in Kauf genommen werden.

Die von uns vorgestellte Korrekturmethode [S46] basiert auf einer multimodalen log-normalen Anpassung der gemessenen Verteilungen. Dabei wird angenommen, dass die Modalität, die die größten Tropfen repräsentiert, durch das „beam-steering“ verursacht wird. Diese Annahme haben wir durch Messungen ohne Flüssigkeitstropfen verifiziert. Die reale Größenverteilung wird berechnet, indem die „beam-steering“-Modalität von den anderen gemessenen Verteilungen getrennt wird und danach die übrigen Verteilungen zu einer gemessenen Verteilung ohne „beam-steering“ zusammengefügt werden. Abb. 4.13 zeigt dieses Vorgehen anschaulich. Links ist die gemessene Tropfengrößenverteilung mit „beam-steering“ dargestellt. Diese wird durch 3 unimodale log-Normalverteilungen angepasst. Die Verteilung mit den größten Tropfen wird dem „beam-steering“ zugeschrieben. Die tatsächliche Tropfengrößenverteilung wird dann aus den zwei übrigen Verteilungen zu einer neuen zusammengesetzt.

Die neue Methode haben wir erfolgreich auf Tropfengrößenverteilungen eines innenmischenden ACLR-Zerstäubers angewandt. Bei Messungen mit überlappenden realen und scheinbaren Größenverteilungen reduzierte die neue Methode die Überschätzung großer Tropfen in gemessenen Größenverteilungen im Vergleich zu den Ergebnissen der Methode der Detektordeaktivierung deutlich. Die Methode kann in allen getesteten Messszenarien angewendet werden und scheint für alle Spraytropfengrößenmessungen mittels Laserbeugung gültig zu sein. Daher empfehlen wir die neue Methode für die Anwendung bei allen Laserbeugungsmessungen von Spraytropfen, bei denen „beam-steering“ auftritt.

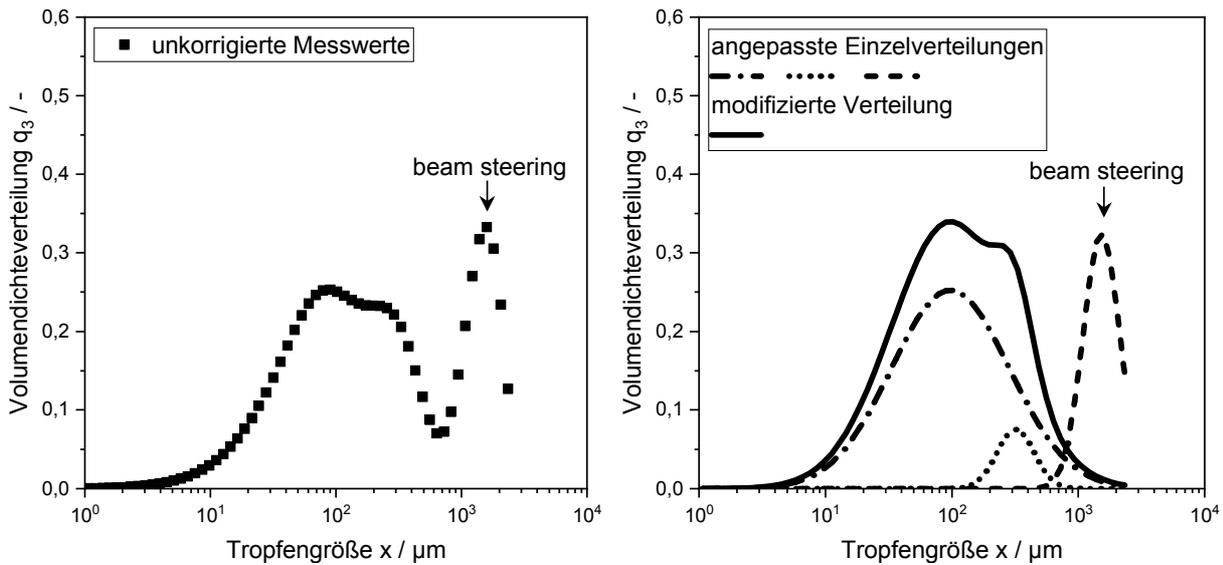


Abb. 4.13: Verteilungsfunktionen von Tropfengrößenmessungen. Links: Gemessene Tropfengrößenverteilung mit „beam-steering“. Rechts: Anpassung der Gesamtfunktion durch drei monomodale log-Normalverteilungen (gestrichelte Linien) und resultierende tatsächliche Tropfengrößenverteilung ohne „beam-steering“ (durchgezogene Linie), [S46].

4.4 PSF bei der Zerstäubung von Emulsionen

4.4.1 Problemstellung und Stand des Wissens

Bei der Sprühtrocknung werden häufig Emulsionen (Öl-in-Wasser) verarbeitet. Produktbeispiele sind in der Lebensmittelindustrie die Verarbeitung von Aroma- und Farbstoffen ebenso wie die von oxidationsempfindlichen Lipiden (z. B. Omega-3-Fettsäuren). Im pharmazeutischen Bereich werden häufig wasserunlösliche Wirkstoffe verkapselt, um die Dosierung und Freisetzung zu kontrollieren und um ihre Bioverfügbarkeit zu erhöhen. Die kontinuierliche Phase wird während der Trocknung fest und bildet das Matrixmaterial in dem die Öltröpfen eingeschlossen werden. Dadurch werden die Öltröpfen von externen Faktoren wie Sauerstoff und Licht geschützt und das Fließverhalten verbessert. Auch kann durch Einstellen der inneren Strukturen der Partikel das Freisetzungverhalten von im Öl gelösten Inhaltsstoffen beeinflusst werden. Für die genannten Eigenschaften sind neben Art und Menge des Matrixmaterials die Größenverteilung der Öltröpfen (ÖTGV) selbst, aber auch ihre Verteilung im Partikel und ihr Phasenzustand entscheidende Faktoren für die Endprodukteigenschaften.

Die Vermeidung von Oberflächenfett und damit eine möglichst hohe Verkapselungseffizienz gelten als entscheidender Faktor für die Prozessgüte. Neuere Arbeiten stellen dabei einen quantitativen Zusammenhang zwischen Verkapselungseffizienz, Öltröpfen- und Pulverpartikelgröße fest, z. B. (Abd Ghani et al., 2017; Haas et al., 2019; Linke et al., 2019). Grundsätzlich erhöhen kleinere Öltröpfen mit Durchmessern unter einem Mikrometer die physikalische Stabilität von Emulsionen und die Verkapselungseffizienz im getrockneten Pulver. Durch die Verringerung von Oberflächenfett werden auch die Rieselfähigkeit und die Instanteigenschaften des Produktes positiv beeinflusst (Rosenberg and Sheu, 1996; Shiga et al., 2001; Soottitawat et al., 2005b; Soottitawat et al., 2005a; Vega and Roos, 2006; Jafari et al., 2008; Verkoeijen et al., 2009). Hingegen gibt es Hinweise, dass größere Öltröpfen im Bereich mehrerer Mikrometer bezüglich der Bioverfügbarkeit spezifischer Fettsäuren (z. B. in Säuglingsanfangsnahrung) vorteilhaft sind (Oosting et al., 2014). Bei der Verkapselung von Farbstoffen in der Ölphase ändert sich der

Farbeindruck der redispergierten Formulierung mit steigender Öltropfengröße von hell nach dunkel (Chantrapornchai et al., 1998), was die Einstellung einer spezifische ÖTGV für einen gewünschten Farbeindruck im Endprodukt erfordert. Aus den genannten Beispielen lässt sich erkennen, dass die Definition eines allgemein gültigen Zielwerts für eine optimale ÖTGV nicht möglich ist. Vielmehr muss entsprechend der anwendungsspezifischen Anforderungen eine geeignete ÖTGV in der redispergierten Formulierung vorliegen.

Im industriellen Prozess ist es üblich die endproduktspezifische ÖTGV bereits vor der Sprühtrocknung in einem Emulgierprozess einzustellen. Dem liegt die Annahme zu Grunde, dass die eingestellte ÖTGV über die nachfolgenden Prozessschritte Zerstäuben und Trocknen erhalten bleibt. So stellen zwar die bereits zuvor genannten, neueren Arbeiten (Abd Ghani et al., 2017; Haas et al., 2019; Linke et al., 2019) einen Zusammenhang zwischen der Eingangs-ÖTGV und der resultierenden Verkapselungseffizienz her, vernachlässigen aber, dass es bei der Zerstäubung zu einem weiteren Öltropfenaufbruch kommen kann. Für letzteres gab es aber schon vereinzelte Hinweise in der Literatur (Soottitawat et al., 2005b). Ein mechanistisches Verständnis des Öltropfenaufbruchs während der Zerstäubung war bisher nicht Stand des Wissens, ist aber für die Einstellung spezifischer Produkteigenschaften mittels PSF und PEF entscheidend.

Wir konnten durch die hier zusammengefassten Forschungsarbeiten zeigen, dass die Annahme für den Erhalt der ÖTGV im Zerstäubungsprozessschritt in der Regel nicht gilt. Gleichzeitig eröffnen die erhaltenen Erkenntnisse die Möglichkeit den Sprühprozess als aktiven Teil der ÖTGV-Einstellung in den Gesamtprozess mit einzubeziehen. So kann die endproduktspezifische ÖTGV durch die Berücksichtigung der zerstäubungsspezifischen Nachzerkleinerung deutlich genauer eingestellt werden. Die ggf. resultierende Notwendigkeit dem Zerstäubungsschritt größere Öltropfen zuzuführen und somit den Energieeintrag im Emulgierprozess zu verringern, kann darüber hinaus zu einer Energieeinsparung und zu einer Intensivierung des Gesamtprozesses führen.

4.4.2 Grundlagen des Öltropfenaufbruchs unter mechanischer Belastung

Bei der Zerstäubung liegt die Lipidphase meist in Form von flüssigen Öltropfen vor. Um die Auswirkungen der Belastungen während der Zerstäubung auf die ÖTGV beschreiben zu können, ist das Verständnis des Öltropfenaufbruchs während der Zerstäubung von wesentlicher Bedeutung. Aus der Emulgiertechnik ist bekannt, dass die Vordehnung der Lipidphase einen großen Einfluss auf den späteren Tropfenaufbruch hat (Köhler and Schuchmann, 2012). Klassischerweise werden das Viskositätsverhältnis der beteiligten Phasen und die dimensionslose Kapillarzahl Ca für laminare Scher- und Dehnspannungen als wichtige Kennzahlen für den Öltropfenaufbruch angesehen (Grace, 1982; Bentley and Leal, 1986). In die Kapillarzahl geht neben der Grenzflächenspannung σ , der Viskosität η der kontinuierlichen Phase und der Scherrate $\dot{\gamma}$ auch die Öltropfengröße mit dem Radius r vor dem Aufbruch ein:

$$Ca = \frac{\eta \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{\sigma} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Um den Öltropfen aufzubrechen, muss eine kritische Kapillarzahl überschritten werden. Die dazu notwendigen Spannungen werden durch die kontinuierliche Phase auf die Öltropfen übertragen. Dabei ist sowohl das Verhältnis von Ölviskosität zur Viskosität der kontinuierlichen Phase, abgekürzt λ , von hoher Bedeutung (Grace, 1982; Armbruster, 1990; Jansen et al., 2001) als auch die Art der vorliegenden Spannungen. Dies illustriert Abb. 4.14. Für Scherspannungen

gilt: Ist die Viskosität der kontinuierlichen Phase deutlich niedriger als die des Öls, werden Spannungen zwar übertragen, aber das Öl ist zu träge, um darauf mit Deformation zu reagieren. Ist die Viskosität der kontinuierlichen Phase viel größer als die der Ölphase, können Spannungen nur unzureichend übertragen werden und die umgebende Flüssigkeit wirkt der Verformung der Öltropfen entgegen. Ist das Viskositätsverhältnis ausgeglichen ($\lambda = 1$), werden Scherspannungen gut übertragen (Grace, 1982; Bentley and Leal, 1986) und wirken entsprechend verformend auf die Öltropfen, was zum Tropfenaufbruch führt. Im reinen Dehnspannungsbereich ist der Tropfenaufbruch weniger vom Viskositätsverhältnis abhängig. Ein Tropfenaufbruch ist damit auch vom Anteil α der jeweils vorliegenden Spannungen abhängig.

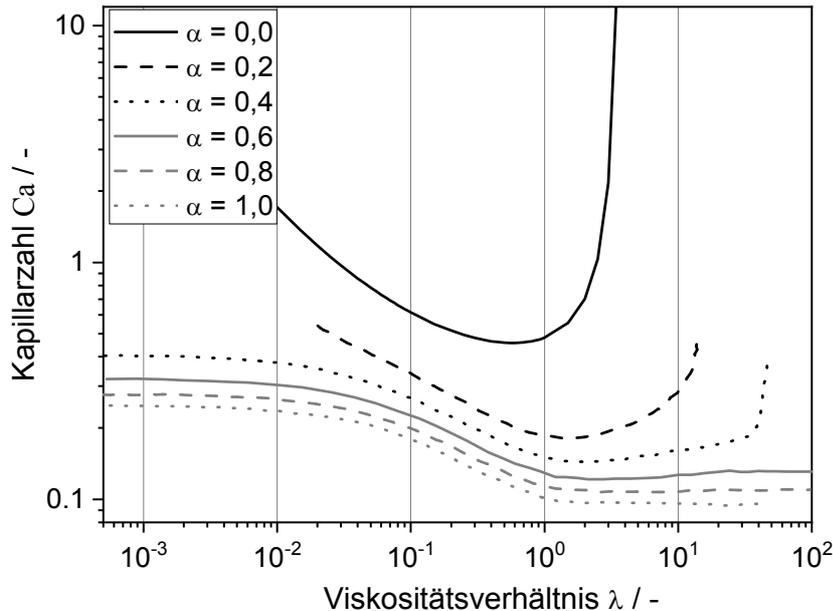


Abb. 4.14: Linien zeigen die kritischen Kapillarzahlen für einen Tropfenaufbruch in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis und für verschiedenen Anteile α von Scher- und Dehnspannungen ($\alpha = 0$: nur Scherspannungen, $\alpha = 1$: nur Dehnspannungen), [S12].

Das Viskositätsverhältnis kann allerdings in der industriellen Rezepturfindung nur in einem engen Rahmen, z. B. durch Änderung der Trockenmasse oder der Wahl des Matrixmaterials, beeinflusst werden, da die Rezeptur vor allem auf die spätere Funktion des Produktes abgestimmt werden muss. Generell gilt außerdem, dass sich kleine Tropfen einer Verformung stärker widersetzen als große, siehe Gl. 4.3. Ist eine kritische Deformation über einen ausreichenden Zeitraum gewährleistet, kommt es zum Öltropfenaufbruch (Walstra, 1993).

Zugesetzte Emulgatoren oder grenzflächenaktive Inhaltsstoffe verringern die Grenzflächenspannung zwischen Öl- und Wasserphase. Der Öltropfenaufbruch wird so erleichtert. Zusätzlich stabilisieren die adsorbierten Emulgatormoleküle die zerkleinerten Öltropfen. Daher ist auch die Kenntnis der Wirkung der Emulgatoren auf die Grenzflächenspannung wichtig. Neben Emulgatoren werden in vielen Formulierungen oberflächenaktive Polymere eingesetzt, die gleichzeitig als Matrixmaterial und als Emulgator fungieren. Beispiele sind Molkenproteine, Gummi arabicum, hydrophob-modifizierte Stärken und Cellulosen sowie deren Derivate, oder auch Pektine. Es ergibt sich somit eine komplexe Beeinflussung von Rezeptur und Prozess.

4.4.3 Eigene Forschungsarbeiten

Wir haben den Öltropfenaufbruch in verschiedenen Stoffsystemen wie Maltodextrin/Pflanzenöl [S11, S12] und Polyethylenglykol/Silikonöl [S36, S39] und mit verschiedenen Zerstäubergeometrien (EA, ACLR, extern pneumatischer Zerstäuber) untersucht. Dabei konnten wir grundsätzlich zeigen, dass der Öltropfenaufbruch, ebenso wie beim klassischen Emulgieren, vom Viskositätsverhältnis von disperser zu kontinuierlicher Phase abhängt [S12]. In diesem Fall wurde ein Pflanzenöl mit einer Viskosität von 59,3 mPa s verwendet, sowie Lacprodan 87 als Emulgator. Der Dispersphasenanteil (Ölanteil) wurde auf 20 % konstant gehalten bei einer Emulgatorkonzentration von 2 %. Zur Variation des Viskositätsverhältnisses haben wir die Maltodextrinkonzentration in der kontinuierlichen Phase von 0 bis 50 % variiert und konnten so einen Bereich von Viskositätsverhältnissen von 0,08 bis 24,9 abdecken. Diese Emulsionen wurden im EA bei unterschiedlichen ALR zerstäubt. Abb. 4.15 links zeigt beispielhaft die ÖTGV nach der Zerstäubung bei einem Viskositätsverhältnis von 4,33. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Öltropfen in allen Fällen kleiner werden und die Zerkleinerung mit steigendem ALR zunimmt. Dies entspricht der Erwartung, da mit steigendem ALR, der hier durch eine Erhöhung des Gasdrucks erreicht wurde, auch die zerkleinerungswirksamen Kräfte im Zerstäubungsprozess zunehmen. Zur Bewertung der Zerkleinerungswirksamkeit haben wir das Verhältnis des Medianwertes der Volumensummenverteilung der Öltropfengrößen nach der Zerstäubung zu dem Wert vor der Zerstäubung gebildet (normalisierter Median der ÖTGV) und über dem Viskositätsverhältnis aufgetragen (Abb. 4.15, rechts). So ist erkennbar, wie stark der Tropfenaufbruch bei einem bestimmten Viskositätsverhältnis und ALR ist. Außer bei sehr kleinen ALR und Viskositätsverhältnissen über 10 konnte immer ein Öltropfenaufbruch beobachtet werden. Wie erwartet ist dieser bei hohen und niedrigen Viskositätsverhältnissen weniger ausgeprägt und es ergibt sich ein guter Aufbruchsbereich bei einem Viskositätsverhältnis um 1. Bei Viskositätsverhältnissen über 1 ist der Aufbruch umso ausgeprägter je größer der ALR ist, bei Viskositätsverhältnissen unter 1 ist das Bild uneinheitlich. In weiteren Untersuchungen konnten wir zeigen, dass dieses uneinheitliche Bild vermutlich auf die zunehmenden Sprayinstabilitäten bei niedrigen ALR zurückzuführen ist [S36]. In diesem Zusammenhang sei auch auf die in Kapitel 4.3.2 und 4.3.3 gezeigten Ergebnisse verwiesen.

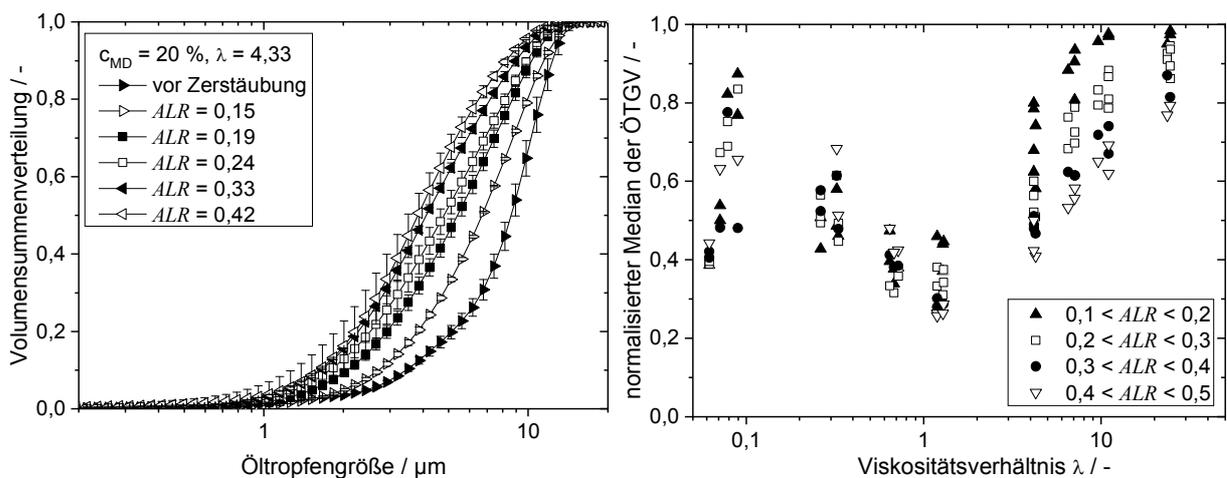


Abb. 4.15: Links: ÖTGV vor und nach der Zerstäubung mit einem EA. Rechts: Normalisierter Median der ÖTGV in Abhängigkeit von Viskositätsverhältnis und ALR, [S12].

Das Aufbruchverhalten folgt damit im Wesentlichen den theoretischen Annahmen für einen Aufbruch in scherspannungsdominierten Systemen. Allerdings ergibt die genaue Analyse der

Ergebnisse, dass auch bei Viskositätsverhältnissen von über 10 noch ein Tropfenaufbruch stattfindet. Im Vergleich mit den theoretischen Aufbruchkurven in Abb. 4.14, ist dies nur mit dem zusätzlichen Vorhandensein von Dehnspannungen erklärbar. Grundsätzlich werden die Öltropfen bei höheren Belastungen, also mit steigendem ALR, kleiner. Dies gilt für verschiedene Arten von Zweistoffzerstäubern, wie dem EA, dem ACLR-Zerstäuber und bei klassischen extern Mischenden Zerstäubern, die wir untersucht haben [S39]. Abb. 4.16 zeigt die Ergebnisse von Sprühversuchen dieser Zerstäuber im Vergleich. In Abb. 4.16, links die Öltropfengrößen und in Abb. 4.16, rechts die entsprechend erhaltenen Sprühtropfengrößen. Bei den Sprühtropfengrößen ist erkennbar, dass beim EA und beim ACLR-Zerstäuber mit steigendem ALR die Sprühtropfen immer noch kleiner werden. Die Öltropfen werden bei steigendem ALR jedoch nur bei der ACLR-Zerstäubung kontinuierlich kleiner nicht beim EA. Letzteres gilt umgekehrt für den extern mischenden Zerstäuber. Dies zeigt, dass der Öltropfenaufbruch nicht zwangsläufig mit dem Sprühtropfenaufbruch zusammenhängt. Eine mögliche Erklärung dafür ist ein unterschiedlicher Aufbruchsort für die Öltropfen und die Sprühtropfen. Die Sprühtropfen entstehen beim turbulenten Lamellenaufbruch nach Austritt aus der Düse. Dies muss offensichtlich nicht zwangsläufig auch der Aufbruchsort für die Öltropfen sein. Vielmehr weisen unsere Ergebnisse darauf hin, dass die Öltropfen abhängig von der Zerstäuberbauart auch im inneren der Düse aufgebrochen werden können. Dies ist die Grundvoraussetzung für eine getrennte Einstellung von Öl- und Sprühtropfengröße.

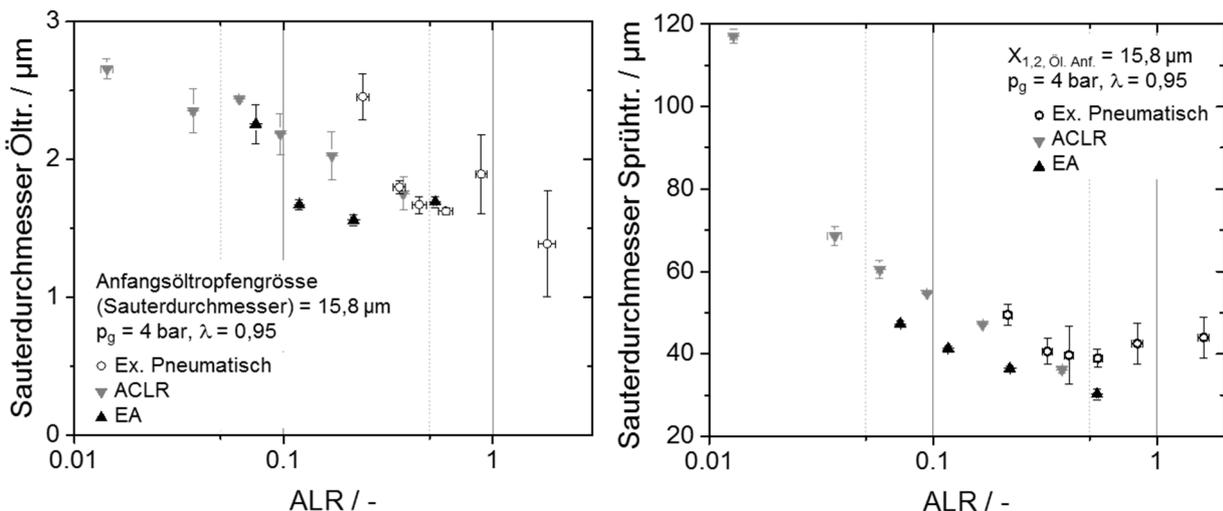


Abb. 4.16: Tropfensauterdurchmesser in Abhängigkeit vom ALR bei verschiedenen Zweistoffzerstäubern. Links: Öltropfengröße, Rechts: Sprühtropfengröße, nach [S39].

Auch wenn noch nicht alle offenen Fragen aufgeklärt werden konnten, ist durch unsere Arbeiten der Öltropfenaufbruchsprozess in Zerstäubungsdüsen nun wesentlich besser verstanden. Die Ergebnisse ermöglichen es dem Produktgestalter den Zerstäubungsprozess entweder so anzupassen, dass die Zielöltropfengröße nicht mehr verändert wird oder alternativ den Zerstäubungsprozess als Emulgierschritt zu nutzen und die Zielöltropfengröße im Sinne eines integrierten Prozesses unter Einsparung von Vorprozessen in der Sprühdüse einzustellen. Diese Erkenntnisse sind dabei nicht auf den Anwendungsbereich von Lebensmitteln beschränkt.

4.5 Produktgestaltung in Sprühtrocknungsanwendungen

In anwendungsspezifischen Forschungsarbeiten haben wir die PEF am Beispiel der Trocknung eines Saftes der Früchte des Johannisbrotbaumes (Carob Molasses) [S13] untersucht. Als Trä-

gerstoff haben wir hier Maltodextrin mit verschiedenen Dextroseäquivalentwerten (DE) eingesetzt. Zerstäubt wurde die Speise aufgrund der hohen Viskosität mit einem außenmischenden, pneumatischen Zweistoffzerstäuber. Hierbei haben wir herausgefunden, dass sich die Wiederbefeuchtungseigenschaften des Pulvers mit steigendem Maltodextrinanteil und sinkendem DE-Wert verbessern. Auch bei konstanten Luftaustrittstemperaturen wiesen Farbveränderungen bei höheren Lufteintrittstemperaturen auf Maillardreaktionen hin, wobei die antioxidative Aktivität und der Gesamtphenolgehalt davon nicht beeinflusst wurden. Diese Erkenntnisse erlauben nun eine Einstellung der Wiederbefeuchtungseigenschaften und der Farbe ohne eine Schädigung der enthaltenen Phenole.

In weiteren Arbeiten haben wir die Sprühtrocknung von unterschiedlich stabilisierten Emulsionen untersucht. Besonderer Augenmerk lag hierbei auf der Stabilisierung der Öltröpfen durch unterschiedliche Emulgatoren (Lecithin, Chitosan, β -Lactoglobulin und verschiedene Pektine) und deren Mischungen hinsichtlich Fettoxidation und Öltröpfenkoaleszenz im getrockneten Pulver. Dies wurde für die Trocknung im Sprühturm mit Tellerradzerstäubern und außenmischenden Zweistoffdüsen und anhand von levitierten Einzeltropfen untersucht [S17, S18]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Art des Emulgators keinen oder nur geringen Einfluss auf die Tropfenbildung im Sprühprozess hat. Es ist daher naheliegend, dass die Flüssigkeits-/Luftgrenzfläche im Moment des Aufbruchs kaum von Emulgatoren besetzt ist. In allen im Sprühturm getrockneten Pulvern waren nach der Rekonstitution vergrößerte Öltröpfen im Vergleich zur Speise enthalten, was für eine Öltröpfenkoaleszenz im Prozess spricht. Allerdings bleibt derzeit im Detail offen und damit für zukünftige Untersuchungen interessant, an welcher Stelle im Prozessablauf es aufgrund welcher Vorgänge im Einzelnen zur Öltröpfenkoaleszenz kommt.

Für eine Oxidationsstabilität ist grundsätzlich eine hohe Verkapselungseffizienz notwendig [S18]. Allerdings ist die Oxidationsstabilität auch stark von der Sauerstoffdiffusion in der Matrix abhängig, die z. B. durch die Zugabe von hohen Anteilen an Chitosan verbessert wird, was wir durch unsere Arbeiten zeigen konnten [S17]. Die Ergebnisse dieser Forschungen liefern damit wichtige Erkenntnisse für die inhaltsstoffliche Gestaltung von stabilen emulsionsbasierten Pulvern.

4.6 Zusammenfassung und Ausblick hinsichtlich der Gestaltung sprühgetrockneter Produkte

4.6.1 Effervescent Atomization (EA)

Wir konnten zeigen, dass mit innenmischenden Zerstäubern wie dem EA grundsätzlich höher-viskose Flüssigkeiten bei niedrigen ALR auf Tropfengrößen zerstäubt werden können, die für industrielle Sprühtrocknungsanlagen geeignet sind. Generell gilt der charakteristische Zusammenhang, dass die mittleren Tropfengrößen mit steigendem ALR abnehmen, wobei der Einfluss des ALR mit fallenden Tropfengrößen zurückgeht [S7, S16].

Für Sprühtrocknungsanwendungen ungünstige Sprayfluktuationen im EA, insbesondere bei hoher Viskosität und/oder niedrigem ALR, konnten wir auf die in der Mischkammer und im Düsenauslasskanal vorliegenden Formen der Zweiphasenströmung zurückführen. Demnach kann sich in der Düse nur eine Pfropfenströmung (nach Blasenströmung in der Mischkammer oder nach Pfropfenströmung in der Mischkammer) oder eine Ringströmung (nach Ringströmung in der Mischkammer) ausbilden. Die Bedingungen der Ringausströmung mit vergleichsweise konstan-

ter Lamellendicke sind dabei viel stabiler als die der Pfpfenausströmung. Dieses Strömungsverhalten konnten wir mit einem eigens entwickelten optischen Messverfahren nachweisen [S28].

Aufgrund dieser Ergebnisse konnten wir die Hypothese aufstellen, dass ein stabiles Sprühbild mit enger Tropfengrößenverteilung nur bei dauerhaftem Vorliegen einer Ringströmung im Düsenausgangskanal erreicht werden kann.

Darüber hinaus haben wir in weiteren Forschungsarbeiten unser Verfahren zu Sprayfluktationsmessungen mittels Laserbeugung im Vergleich mit Schattenbildmessungen und akustischen Verfahren erfolgreich evaluiert [S15]. Anhand solcher Aufnahmen haben wir auch den vergleichsweise kleinen Sprühwinkel beim EA von 10° bis 19° bestimmt. Außerdem haben wir eine ausführliche Einordnung der EA in andere innenmischende Zerstäubungsverfahren, sowie die Verwendung von gelöstem CO₂ oder überhitztem Dampf zur Zerstäubungsunterstützung und in außenmischende Zweistoffzerstäuber gegeben [S32, S35].

4.6.2 ACLR-Zerstäuber

Basierend auf den Erkenntnissen zum Zerstäubungsprinzip des EA haben wir einen Zerstäuber entwickelt, der eine Ringausströmung erzwingt (ACLR-Zerstäuber). Wir konnten zeigen, dass das Sprühbild des ACLR, insbesondere bei hohen Viskositäten, viel weniger Fluktuationen aufweist als das EA. Wir konnten außerdem aufzeigen, dass weniger Sprayfluktuationen zu einer engeren STGV führen. Mit diesen Untersuchungen haben wir die PSF für einen weiten Bereich an Prozess und Produktparametern charakterisiert.

Zur mechanistischen Aufklärung der Sprühentstehung im ACLR-Zerstäuber haben wir den Einfluss des Energieeintrags auf die erreichbaren Tropfengrößen untersucht. Wir konnten damit zeigen, dass beim ACLR-Zerstäuber weder der Gasdruck noch der ALR für sich genommen ausreichen, um die Tropfengröße vorherzusagen [S49].

Mit einer Mikroskopoptik in Verbindung mit einer Highspeedkamera konnten wir die Entwicklung der Flüssigkeitslamelle in der Düse verfolgen und mit einer selbst entwickelten Auswerterroutine den zeitlichen Verlauf der Lamellendicke auswerten [S52]. Wir konnten so zeigen, dass die Sprühtröpfengröße mit der Flüssigkeitslamellendicke am Düsenausgang korreliert und damit die entscheidende Größe für die Größe der entstehenden Sprühtropfen ist.

Diese Ergebnisse konnten wir mit CFD-Simulationen grundsätzlich reproduzieren. Dies war ein wichtiger Schritt für die weitere Düsenentwicklung, da nun einerseits auf Basis der Strömungssimulationen die Gründe für instabile Strömungen ermittelt werden können und andererseits die Auswirkungen geometrischer Optimierungen der Düse auf die Lamellendicke und damit auf die Sprühtröpfengrößen berechnet werden können. Damit steht nun eine neuartige Zerstäubungsdüse für hochviskose Flüssigkeiten zur Verfügung, deren PSF individuell berechnet werden kann.

4.6.3 Energiebedarf von Zerstäubung und Trocknung

Mit dem Energiedichtekonzept (E_V -Konzept) haben wir erstmals ein Verfahren auf die Zerstäubung angewendet mit dem es möglich ist, Druck- und Zweistoffzerstäuber bezüglich ihrer Zerstäubungseffizienz miteinander zu vergleichen.

Wir haben sowohl für Einstoff- als auch für verschiedene Zweistoffzerstäuber die PSF nach dem E_V -Konzept aufgestellt. Die Verwendung dieser PSF ermöglicht es dem Produktgestalter in ein-

facher Weise, das Zerstäubungsprinzip und dessen Prozessparameter zu wählen, um eine bestimmte mittlere Sprühtropfengröße in Abhängigkeit der Flüssigkeitsviskosität zu erreichen [S32]. Dies bildet auch die Grundlage für ein Zerstäuber scale-up [S49].

In der erfolgreichen Anwendung des ACLR-Zerstäubers in der Sprühtrocknung im Technikumsmaßstab von höherviskosen Produkten konnten wir am Beispiel eines Molkenproteinkonzentrats zeigen, dass eine Verringerung des Energieverbrauchs um mindestens 17 % verglichen mit dem Druckzerstäubungsprozess möglich ist [S43]. Das Energieeinsparpotenzial ist im industriellen Maßstab noch größer [S48].

4.6.4 „Beam-steering“-Korrektur

Wir haben eine neue Methode zur rechnerischen Eliminierung von Messfehlern aufgrund von „beam-steering“ Effekten entwickelt und erfolgreich auf Tropfengrößenverteilungen eines innenmischenden ACLR-Zerstäubers angewandt. Bei Messungen mit überlappenden realen und scheinbaren Größenverteilungen reduzierte die neue Methode die Überschätzung großer Tropfen in gemessenen Größenverteilungen im Vergleich zu den Ergebnissen der Methode der Detektordeaktivierung deutlich. Die Methode konnte in allen getesteten Messszenarien angewendet werden. Daher empfehlen wir die neue Methode für die Anwendung bei allen Laserbeugungsmessungen von Spraytropfen, bei denen „beam-steering“ auftritt.

4.6.5 Zerstäubung und Trocknung von Emulsionen

Wir konnten zeigen, dass die Annahme für den Erhalt der ÖTGV im Zerstäubungsprozessschritt in der Regel nicht gilt. Gleichzeitig eröffnen die erhaltenen Erkenntnisse die Möglichkeit den Sprühprozess als aktiven Teil der ÖTGV-Einstellung in den Gesamtprozess mit einzubeziehen. So kann die endproduktspezifische ÖTGV durch die Berücksichtigung der zerstäubungsspezifischen Nachzerkleinerung deutlich genauer eingestellt werden. Die ggf. resultierende Notwendigkeit dem Zerstäubungsschritt größere Öltropfen zuzuführen und somit den Energieeintrag im Emulgierprozess zu verringern, kann darüber hinaus zur Reduzierung des Energieverbrauchs und zu einer Intensivierung des Gesamtprozesses genutzt werden.

Dabei konnten wir grundsätzlich zeigen, dass der Öltropfenauflösung, ebenso wie beim klassischen Emulgieren, vom Viskositätsverhältnis von disperser zu kontinuierlicher Phase abhängt [S12]. Bei höheren Belastungen, also mit steigendem ALR, werden die Öltropfen kleiner. Dies gilt für verschiedene Arten von Zweistoffzerstäubern, wie dem EA, dem ACLR-Zerstäuber und bei klassischen extern mischenden Zerstäubern [S39]. Die Anwendung der Theorie zum Öltropfenauflösung ermöglicht zusätzlich die Zuordnung von Scher- und/ oder Dehnspannungen in Abhängigkeit vom Zerstäuber.

Unsere Ergebnisse weisen insgesamt darauf hin, dass die Öltropfen abhängig von der Zerstäuberbauart im Wesentlichen im Inneren der Düse aufgebrochen werden, die Sprühtropfen entstehen dahingegen erst beim turbulenten Lamellenaufbruch nach Austritt aus der Düse. Daher ist es grundsätzlich möglich durch Wahl geeigneter Zerstäuber und Prozessparameter eine getrennte Einstellung von Öl- und Sprühtropfengröße im Zerstäubungsprozessschritt zu erreichen. Dies ermöglicht es dem Produktgestalter den Zerstäubungsprozess entweder so anzupassen, dass die Zielöltropfengröße nicht mehr verändert wird oder alternativ den Zerstäubungsprozess als Emulgierschritt zu nutzen und die Zielöltropfengröße im Sinne eines integrierten Prozesses unter Einsparung von Vorprozessen in der Sprühdüse einzustellen.

Die Art des Emulgators hat keinen oder nur geringen Einfluss auf die Tropfenbildung im Sprühprozess. Es ist daher naheliegend, dass die Flüssigkeits-/Luftgrenzfläche im Moment des Aufbruchs kaum von Emulgatoren besetzt ist [S17, S18].

Für getrocknete Emulsionen konnten wir zeigen, dass nach der Rekonstitution vergrößerte Öltropfen im Vergleich zur Speise vorliegen, was für eine Öltropfenkoaleszenz im Trocknungsprozess spricht. Für eine Oxidationsstabilität ist grundsätzlich eine hohe Verkapselungseffizienz notwendig [S18]. Allerdings ist die Oxidationsstabilität auch stark von der Sauerstoffdiffusion in der Matrix abhängig, die z. B. durch die Zugabe von hohen Anteilen an Chitosan verbessert wird, was wir durch unsere Arbeiten zeigen konnten [S17]. Die Ergebnisse dieser Forschungen liefern damit auch wichtige Erkenntnisse für die inhaltsstoffliche Gestaltung von stabilen emulsionsbasierten Pulvern.

4.6.6 Zukünftige Forschungsarbeiten

Zukünftige Forschungen zum effizienten Zerstäuben von hochviskosen Flüssigkeiten sollten sich mit der weiteren Verbesserung der Geometrie des ACLR-Zerstäubers widmen. Hier sollte mit weiteren verbesserten CFD-Simulation die Zweiphasenströmung genau analysiert werden. Auch könnte so in einfacher Weise die Auswirkungen geometrischer Veränderungen im Zerstäuber auf die Flüssigkeitsligamentdicke und damit auf die Sprühtropfengröße vorhergesagt werden. Die Etablierung einer solchen validierten Simulation wäre ein wichtiger Meilenstein für eine allgemeingültige PSF. Dies würde auch ein Düsen scale-up erleichtern. Darüber hinaus wären Aussagen zum Belastungsprofil der Flüssigkeit im Zerstäuber möglich. Dies ist eine wichtige Grundvoraussetzung für weitere Forschungen im Bereich der Emulsionszerstäubung.

Für die Zerstäubung von Emulsionen konnten wir zeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, die Zerkleinerung von Öl- und Sprühtropfen unterschiedlich zu steuern. Die Untersuchungen dazu stehen aber noch ganz Anfang. Wichtige und bisher nicht im Detail verstandene Einflussgrößen sind: Die Art des Zerstäubungsprinzips und dessen Einfluss auf das Belastungsprofil der Flüssigkeit, der Einfluss der jeweiligen Prozessparameter auf das Belastungsprofil. Hier sollten auch die in der Industrie weit verbreitenden Einstoffdruckzerstäuber mit einbezogen werden. Basierend auf diesen Ergebnissen sind weitere grundsätzliche Erkenntnisse zu den möglichen Aufbruchsorten für der Emulsionstropfen, z. B. auch nach der Düse, erforderlich.

Unserer Ergebnisse zur Trocknung von Emulsionen gaben erste Hinweise auf eine Koaleszenz der Öltropfen während des Trocknungsvorgangs. Dieses Feld ist noch weitgehend unerforscht. Bisherige Untersuchungen zeigen in der Regel Zusammenhänge zwischen Öltropfengrößen vor der Zerstäubung und nach dem Trocknungsvorgang, untersuchen aber nicht den Einfluss der Zerstäubung. Wie unsere Ergebnisse zeigen kann dieser Schritt aber keinesfalls vernachlässigt werden, da er eine entscheidende PSF im Gesamtprozess darstellt. Die Öltropfenkoaleszenz in Abhängigkeit von Ölanteil, Matrixmaterial und Trocknungsbedingungen könnte z. B. an levitierten Einzeltropfen untersucht werden.

5 Schlussbemerkung

Anhand der hier dargestellten Beispiele aus verschiedenen Bereichen (Lebensmittel-) verfahrenstechnischer Prozesse habe ich gezeigt, wie die detaillierte Erforschung jeweils geeigneter Zusammenhänge in SEF und PSF zu einer PEF und damit zu einem verständnisbasierten Produktgestaltungsprozess führen. Um dies zu erreichen, war es insbesondere für die Aufstellung von PSF nötig neue Messsysteme zu entwickeln und/oder anzuwenden und damit die notwendigen Strukturinformationen online zu erfassen. Die so erarbeiteten Zusammenhänge sind dann auch auf physikalisch ähnlich strukturierte Produkte in gleichartigen auch Nicht-Lebensmittelprozessen übertragbar. Außerdem konnte ich zeigen, dass dieses grundsätzliche Verständnis auch zu neuen Freiheitsgraden bei der Prozessauswahl und Auslegung führt. Damit stehen dem Produktgestalter nun nicht nur für wichtige verfahrenstechnische Prozesse aus den Bereichen der Trocknung stückiger und flüssiger Produkte, sowie dem Gefrieren neue PSF und SEF zur Verfügung, sondern auch neue Messtechniken zu deren weiteren Erforschung.

In der Gesamtschau über die Forschungsarbeiten, spielen die strukturaufklärenden Messtechniken eine besondere Rolle. Zur Aufklärung der genauen strukturgebenden Vorgänge in den Prozessen war es an vielen Stellen nötig neue Messverfahren zu entwickeln oder bekannte Messverfahren erstmalig auf die Prozesse anzuwenden. Diese Online-Einblicke in den Prozessablauf ermöglichten erst ein Verständnis der Vorgänge und damit auch deren gezielte Gestaltung. In diesem Bereich liegt auch für kommende Forschungsarbeiten noch ein großes, bisher nicht ausgeschöpftes, Potenzial. Eine typische Herausforderung ist dabei in der Regel das Einbringen der Messtechnik in den Prozess oder umgekehrt. Die immer fortschreitende Miniaturisierung und die Leistungssteigerung in der Messtechnik werden aber sicher in den nächsten Jahren noch zahlreiche neuartige Untersuchungen ermöglichen.

Auf der anderen Seite sind Prozesssimulationen eine sehr gute Möglichkeit, ohne apparativen Aufwand, sehr detaillierte Kenntnisse zu erzielen, von denen in manchen Fällen auch heute noch nicht vorstellbar ist, ob sie jemals einer Messung zugänglich sein werden. Für die Durchführung von Simulationen sind Forschungen rund um das Rohmaterial Lebensmittel allerdings eine besondere Herausforderung, da Lebensmittel oft schon eine komplexe Zusammensetzung und Struktur mitbringen, die in der Simulation nicht in allen Details abbildbar sind. Zukünftige Arbeiten werden wohl dann besonders erfolgreich sein, wenn es gelingt, die angesprochenen Bereiche (Messtechnik und Simulation) gemeinsam für die Produktgestaltung zu nutzen.

6 Abkürzungen, Tabellen und Abbildungen

6.1 Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ACLR	Air-Core-Liquid-Ring
AFGP	Antigefrierglykoprotein
AFP	Antigefrierprotein
ALR	air-to-liquid ratio by mass
AM	außenmischend
Ca	Kapillarzahl
CFD	Computational Fluid Dynamic
CT	Computertomographie
DE	Dextroseäquivalent
dE	dielektrische Eigenschaften
EA	effervescent atomizer
Ei	Volumenexpansionsindex
EP	Einschwingphase
EW	elektromagnetische Welle
GT	Gefriertrocknung
HT	Heißlufttrocknung
IM	innenmischend
LpIBP	Ice Binding Protein aus <i>Lolium perenne</i>
MW	Mikrowellen
MWVT	Mikrowellenvakuumtrocknung
NMR	Nuklearmagnetische Resonanztomografie
NN	neuronale Netze
ÖTGV	Öltropfengrößenverteilung
PEF	Prozess-Eigenschaftsfunktion
PFG	Puls Field Gradient
PS	pressure swirl
PSF	Prozess-Strukturfunktion
RI	Rekristallisationsinhibierung
RSM	Response Surface Method
SEC	Size Exclusion Chromatographie
SEF	Struktur-Eigenschaftsfunktion
SMD	Sauterdurchmesser
STGV	Sprühtropfengrößenverteilung
TA	Trocknungsabschnitt
TFS	Trifluoressigsäure
TH	Thermale Hysterese
US	Ultraschall
WAC	Water Absorption Coefficient
WG	relativer Wassergehalt

Formelzeichen, lateinisch

b	Variable in GL 4.2
c	Konzentration
C	Variable in GL 4.2
D	Diffusionskoeffizient
\vec{D}	elektrische Flussdichte
\vec{E}	elektrische Feldstärke
E_v	Energiedichte
f	Frequenz
J	Stoffstrom
k_B	Bolzmannkonstante
m	Masse
\dot{m}	Massenstrom
N_p	Porenflächendichte
P	Leistung
p	Druck
P_v	Verlustleistungsdichte
R	allgemeine Gaskonstante
s	Abstand
s_{th}	theoretische Eindringtiefe
T	Temperatur
t	Zeit
V	Volumen
x	Ortskoordinate / Wegstrecke

Formelzeichen, griechisch

α	Anteil
ΔH_s	Schmelzenthalpie
$\tan \delta$	Verlustwinkel
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_r'	Dielektrizitätskonstante
ϵ_r''	Verlustfaktor
γ	Oberflächenspannung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
κ_t	Maß für die zeitliche Fluktuation des Tropfendurchmessers
λ	Viskositätsverhältnis
η	dynamische Viskosität
ρ	Dichte
σ	Grenzflächenspannung
τ	Trocknungsrate

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Für die verfahrenstechnische Produktgestaltung von Lebensmitteln wichtige Zusammenhänge.	3
Abb. 2.1:	Schematische Darstellung der Wasserdiffusion zwischen Eiskristallen mit unterschiedlichen Krümmungsradien. Unten: System ohne AFP, oben: System mit AFP.....	13
Abb. 2.2:	Überblick zur Einordnung der Forschungsarbeiten zur Gestaltung gefrorener Lebensmittel im Produktgestaltungsprozess.....	14
Abb. 2.3:	RI-Aktivität in κ -Carrageenlösungen unter Anwesenheit unterschiedlicher Kationen (links); Verlustwinkel $\tan \delta$ aus der entsprechenden Gele, die sich im Gleichgewichtszustand bei der Lagertemperatur von $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ bilden (rechts), [G38].	16
Abb. 2.4:	Bereichsmodell nach (Morris, 1986) für die Gelbildung von κ -Carrageen in Abhängigkeit von Temperatur- und Ioneneinflüssen.	17
Abb. 2.5:	Links: SEC-Chromatogramme von unbehandeltem und mit 0,1 M TFS für verschiedene Behandlungszeiten hydrolysiertem κ -Carrageen. Rechts: Mittlerer Eiskristalldurchmesser in Saccharoselösungen mit unterschiedlich hydrolysiertem κ -Carrageen, [G42].	19
Abb. 2.6:	Eiskristallstrukturen für eine reine Saccharoselösung (nach 70 h Lagerzeit), eine Saccharoselösung mit AFP (nach 165 h Lagerzeit) und eine Saccharoselösung mit κ -Carrageen (nach 70 h Lagerzeit) jeweils bei $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, nach [G25].	20
Abb. 2.7:	Entwicklung des Feretverhältnisses mit der Lagerzeit für unterschiedliche Lösungszusammensetzungen, [G41].	21
Abb. 2.8:	Links: Rekristallisation in Saccharoselösungen mit verschiedenen Fisch-AFP und deren Mischungen. Rechts: Rekristallisation in Saccharoselösungen mit verschiedenen Fisch-AFP und Hydrokolloiden, [G25].	22
Abb. 2.9:	Links: $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von AFP III nach unterschiedlich langer thermischer Behandlung bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rechts: RI-Aktivität von AFP III nach thermischer Behandlung, [G37].	23
Abb. 3.1:	Schematische Trocknungskurven, abstrahiert aus experimentellen Heißlufttrocknungsdaten von Karottenscheiben in unterschiedlichen, häufig vorkommenden Auftragsarten. A: relativer Wassergehalt (WG) über der Trocknungszeit zusammen mit einer typischen Temperaturkurve (gepunktete Linie). B: Trocknungsrate über der Trocknungszeit und C: Trocknungsrate über dem WG (Gaukel et al., 2017).	29
Abb. 3.2:	Überblick zur Einordnung der Forschungsarbeiten zur Gestaltung stückiger, getrockneter Lebensmittel im Produktgestaltungsprozess	37
Abb. 3.3:	Der modulare Trocknungsprozessor: 1. Wägeeinheit, 2. Magnetron bis 820 W leistungsgeregelt, 3. Luftherhitzer bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bis zu $70\text{m}^3/\text{h}$, 4. Verfahrensraum, 5. Kondensator, 6. Vakuumpumpe bis 0,05 mbar, 7. Kryostat zur Kondensatorkühlung bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8. Kontaktheizungsbad $-20 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 9. Einbauvorrichtung für Strahlungstrocknung bis 200 W, 10. Drucksteuerung, 11. IR-Sensor für Messung der Produktoberflächentemperatur [T9].	38
Abb. 3.4:	Trocknungsverlauf von Pellets bei einer Anfangsmasse von 200 g für verschiedene MW-Leistungen und Anlagendrucke. Linien gefittet nach dem Modell von <i>Balbay und Sahin</i> (Balbay and Sahin, 2012) [T14].	39
Abb. 3.5:	Einfluss der Trocknungsrate auf: Links: Volumenexpansionsindex und Porendichte von Pellets. Rechts: Flächensummenverteilung der Poren expandierter Pellets.....	40
Abb. 3.6:	Einfluss des Verkleisterungsgrades auf: Links: Die rheologischen Eigenschaften des Zwischenproduktes. Rechts: Porendichte und Expansionsindex im Endprodukt, [T26].	41
Abb. 3.7:	Einfluss des Saccharoseanteils in der Maisstärkematrix auf: Links: Porendichte und Expansionsindex. Rechts: Ausbildung der Makrostruktur [T23,T26].	42
Abb. 3.8:	Links: Außendarstellung der kontinuierlichen MWVT-Anlage. (1) Magnetron, (2) Vakuumschleusensystem, (3) zylindrische Vakuumkammer mit integriertem hexagonalem Querschnitt des Verfahrensraums (Länge 1,2 m), (4) Austragsbehälter. Rechts: Pellets einer Produktionscharge vor (oben) und nach (unten) dem Nachexpansionsprozess, [T20].	43

Abb. 3.9:	Innere Struktur von Karottenwürfeln nach der Trocknung durch unterschiedliche Verfahren und Verfahrenskombinationen, nach [T8].	45
Abb. 3.10:	Einfluss der Verfahrensreihenfolge (MWVT und GT) auf den Volumenerhalt (links) und den Wiederbefeuchtungsverlauf (rechts) von Karottenwürfeln, nach [T8].	46
Abb. 3.11:	Links: Trocknungskurven von Karottenscheiben bei unterschiedlichen Wechsellpunkten zwischen GT und MWVT (#1,2 bezeichnen Wiederholungsversuche) [T44]. Rechts: Trocknungsverlaufskurven als Wasserdampfstrom in Abhängigkeit der Beladung (Farbnuancen bezeichnen Wiederholungsversuche), [T50].	47
Abb. 3.12:	Relative Änderung der Parameter Volumenerhalt, Rehydrationsrate und Trocknungszeit bei der Verfahrenskombination GT-MWVT und GT-HT bezogen auf die reine GT in Abhängigkeit vom Wechsellpunkt (0: reine GT, 1: reine MWVT bei 750 W und 50 mbar bzw. reine HT bei 90 °C), nach [T44].	48
Abb. 3.13:	Links: Exemplarische μ -CT-Aufnahme einer Randstruktur einer Karottenscheibe nach einer Teil-HT. Rechts: Gemessene Krustendicke in Abhängigkeit des HT-Anteils, [47].	49
Abb. 3.14:	μ -CT-Aufnahmen von Karottenscheiben: Hell: Dichte Strukturen (Zellgewebe), Dunkel: Bereiche geringer Dichte (Poren). Links: Transversalschnitt durch eine gefriergetrocknete Karottenscheibe mit Zellgewebebezeichnungen (nach [T50]). Rechts: 3 Schnittebenen einer im Kombinationsverfahren (GT0,3MWVT) getrockneten Karottenscheibe.	50
Abb. 3.15:	Ansichten in 3 Schnittebenen durch eine teilgefriergetrocknete Karottenscheibe. Links bei einer rel. Restbeladung von 0,46. Rechts bei einer rel. Restbeladung von 0,3. Dunkle Bereiche sind trocken (Poren), helle Bereiche sind gefroren (Eis), [T50].	51
Abb. 3.16:	Ansichten in 3 Schnittebenen durch eine teilgefriergetrocknete Apfelscheibe nach unterschiedlichen Zeiten in der GT. Dunkle Bereiche sind trocken (Poren), helle Bereiche sind gefroren (Eis), [T51].	52
Abb. 3.17:	Ascorbinsäureretention und Produktoberflächentemperatur im Trocknungsverlauf einer HT bei 70 und 105 °C im Vergleich, [T51].	52
Abb. 4.1:	Überblick über die Einordnung der eigenen Forschungsarbeiten zur Gestaltung sprühgetrockneter Produkte im Produktgestaltungsprozess.	60
Abb. 4.2:	Skizzenhafte Darstellung unterschiedlicher Zerstäubertypen: A: Einstoffdruckzerstäuber („pressure-swirl“); B: Außenmischender Zweistoffzerstäuber; Innenmischende Zweistoffzerstäuber; C: Effervescent Atomizer; D: ACLR-Zerstäuber. Blaue Pfeile: Flüssigkeitszufuhr, weiße Pfeile: Gas-/Luftzufuhr.	63
Abb. 4.3:	Sauterdurchmesser und Span (als Fehlerbalken) von STGV'en eines EA mit unterschiedlichen Düsendurchmesser und eines herkömmlichen außenmischenden Zerstäubers, nach [S7].	64
Abb. 4.4:	Schattenbilddaufnahmen des Sprühbildes bei der Zerstäubung von PVP K30 in Abhängigkeit von Konzentration und ALR. Der am oberen Bildrand sichtbare Düsenauslassdurchmesser ist 1,5 mm, [S16].	64
Abb. 4.5:	Links: Charakteristische Strömungsformen in der Mischkammer des EA bei unterschiedlichen ALR und Viskositäten (gleicher Buchstabe = ALR etwa konstant; gleiche Zahl = konstante Viskosität, nach [S33]. Rechts: Skizzenhafte Darstellung gefundener Strömungsformen, nach [28].	65
Abb. 4.6:	Links: Spannungssignale der Abschattungsmessung in der Düse in Abhängigkeit der in der Mischkammer vorliegenden Strömungsform. Rechts: Tropfengröße und Deformationswert von Sprühtropfen in Abhängigkeit der Strömungsform in der Düse, nach [S28].	66
Abb. 4.7:	Zeitliche Abweichung des Sauterdurchmessers einer STGV. Links: Vergleich EA und ACLR-Zerstäuber bei verschiedenen Viskositäten. Rechts: Einfluss der Mischstreckenlänge beim ACLR-Zerstäuber, nach [S29].	67
Abb. 4.8:	Verteilung des Sauterdurchmessers in der Messzeit für EA und ACLR-Zerstäuber im Vergleich.	67
Abb. 4.9:	Charakteristische Verteilungskennwerte der Sauterdurchmesser im Messintervall in Abhängigkeit von Viskosität und Gasdruck für den ACLR-Zerstäuber (links) und den EA (rechts), [S45].	68

Abb. 4.10:	Zeitlicher Verlauf der Spraycharakteristik des ACLR-Zerstäubers bei einer Flüssigkeitsviskosität vom 390 mPa s. Links: niedriger Zerstäubungsdruck und instabiles Sprühbild; Rechts: hoher Zerstäubungsdruck und stabiles Sprühbild; Oben: $x_{50,3}$ der STGV; Mitte: Gemessene Flüssigkeitslamellendicke im Düsenausgang; Unten: Flüssigkeitslamellendicke im Düsenausgang aus der CFD-Simulation, nach [S52].	69
Abb. 4.11:	Sauterdurchmesser über E_V für verschiedene Zerstäubertypen und unterschiedliche Viskositäten, [S32].	71
Abb. 4.12:	Gesamt- und energieverbrauch der Einzelprozesse für einen ACLR-Zerstäubungsbasierten Sprühtrocknungsprozess, nach [S43].	72
Abb. 4.13:	Verteilungsfunktionen von Tropfengrößenmessungen. Links: Gemessene Tropfengrößenverteilung mit „beam-steering“. Rechts: Anpassung der Gesamtfunktion durch drei monomodale log-Normalverteilungen (gestrichelte Linien) und resultierende tatsächliche Tropfengrößenverteilung ohne „beam-steering“ (durchgezogene Linie), [S46].	74
Abb. 4.14:	Linien zeigen die kritischen Kapillarzahlen für einen Tropfenaufbruch in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis und für verschiedenen Anteile α von Scher- und Dehnspannungen ($\alpha = 0$: nur Scherspannungen, $\alpha = 1$: nur Dehnspannungen), [S12].	76
Abb. 4.15:	Links: ÖTGV vor und nach der Zerstäubung mit einem EA. Rechts: Normalisierter Medien der ÖTGV in Abhängigkeit von Viskositätsverhältnis und ALR, [S12].	77
Abb. 4.16:	Tropfensauterdurchmesser in Abhängigkeit vom ALR bei verschiedenen Zweistoffzerstäubern. Links: Öltropfengröße, Rechts: Sprühtropfengröße, nach [S39].	78

6.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Thermale Hysterese (ΔT) mit Lage des Heiz (T_h)- und Kühlpunktes (T_c) und mittlerer Eiskristalldurchmesser in Saccharoselösungen mit κ -Carrageen unter Anwesenheit verschiedener Ionen [nach G38].	18
Tab. 3.1:	Dielektrischen Eigenschaften verschiedener Lebensmittel und theoretische Eindringtiefe bei 2,45 Ghz (Tang, 2005).	32
Tab. 3.2:	Parameter der Trocknungsexperimente: MW-Leistung: P_{MW} , Anfangsmasse: m_0 , Anlagendruck: p . Koeffizienten des Modells nach Balbay und Sahin (Balbay and Sahin, 2012), siehe.Gl. 3.9; Volumenexpansionsindex EI und effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} [T14].	40
Tab. 3.3:	Trocknungszeitabschnittswerte t_1 und t_2 sowie die relative Verkürzung des Trocknungszeitabschnitts für verschiedene Verfahrenskombinationen	47
Tab. 4.1:	Parameter der Anpassungsfunktion nach Gl. 4.2 und Korrelationskoeffizient R^2 [S32].	71

7 Literaturverzeichnis

- Abbasi, S., Azari, S., 2009. Novel microwave-freeze drying of onion slices. *International Journal of Food Science & Technology* 44, 974–979.
- Abd Ghani, A., Adachi, S., Sato, K., Shiga, H., Iwamoto, S., Neoh, T.L., Adachi, S., Yoshii, H., 2017. Effects of Oil-Droplet Diameter and Dextrose Equivalent of Maltodextrin on the Surface-Oil Ratio of Microencapsulated Fish Oil by Spray Drying. *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* 50, 799–806.
- Adapa, S., Schmidt, K.A., Jeon, I.J., Herald, T.J., Flores, R.A., 2000. Mechanisms of ice crystallization and recrystallization in ice cream: A review. *Food Reviews International* 16, 259–271.
- Aghbashlo, M., Hosseinpour, S., Mujumdar, A.S., 2015. Application of Artificial Neural Networks (ANNs) in Drying Technology: A Comprehensive Review. *Drying Technology* 33, 1397–1462.
- Aguilera, J.M., 2006. Seligman Lecture 2005 - Food product engineering: Building the right structures. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86, 1147–1155.
- Aguilera, J.M., Lillford, P.J., 2008. Structure-Property Relationships in Food. In: Aguilera, J.M., Lillford, P.J. (Eds.) *Food Materials Science – Principles and Practice*. Springer, New York, pp. 229–253.
- Ardell, A.J., 1972. The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations. *ACTA Metallurgica* 20, 61–71.
- Armbruster, H., 1990. Untersuchungen zum kontinuierlichen Emulgierprozeß in Kolloidmühlen unter Berücksichtigung spezifischer Emulgatoreigenschaften und der Strömungsverhältnisse im Dispergier-spalt. Dissertation, Karlsruhe.
- Asimov, R., 1963. Clustering kinetics in binary alloys. *ACTA Metallurgica* 11, 72–73.
- Austen, K.R.J., Goodall, D.M., Norton, I.T., 1988. Anion effects on equilibria and kinetics of the disorder-order transition of k-carrageenan. *Biopolymers* 27, 139–155.
- Aversa, M., Curcio, S., Calabrò, V., Iorio, G., 2012. Experimental evaluation of quality parameters during drying of carrot samples. *Food and Bioprocess Technology* 5, 118–129.
- Bahramparvar, M., Mazaheri Tehrani, M., 2011. Application and Functions of Stabilizers in Ice Cream. *Food Reviews International* 27, 389–407.
- Bal, L.M., Kar, A., Satya, S., Naik, S.N., 2011. Kinetics of colour change of bamboo shoot slices during microwave drying. *International Journal of Food Science & Technology* 46, 827–833.
- Balbay, A., Sahin, O., 2012. Microwave Drying Kinetics of a Thin-Layer Licorice Root. *Drying Technology* 30, 859–864.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Vega-Mercado, H., 1996. *Dehydration of foods*. Chapman & Hall, New York, 330 pp.
- Barrett, J., 2001. Thermal hysteresis proteins. *International Journal of Biochemistry and Cell Biology* 33, 105–117.
- Bayvel, L.P., Orzechowski, Z., 1993. *Liquid atomization*. Taylor & Francis, Washington, DC.
- Bentley, B.J., Leal, L.G., 1986. An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flows. *J. Fluid Mech.* 167, 241.
- Black, D.L., McQuay, M.Q., Bonin, M.P., 1996. Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 22, 267–306.
- Blond, G., 1988. Velocity of linear crystallization of ice in macromolecular systems. *Cryobiology* 25, 61–66.
- Brailsford, A.D., Wynblatt, P., 1979. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *ACTA Metallurgica* 27, 489–497.
- Bruijn, J. de, Bórquez, R., 2014. Quality retention in strawberries dried by emerging dehydration methods. *Food Research International* 63, 42–48.
- Budiaman, E.R., Fennema, O., 1987. Linear Rate of Water Crystallization as Influenced by Viscosity of Hydrocolloid Suspensions. *Journal of Dairy Science* 70, 547–554.
- Budke, C., Heggemann, C., Koch, M., Sewald, N., Koop, T., 2009. Ice Recrystallization Kinetics in the Presence of Synthetic Antifreeze Glycoprotein Analogues Using the Framework of LSW Theory. *Journal of Physical Chemistry B* 113, 2865–2873.

- Buyong, N., Fennema, O., 1988. Amount and size of ice crystals in frozen samples as influenced by hydrocolloids. *Journal of Dairy Science* 71, 2630–2639.
- Caldwell, K.B., Goff, H.D., Stanley, D.W., 1992. A low-temperature scanning electron microscopy study of ice cream. 2. Influence of selected ingredients and processes. *Food Structure* 11, 11–23.
- Campo, V.L., Kawano, D.F., Silva, D.B.d., Carvalho, I., 2009. Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review. *Carbohydrate Polymers* 77, 167–180.
- Celik, Y., Drori, R., Pertaya-Braun, N., Bar-Dolev, M., Davies, P.L., Braslavsky, I., 2013. Recent experimental results show the irreversible binding of antifreeze proteins to ice surfaces. Papers presented at the Seminar, "NIAS International Seminar for Cryobiology and Cryotechnology". *Cryobiology and Cryotechnology* 59, 15–21.
- Chantrapornchai, W., Clydesdale, F., McClements, D.J., 1998. Influence of Droplet Size and Concentration on the Color of Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46, 2914–2920.
- Chao, H., DeLuca, C.I., Davies, P.L., 1995. Mixing antifreeze protein types changes ice crystal morphology without affecting antifreeze activity. *FEBS Letters* 357, 183–186.
- Chapsky, L., Rubinsky, B., 1997. Kinetics of antifreeze protein-induced ice growth inhibition. *FEBS Letters* 412, 241–244.
- Chawla, J.M., 1982. Verfahren für die Zerstäubung von Flüssigkeiten oder für die Zerteilung von Gasen in kleine Blasen B01F 5/00 ; B01F 5/04 ; G03B 27/62, 4 pp.
- Chawla, J.M., 1990. Vorrichtung für die Zerstäubung von Flüssigkeiten oder für die Zerstiellung von Gas in kleine Blasen, 8 pp.
- Chigier, N., 1984. Comparative Measurements Using Different Particle Size Instruments. In: Tishkoff, J., Ingebo, R., Kennedy, J. (Eds.) *Liquid Particle Size Measurement Techniques*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, pp. 169–186.
- Chin, J.S., Lefebvre, A.H., 1995. A Design Procedure for Effervescent Atomizers. *Journal of Engineering for Power-Transactions of the Asme* 117, 266–271.
- Chmielewicz, K., 1968. *Grundlagen der industriellen Produktgestaltung*. Duncker und Humboldt, Berlin.
- Chua, K.J., Mujumdar, A.S., Hawlader, M.N.A., Chou, S.K., Ho, J.C., 2001. Convective Drying of Agricultural Products. Effect of Continuous and Stepwise Change in Drying Air Temperature. *Drying Technology* 19, 1949–1960.
- Cook, K.L.K., Hartel, R.W., 2010. Mechanisms of Ice Crystallization in Ice Cream Production. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9, 213–222.
- Crilly, J.F., Russell, A.B., Cox, A.R., Cebula, D.J., 2008. Designing Multiscale Structures for Desired Properties of Ice Cream. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 6362–6367.
- Cui, Z.W., Li, C.Y., Song, C.F., Song, Y., 2008. Combined microwave-vacuum and freeze drying of carrot and apple chips. *Drying Technology* 26, 1517–1523.
- Cui, Z.W., Xu, S.Y., Sun, D.W., 2003. Dehydration of garlic slices by combined microwave-vacuum and air drying. *Drying Technology* 21, 1173–1184.
- Debye, P., 1929. *Polare Molekeln*. Hirzel, Leipzig.
- Detlefsen, J., Siart, U., 2006. *Grundlagen der Hochfrequenztechnik*. Oldenbourg, München.
- DeVries, A.L., Wohlschlag, D.E., 1969. Freezing Resistance in Some Antarctic Fishes. *Science* 163, 1073–1075.
- Dodge, L.G., Cerwin, S.A., 1984. Extending the Applicability of Diffraction-Based Drop Sizing Instruments. In: Tishkoff, J., Ingebo, R., Kennedy, J. (Eds.) *Liquid Particle Size Measurement Techniques*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, pp. 72–81.
- Donhowe, D.P., 1993. Ice recrystallization in ice cream and ice milk. Dissertation.
- Donhowe, D.P., Hartel, R.W., 1996. Recrystallization of ice in ice cream during controlled accelerated storage. *International Dairy Journal* 6, 1191–1208.
- Drouzas, A.E., 1996. Microwave application in vacuum drying of fruits. *Journal of Food Process Engineering* 28, 203–209.
- Duan, X., Zhang, M., Li, X.L., Mujumdar, A.S., 2008. Microwave freeze drying of sea cucumber coated with nanoscale silver. *Drying Technology* 26, 413–419.

- Duan, X., Zhang, M., Mujumdar, A.S., 2007. Studies on the microwave freeze drying technique and sterilization characteristics of cabbage. *Drying Technology* 25, 1725–1731.
- Dumouchel, C., Yongyingsakthavorn, P., Cousin, J., 2009. Light multiple scattering correction of laser-diffraction spray drop-size distribution measurements. *International Journal of Multiphase Flow* 35, 277–287.
- Duncker, B.P., Hermans, J.A., Davies, P.L., Walker, V.K., 1996. Expression of a cystine-rich fish anti-freeze in transgenic *Drosophila melanogaster*. *Transgenic Research* 5, 49–55.
- Durance, T.D., Wang, J.H., 2002. Energy Consumption, Density, and Rehydration Rate of Vacuum Microwave- and Hot-Air Convection- Dehydrated Tomatoes. *Journal of Food Science* 67, 2212–2216.
- Eble, A., Wagner, G., 2007. Product Design Fundamentals. In: Ulrich, B., Meier, W., Wagner, G. (Eds.) *Product Design and Engineering – Best Practices*. WILEY VCH, Weinheim.
- Einstein, A., 1905. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* 17, 549–560.
- Feeney, R.E., Yeh, Y., 1996. Antifreeze proteins: Structures and mechanisms of function. *Chemical Reviews* 96, 601–618.
- Feher, L., Flach, A., Nuss, V., Seitz, T., 2007. Mikrowellenresonator, eine aus einem solchen Mikrowellenresonator modular aufgebaute Prozessstrasse, ein Verfahren zum Betreiben und nach diesem Verfahren thermisch prozessierte Gegenstände mittels Mikrowelle H05B 6/80.
- Feng, H., Yin, Y., Tang, J., 2012. Microwave Drying of Food and Agricultural Materials: Basics and Heat and Mass Transfer Modeling. *Food Eng Rev* 4, 89–106.
- Fennema, O., 1973. Nature of the freezing process. In: Fennema, O., Powrie, W.D., Marth, E.H. (Eds.) *Low-temperature preservation of foods and living matter*. Marcel Dekker, New York, pp. 202–207.
- Figiel, A., Szumny, A., Gutiérrez-Ortiz, A., Carbonell-Barrachina, Á.A., 2010. Composition of oregano essential oil (*Origanum vulgare*) as affected by drying method. *J Food Eng* 98, 240–247.
- Flores, A.A., Goff, H.D., 1999. Recrystallization in ice cream after constant and cycling temperature storage conditions as affected by stabilizers. *Journal of Dairy Science* 82, 1408–1415.
- Fox, M., Akkerman, C., Straatsman, H., Jong, P.D., 2010. Energy Reduction by High Dry Matter Concentration and Drying. *New Food*, 60–62.
- Gadgil, H.P., Raghunandan, B.N., 2011. Some features of spray breakup in effervescent atomizers. *Experiments In Fluids* 50, 329–338.
- Gallego-Juarez, J.A., 2010. High-power ultrasonic processing: Recent developments and prospective advances. *Physics Procedia* 3, 35–47.
- Garcia-Perez, J.V., Carcel, J.A., Riera, E., Mulet, A., 2009. Influence of the Applied Acoustic Energy on the Drying of Carrots and Lemon Peel. *Drying Technology* 27, 281–287.
- Gaukel, V., 2004. Untersuchungen zum Einfluss von Antifrierproteinen auf die Rekristallisation von Eis während der Gefrierlagerung, dargestellt an Modelllösungen für Eiskrem. Dissertation. GCA, Herdecke.
- Gaukel, V., Siebert, T., Erle, U., 2017. Microwave-assisted drying. In: Regier, M., Knoerzer, K., Schubert, H. (Eds.) *The Microwave Processing of Foods*, 2nd ed. Elsevier Science, Kent, pp. 152–174.
- Gaukel, V., Spieß, W.E.L., 1997. Wenn die Temperatur schwankt: Texturveränderungen beim Lagern von Eiskrem. *Süßwaren* 12, 14–16.
- Gaukel, V., Spiess, W.E.L., 2004. Einfluss von Antifrierproteinen auf die Rekristallisation von Eis in Modelllösungen für Eiskrem. *Chemie Ingenieur Technik* 76, 454–458.
- Geckler, S.C., Sojka, P.E., 2008. Effervescent Atomization of Viscoelastic Liquids: Experiment and Modeling. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the Asme* 130, 61303-1–61303-11.
- Gekko, K., Mugishima, H., Koga, S., 1987. Effects of sugars and polyols on the sol-gel transition of: Calorimetric study. *International Journal of Biological Macromolecules* 9, 146–152.
- Georges, F., Saleem, M., Cutler, A.J., 1990. Design and cloning of a synthetic gene for the flounder anti-freeze protein and its expression in plant cells. *Gene* 91, 159–165.
- Gibson, M.I., 2010. Slowing the growth of ice with synthetic macromolecules: beyond antifreeze(glyco) proteins. *Polym.Chem.* 1, 1141–1152.

- Gimpel, J.A., Hyun, J.S., Schoepp, N.G., Mayfield, S.P., 2014. Production of recombinant proteins in microalgae at pilot greenhouse scale. *Biotechnol. Bioeng.* 112, 339–345.
- Goff, H.D., Caldwell, K.B., Stanley, D.W., Maurice, T.J., 1993. The influence of polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream. *Journal of Dairy Science* 76, 1268–1277.
- Grace, H.P., 1982. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications* 14, 225–277.
- Grasdalen, H., Smidsroed, O., 1981. Iodide-specific formation of kappa-carrageenan single helices. Iodine-127 NMR spectroscopic evidence for selective site binding of iodide anions in the ordered conformation. *Macromolecules* 14, 1842–1845.
- Griffith, M., Ewart, K.V., 1995. Antifreeze proteins and their potential use in foods. *Biotechnology Advances* 13, 375–402.
- Haas, K., Obernberger, J., Zehetner, E., Kiesslich, A., Volkert, M., Jaeger, H., 2019. Impact of powder particle structure on the oxidation stability and color of encapsulated crystalline and emulsified carotenoids in carrot concentrate powders. *Journal of Food Engineering* 263, 398–408.
- Hagiwara, T., Hartel, R., Matsukawa, S., 2006. Relationship between Recrystallization Rate of Ice Crystals in Sugar Solutions and Water Mobility in Freeze-Concentrated Matrix. *Food Biophysics* 1, 74–82.
- Hagiwara, T., Hartel, R.W., 1996. Effect of Sweetener, Stabilizer, and Storage Temperature on Ice Recrystallization in Ice Cream. *Journal of Dairy Science* 79, 735–744.
- Ham, F.S., 1958. Theory of diffusion-limited precipitation. *J. Phys. Chem. Solids* 6, 335–351.
- Harper, E.K., Shoemaker, C.F., 1983. Effect of locust bean gum and selected sweetening agents on ice recrystallization rates. *Journal of Food Science* 48, 1801–1806.
- Harrison, K., Hallett, J., Burcham, T.S., Feeney, R.E., Kerr, W.L., Yeh, Y., 1987. Ice growth in super-cooled solutions of antifreeze glycoprotein. *Nature* 328, 241–243.
- Hartel, R.W., 1996. Ice Crystallization during the manufacture of ice cream. *Trends Food Sci. Technol.* 7, 315–321.
- Hartel, R.W., 2001. *Crystallization in foods*. Aspen Publ., Gaithersburg, MD, 325 pp.
- Hayakari, K., Hagiwara, Y., 2011. Effects of ions on winter flounder antifreeze protein and water molecules near an ice/water interface. *Molecular Simulation* 38, 26–37.
- Helmholtz, R. von, 1886. Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen. *Annalen der Physik* 263, 508–543.
- Henríquez, M., Almonacid, S., Lutz, M., Simpson, R., Valdenegro, M., 2012. Comparison of three drying processes to obtain an apple peel food ingredient. *CyTA - Journal of Food* 11, 127–135.
- Hightower, R., Baden, C., Penzes, E., Lund, P., Dunsmuir, P., 1991. Expression of antifreeze proteins in transgenic plants. *Plant Molecular Biology* 17, 1013–1021.
- Hilmer, M., Peters, J., Schulz, M., Gruber, S., Vorhauer, N., Tsotsas, E., Foerst, P., 2020. Development of an experimental setup for in situ visualization of lyophilization using neutron radiography and computed tomography. *Review of Scientific Instruments* 91, 14102.
- Hu, Q.G., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Xiao, G.N., Sun, J.C., 2006. Drying of edamames by hot air and vacuum microwave combination. *J Food Eng* 77, 977–982.
- Huang, L.I., Zhang, M., Yan, W.Q., Mujumdar, A.S., Sun, D.f., 2009a. Effect of coating on post-drying of freeze-dried strawberry pieces. *J Food Eng* 92, 107–111.
- Huang, L.L., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Sun, D.F., Tan, G.W., Tang, S., 2009b. Studies on Decreasing Energy Consumption for a Freeze-Drying Process of Apple Slices. *Drying Technology* 27, 938–946.
- Huang, X., Wang, X., Liao, G., 2008. Visualization of two phase flow inside an effervescent atomizer. *J. Visual.* 11, 299–308.
- Ikeda, S., Morris, V.J., Nishinari, K., 2001. Microstructure of Aggregated and Nonaggregated κ -Carrageenan Helices Visualized by Atomic Force Microscopy. *Biomacromolecules* 2, 1331–1337.
- Ikeda, S., Nishinari, K., 2001. “Weak Gel”-Type Rheological Properties of Aqueous Dispersions of Non-aggregated κ -Carrageenan Helices. *J. Agric. Food Chem.* 49, 4436–4441.

- Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y., Bhandari, B., 2008. Encapsulation Efficiency of Food Flavours and Oils during Spray Drying. *Drying Technology* 26, 816–835.
- Jain, S.C., Hughes, A.E., 1978. Ostwald ripening and its application to precipitates and colloids in ionic crystals and glasses. *Journal of Material Science* 13, 1611–1631.
- Jangam, S.V., Law, C.L., Mujumdar, A.S. (Eds.), 2010. *Drying of Foods, Vegetables and Fruits: Volume 1*.
- Jankovié, M., 1993. Physical properties of convectively dried and freeze-dried berrylike fruits. *Review of Research Work at the Faculty of Agriculture* 38, 129–135.
- Jansen, K.M.B., Agterof, W.G.M., Mellema, J., 2001. Droplet breakup in concentrated emulsions. *Journal of Rheology* 45, 227–236.
- Jedelsky, J., Beinstein, Z., Jicha, M., 2009. Unsteadiness in Effervescent Sprays: Influence of Operational Conditions and Atomizer Design, in: 11th International Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems 2009. ICLASS 2009, Vail, Colorado.
- Jedelsky, J., Jicha, M., 2008. Unsteadiness in effervescent sprays: A new evaluation method and the influence of operational conditions. *Atomization and Sprays* 18, 49–83.
- Jedelsky, J., Landsmann, M., Jicha, M., Kuritka, I., 2008. Effervescent Atomizer: Influence of the Operation Conditions and Internal Geometry on Spray Structure. 22nd Annual Conference on Liquid Atomization and Sprays Systems, ILASS.
- Jicha, M., Jedelsky, J., 2008. Unsteadiness in effervescent sprays: A new evaluation method and the influence of operational conditions. *Atomization and Sprays* 18, 49–83.
- Kahlweit, M., 1975. Ostwald ripening of precipitates. *Adv Colloid Interface Sci* 5, 1–35.
- Karacabey, E., Baltacioglu, C., Cevik, M., Kalkan, H., 2015. Optimization of Microwave-Assisted Drying of Jerusalem Artichokes (*Helianthus Tuberosus* L.) by Response Surface Methodology and Genetic Algorithm. *Ital. J. Food Sci.* 28, 121–131.
- Karbstein, H.P., 1994. *Untersuchen zum Herstellen und Stabilisieren von Öl-in-Wasser-Emulsionen*. Dissertation, Karlsruhe, 95 pp.
- Karbstein, H.P., 2019. *Produktgestaltung via Prozess und Material - Formulierungstechnologie*. published by KITopen, CC BY-SA 4.0. In: KITopen.
- Karbstein, H.P., Schubert, H., 1995. Developments in the Continuous Mechanical Production of O/W-Macro-Emulsions. *Chemical Engineering & Processing* 34, 205–211.
- Kenward, K.D., Altschuler, M., Hildebrand, D., Davies, P.L., 1993. Accumulation of type I fish antifreeze protein in transgenic tobacco is cold-specific. *Plant Molecular Biology* 23, 377–385.
- Kim, S.G., 2007. Large-scale three-dimensional simulation of Ostwald ripening. *Acta Materialia* 55, 6513–6525.
- Knoerzer, K., Regier, M., Erle, U., Pardey, K.K., Schubert, H., 2004. Development of a model food for microwave processing and the prediction of its physical properties. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 39, 67–68.
- Knoerzer, K., Regier, M., Schubert, H., 2008. A computational model for calculating temperature distributions in microwave food applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 9, 374–384.
- Köhler, K., Schuchmann, H.P. (Eds.), 2012. *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, 3rd ed. Behr's Verlag, Hamburg, 527 pp.
- Konstantinov, D., Marsh, R., Bowen, P.J., Crayford, A., 2010. Effervescent atomization for industrial energy - technology review. *Atomization and Sprays* 20, 525–552.
- Krekel, J., Polke, R., 1992. Qualitätssicherung bei der Verfahrensentwicklung. *Chem. Ing. Techn.* 64, 528–535.
- Kristiansen, E., Zachariassen, K.E., 2005. The mechanism by which fish antifreeze proteins cause thermal hysteresis. *Cryobiology* 51, 262–280.
- Kumar, D., Prasad, S., Murthy, G.S., 2014. Optimization of microwave-assisted hot air drying conditions of okra using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology* 51, 221–232.

- Lai, V., Wong, P.-L., Lii, C.-Y., 2000. Effects of cation properties on sol-gel transition and gel properties of k-carrageenan. *Journal of Food Science* 65, 1332–1337.
- Lasheras, J.C., 2000. Liquid jet instability and atomization in a coaxial gas stream. *Annu.Rev.Fluid Mech.* 32, 275–308.
- Lefebvre, A.H., 1989. *Atomization and Sprays*. Taylor & Francis, New York.
- Lefebvre, A.H., Wang, X.F., Martin, C.A., 1988. Spray characteristics of aerated-liquid pressure atomizers. *Journal of Propulsion and Power* 4, 293–298.
- Lewicki, P.P., 1998. Some remarks on rehydration of dried foods. *Journal of Food Engineering* 36, 81–87.
- Li, Z.F., Raghavan, G.S.V., Wang, N., Vigneault, C., 2011. Drying rate control in the middle stage of microwave drying. *J Food Eng* 104, 234–238.
- Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V., 1961. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J.Phys.Chem.Solids* 19, 35–50.
- Linke, A., Linke, T., Hinrichs, J., Kohlus, R., 2019. Factors determining the surface oil concentration of encapsulated lipid particles—impact of the spray drying conditions. *Drying Technology*, 1–14.
- Lörcher, M., Schmidt, F., Mewes, D., 2005. Effervescent atomization of liquids. *Atomization and Sprays* 15, 145–168.
- Lund, M.T., Sojka, P.E., Lefebvre, A.H., Gosselin, P.G., 1993. Effervescent atomization at low mass flow rates, Part 1: Influence of surface tension. *Atomization and Sprays* 3, 77–89.
- Mangione, M., Giacomazza, D., Bulone, D., Martorana, V., San Biagio, P., 2003. Thermoreversible gelation of κ-Carrageenan: Relation between conformational transition and aggregation. *Biophysical Chemistry* 104, 95–105.
- Marshall, C.B., Tomczak, M.M., Gauthier, S.Y., Kuiper, M.J., Lankin, C., Walker, V.K., Davies, P.L., 2003. Partitioning of Fish and Insect Antifreeze Proteins into Ice Suggests They Bind with Comparable Affinity. *Biochemistry* 43, 148–154.
- Martin, D.R., Ablett, S., Darke, A., Sutton, R.L., Sahagian, M., 1999. Diffusion of Aqueous Sugar Solutions as Affected by Locust Bean Gum Studied by NMR. *J Food Science* 64, 46–49.
- Martino, M.N., Zaritzky, N.E., 1987. Effects of temperature on recrystallization in polycrystalline ice. *Sciences des Aliments* 7, 147–166.
- Masters, K., 2002. *Spray Drying in Practice*. SprayDryConsult International ApS, Charlottenlund/DK.
- Megías-Pérez, R., Gamboa-Santos, J., Soria, A.C., Villamiel, M., Montilla, A., 2014. Survey of quality indicators in commercial dehydrated fruits. *Food Chemistry* 150, 41–48.
- Meijer, P.J., Holmberg, N., Grundstrom, G., Bulow, L., 1996. Directed evolution of a type I antifreeze protein expressed in *Escherichia coli* with sodium chloride as selective pressure and its effect on antifreeze tolerance. *Protein Engineering* 9, 1051–1054.
- Meredith, R., 1998. *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. Institution of Electrical Engineers, London.
- Mescher, A., Walzel, P., 2010. Störeinfluss durch Schlieren bei der Tropfengrößenmessung an Zweistoffdüsen durch Laserbeugungsspektrometrie. *Chemie Ingenieur Technik* 82, 717–722.
- Mezger, T., 2006. *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 2nd ed. Vincentz Network, Hannover, 334 pp.
- Miller-Livney, T., Hartel, R.W., 1997. Ice recrystallization in ice cream: interactions between sweeteners and stabilizers. *Journal of Dairy Science* 80, 447–456.
- Min, S.G., 1994. *Untersuchungen zur Rekristallisation von Eis in gefrorenen Lebensmitteln*. Dissertation, Hohenheim.
- Mitchell, J., Webber, J.B.W., Strange, J.H. Nuclear Magnetic Resonance Cryoporometry. *Phys. Rep.* 461 (1), 1–36.
- Morris, E.R., 1986. Molecular Interactions in Polysaccharide Gelation. *British Polymer Journal* 18, 14–21.
- Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, G., 1980. Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of Molecular Biology* 138, 349–362.

- Muhr, A.H., Blanshard, J.M.V., 1986. Effect of polysaccharide stabilizers on the rate of growth of ice. *Journal of Food Technology* 21, 683–710.
- Mujumdar, A.S. (Ed.), 2015. *Handbook of Industrial Drying*, 4th ed. CRC Press, Boca Raton.
- Mujumdar, A.S., Beke, J., 2003. Grain drying: basic principles. In: Chakraverty, A., Mujumdar, A.S., Raghavan, G.S.V., Ramaswamy, H.S. (Eds.) *Handbook of Postharvest Technology: Cereals, Fruits, Vegetables, tea, and Spices*. Marcel Dekker, Inc, New York, USA.
- Nishinari, K., Watase, M., Williams, P.A., Phillips, G.O., 1990. k-Carrageenan gels: Effect of sucrose, glucose, urea, and guanidine hydrochloride on the rheological and thermal properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 1188–1193.
- Norton, I.T., Morris, E.R., Rees, D.A., 1984. Lyotropic effects of simple anions on the conformation and interactions of kappa-carrageenan. *Carbohydrate Research* 134, 89–101.
- Oosting, A., van Vlies, N., Kegler, D., Schipper, L., Abrahamse-Berkeveld, M., Ringler, S., Verkade, H.J., van der Beek, Eline M., 2014. Effect of dietary lipid structure in early postnatal life on mouse adipose tissue development and function in adulthood. *Br J Nutr* 111, 215–226.
- Orak, H.H., Aktas, T., Yagar, H., Selen Isbilir, S., Ekinci, N., Hasturk Sahin F., 2012. Effects of hot air and freeze drying methods on antioxidant activity, colour and some nutritional characteristics of strawberry tree (*Arbutus unedo* L) fruit. *Food Science & Technology International* 18, 391–402.
- Osuga, D.T., Ward, F.C., Yeh, Y., Feeney, R.E., 1978. Cooperative functioning between antifreeze glycoproteins. *Journal of Biological Chemistry* 253, 6669–6672.
- Pan, Z., Shih, C., McHugh, T.H., Hirschberg, E., 2008. Study of banana dehydration using sequential infrared radiation heating and freeze-drying. *LWT - Food Science and Technology* 41, 1944–1951.
- Peleg, M., 1988. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science* 53, 1216–1217.
- Peleg, M., 2002. Levels of Structure and Mechanical Properties of Solid Foods. In: Welti-Chanes, J., Aguilera, J.M. (Eds.) *Engineering and Food for the 21st century*. CRC Press, Boca Raton.
- Pelletier, E., Viebke, C., Meadows, J., Williams, P.A., 2001. Solution rheology of k-carrageenan in the ordered and disordered conformations. *Biomacromolecules* 2, 946–951.
- Peters, I.D., Hew, C.L., Davies, P.L., 1989. Biosynthesis of winter flounder antifreeze proprotein in *E. coli*. *Protein Engineering* 3, 145–151.
- Pham, Q.T., Mawson, F.R., 1997. Moisture Migration and Ice Recrystallization in Frozen Foods. In: Erickson, M.C., Hung, Y.-C. (Eds.) *Quality in frozen food*. Chapman & Hall, New York, pp. 67–91.
- Piculell, L., 2006. Gelling carrageenans. In: Stephen, A.M., Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.) *Food polysaccharides and their applications* (2nd ed.). CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- Polke, R., 1990. Qualitätssicherung in der Feststoffverfahrenstechnik. *Chemie Ingenieur Technik* 62, 813–821.
- Powles, J.G., 1985. On the validity of the Kelvin equation. *Journal of Physics A: Mathematical and General* 18, 1551–1560.
- Qi, L.-L., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Meng, X.-Y., Chen, H.-Z., 2014. Comparison of Drying Characteristics and Quality of Shiitake Mushrooms (*Lentinus edodes*) Using Different Drying Methods. *Drying Technology* 32, 1751–1761.
- Ramamurthi, K., Sarkar, U.K., Raghunandan, B.N., 2009. Performance characteristics of effervescent atomizer in different flow regimes. *Atomization and Sprays* 19, 41–56.
- Raymond, J.A., DeVries, A.L., 1977. Adsorption inhibition as a mechanism of freezing resistance in polar fishes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 74, 2589–2593.
- Regand, A., Goff, H.D., 2002. Effect of biopolymers on structure and ice recrystallization in dynamically frozen ice cream model systems. *Journal of Dairy Science* 85, 2722–2732.
- Regand, A., Goff, H.D., 2003. Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems. *Food Hydrocolloids* 17, 95–102.
- Regand, A., Goff, H.D., 2005. Freezing and ice recrystallization properties of sucrose solutions containing ice structuring proteins from cold-acclimated winter wheat grass extract. *Journal of Food Science* 70, E552-E556.

- Regand, A., Goff, H.D., 2006. Ice Recrystallization Inhibition in Ice Cream as Affected by Ice Structuring Proteins from Winter Wheat Grass. *Journal of Dairy Science* 89, 49–57.
- Reyes, A., Vega, R., Bustos, R., Araneda, C., 2008. Effect of processing conditions on drying kinetics and particle microstructure of carrot. *Drying Technology* 26, 1272–1285.
- Richter, T., 2004. Zerstäuben von Flüssigkeiten: Düsen und Zerstäuber in Theorie und Praxis. Expert-Verl., Renningen, 159 pp.
- Risman, P.O., Ohlsson, T., 1992. Metal in the microwave oven. *Microwave World* 13, 28–33.
- Rochas, C., Rinaudo, M., 1984. Mechanism of gel formation in κ -carrageenan. *Biopolymers* 23, 735–745.
- Rosenberg, M., Sheu, T.-Y., 1996. Microencapsulation of volatiles by spray-drying in whey protein-based wall systems. *International Dairy Journal* 6, 273–284.
- Rother, M., 2010. Über das Konkurrenzverhalten von Dielektrika bei der Mikrowellenerwärmung. Dissertation, Karlsruhe.
- Rumpf, H., 1967. Über die Eigenschaften von Nutztäuben. *Staub - Reinhaltung der Luft* 27, 3–13.
- Schediwy, K., Trautmann, A., Steinweg, C., Posten, C., 2019. Microalgal kinetics - a guideline for photobioreactor design and process development. *Engineering in Life Sciences* 19, 830–843.
- Schmidt, P., Walzel, P., 1980. Zerstäuben von Flüssigkeiten. *Chemie Ingenieur Technik* 52, 304–311.
- Scholander, P.F., Dam, L. von, Kanwisher, J.W., Hammel, H.T., Gordon, M.S., 1957. Supercooling and osmoregulation in arctic fish. *J Cell Comp Physiol* 49, 5–24.
- Scholander, P.F., Flagg, W., Hock, R.J., Irving, L., 1953. Studies on the physiology of frozen plants and animals in the arctic. *J.Cell.Comp.Physiol.* 42, 1–56.
- Schössler, K., Jäger, H., Knorr, D., 2012. Effect of continuous and intermittent ultrasound on drying time and effective diffusivity during convective drying of apple and red bell pepper. *Journal of Food Engineering* 108, 103–110.
- Schubert, H., Grüneberg, M., Walz, E., 1991. Erwärmung von Lebensmitteln durch Mikrowellen: Grundlagen, Messtechnik, Besonderheiten. *ZFL* 42, 14–21.
- Schuchmann, H.P., Schubert, H., 2003. Product Design in Food Industry Using The Example of Emulsification. *Engineering in Life Sciences* 3, 67–76.
- Sham, P.W.Y., Scaman, C.H., Durance, T.D., 2001. Texture of vacuum microwave dehydrated apple chips as affected by calcium pretreatment, vacuum level, and apple variety. *Journal of Food Science* 66, 1341–1347.
- Shiga, H., Yoshii, H., Nishiyama, T., Furuta, T., Forssele, P., Poutanen, K., Linko, P., 2001. Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. *Drying Technology* 19, 1385–1395.
- Shih, C., Pan, Z., McHugh, T., Wood, D., Hirschberg, E., 2008. Sequential infrared radiation and freeze-drying method for producing crispy strawberries. *Transactions of the ASAE* 51, 205–216.
- Smet, Y. de, Deriemaeker, L., Finsy, R., 1997. A Simple Computer Simulation of Ostwald Ripening. *Langmuir* 13, 6884–6888.
- Smidsrød, O., Grasdalen, H., 1982. Some physical properties of carrageenan in solution and gel state. *Carbohydrate Polymers* 2, 270–272.
- Sokhansanj S. and Jayas D. S., 2015. Drying of Foodstuffs. In: *Handbook of Industrial Drying*, vol. 4, 4th ed. CRC Press, Boca Raton, pp. 521–544.
- Soottitantawat, A., Bigeard, F., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., Linko, P., 2005a. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated d-limonene by spray drying. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 6, 107–114.
- Soottitantawat, A., Takayama, K., Okamura, K., Muranaka, D., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., Linko, P., 2005b. Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 6, 163–170.
- Sovani, S.D., Crofts, J.D., Sojka, P.E., Gore, J.P., Eckerle, W.A., 2005. Structure and steady-state spray performance of an effervescent diesel injector. *Fuel* 84, 1503–1514.
- Sovani, S.D., Sojka, P.E., Lefebvre, A.H., 2001. Effervescent atomization. *Progress in Energy and Combustion Science* 27, 483–521.

- Soysal, Y., Ayhan, Z., Estürk, O., Arkan, M.F., 2009. Intermittent microwave-convective drying of red pepper: Drying kinetics, physical (colour and texture) and sensory quality. *Biosystems Engineering* 103, 455–463.
- St-Denis, E., Raghavan, G.S., Akyel, C., Venkatesh, M., 2001. A slotted waveguide applicator for continuous flow grain drying. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 36, 3–16.
- Surasani, V.K., Metzger, T., Tsotsas, E., 2010. Drying Simulations of Various 3D Pore Structures by a Nonisothermal Pore Network Model. *Drying Technology* 28, 615–623.
- Sutton, R.L., Cooke, D., Russell, A., 1997. Recrystallization in Sugar/Stabilizer Solutions as Affected by Molecular Structure. *J Food Science* 62, 1145–1149.
- Sutton, R.L., Lips, A., Piccirillo, G., 1996a. Recrystallization in aqueous fructose solutions as affected by locust bean gum. *Journal of Food Science* 61, 746–748.
- Sutton, R.L., Lips, A., Piccirillo, G., Sztehló, A., 1996b. Kinetics of ice recrystallization in aqueous fructose solutions. *Journal of Food Science* 61, 741–745.
- Sutton, R.L., Wilcox, J., 1998. Recrystallization in Ice Cream as Affected by Stabilizers. *Journal of Food Science* 63, 104–107.
- Takemasa, M., Nishinari, K., 2004. The effect of the linear charge density of carrageenan on the ion binding investigated by differential scanning calorimetry, dc conductivity, and kHz dielectric relaxation. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* 38, 231–240.
- Tang, J., 2005. Dielectric properties of foods. In: Schubert, H., Regier, M. (Eds.) *The microwave processing of foods*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, Boca Raton, Boston, New York, Washington D.C., pp. 22–40.
- Thomson (Baron Kelvin), W. Sir, 1871. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. (London, Edinburgh and Dublin) *Philosophical Magazine (and Journal of Science) Series 4* 42, 448–452.
- Timm, F., 1985. Speiseeis. In: Kiermeier, F. (Ed.) *Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung und Lebensmitteltechnologie*, vol. 19. Paul Parey, Berlin und Hamburg.
- Tolstoguzov, V., 1996. Structure-Property Relationships in Foods. In: Parris, N., Kato, A., Creamer, L.K., Pearce, J. (Eds.) *Macromolecular Interaction in Food Technology*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, pp. 2–14.
- Töpfl, S., 2006. Pulsed Electric Fields (PEF) for Permeabilization of Cell Membranes in Food- and Bioprocessing – Applications, Process and Equipment Design and Cost Analysis. Dissertation, Berlin.
- van Remmen, H.H.J., Ponne, C.T., Nijhuis, H.H., Bartels, P.V., Kerkhof, P.J.A.M., 1996. Microwave heating distributions in slabs, spheres and cylinders with relation to food processing. *Journal of Food Science* 61, 1105.
- Vega, C., Roos, Y.H., 2006. Invited review: Spray-dried dairy and dairy-like - emulsions compositional considerations. *Journal of Dairy Science* 89, 383–401.
- Venkatesh, S., Dayananda, C., 2008. Properties, Potentials, and Prospects of Antifreeze Proteins. *Critical Reviews in Biotechnology* 28, 57–82.
- Verkoeijen, D., Zamolo, R., Sein, A., Smolders, G.J.F., 2009. Spray-dried emulsion WO 2009/090249 A1.
- Viebeck, C., Piculell, L., Nilsson, S., 1994. On the Mechanism of Gelation of Helix-Forming Biopolymers. *Macromolecules* 27, 4160–4166.
- Wagner, C., 1961. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen. *Zeitschrift für Elektrochemie* 65, 581–591.
- Walstra, P., 1993. Principles of emulsion formation. *Chemical Engineering Science* 48, 333–349.
- Walzel, P., 2005. Spraying and atomizing of liquids. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Bubble Columns. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 79–98.
- Wang, L., Duman, J.G., 2005. Antifreeze Proteins of the Beetle *Dendroides canadensis* Enhance One Another's Activities. *Biochemistry* 44, 10305–10312.
- Wang, R., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Sun, J.C., 2009. Microwave Freeze-Drying Characteristics and Sensory Quality of Instant Vegetable Soup. *Drying Technology* 27, 962–968.

- Warren, G.J., Hague, C.M., Corotto, L.V., Mueller, G.M., 1993. Properties of engineered antifreeze peptides. *FEBS* 321, 116–120.
- Welsh, Z., Simpson, M.J., Khan, M.I.H., Karim, M.A., 2018. Multiscale Modeling for Food Drying: State of the Art. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food* 17, 1293–1308.
- Westergaard, V., 2004. *Milk Powder Technology: Evaporation and Spray Drying*. Niro A/S, Kopenhagen.
- Whitlow, J.D., Lefebvre, A.H., 1993. Effervescent atomization operation and spray characteristics. *Atomization and Sprays* 3, 137–156.
- Wijffels, R.H., Kruse, O., Hellingwerf, K.J., 2013. Potential of industrial biotechnology with cyanobacteria and eukaryotic microalgae. *Current Opinion in Biotechnology* 24, 405–413.
- Witrowa-Rajchert, D., Rzaca, M., 2009. Effect of drying method on the microstructure and physical properties of dried apples. *Drying Technology* 27, 903–909.
- Wozniak, G., 2003. *Zerstäubungstechnik: Prinzipien, Verfahren, Geräte*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Tokio, 176 pp.
- Xu, Y.Y., Zhang, M., Mujumdar, A.S., Duan, X., Jin-Cai, S., 2006. A two-stage vacuum freeze and convective air drying method for strawberries. *Drying Technology* 24, 1019–1023.
- Xu, Y.Y., Zhang, M., Tu, D.Y., Sun, J.C., Zhou, L.Q., Mujumdar, A.S., 2005. A two-stage convective air and vacuum freeze-drying technique for bamboo shoots. *International Journal of Food Science & Technology* 40, 589–595.
- Yu, S.O., Brown, A., Middleton, A.J., Tomczak, M.M., Walker, V.K., Davies, P.L., 2010. Ice restructuring inhibition activities in antifreeze proteins with distinct differences in thermal hysteresis. *Cryobiology* 61, 327–334.
- Zhang, M., Tang, J., Mujumdar, A.S., Wang, S., 2006. Trends in microwave-related drying of fruits and vegetables. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 524–534.
- Zhang, W., Piculell, L., Nilsson, S., 1992. Effects of specific anion binding on the helix-coil transition of lower charged carrageenans. NMR data and conformational equilibria analyzed within the Poisson-Boltzmann cell model. *Macromolecules* 25, 6165–6172.

8 Verzeichnis der eigenen Veröffentlichungen

Die Veröffentlichungen zu den Themenbereichen (Kapitel 8.1 bis 8.3) sind nur in der elektronischen Version des Dokumentes (pdf), das zur Begutachtung der Arbeit vorgelegt wurde, enthalten und dort durch Verwenden der Lesezeichenfunktion per Link aufrufbar.

8.1 Thema: Gestaltung gefrorener Lebensmittel (G)

-
- G25 Gaukel, V.; Leiter, A.; Spieß, W. E. L.: *Synergism of different fish antifreeze proteins and hydrocolloids on recrystallization inhibition of ice in sucrose solutions*. Journal of Food Engineering, (141) 44-50, 2014
-
- G30 Lauersen, K.J.; Huber, I.; Wichmann, J.; Baier, T.; Leiter, A.; Gaukel, V.; Kartushin, V.; Rattenholl, A.; Steinweg, C.; von Riesen, L.; Posten, C.; Gudermann, F.; Lütkemeyer, D.; Mussnug, J.H.; Kruse, O.: *Investigating the dynamics of recombinant protein secretion from a microalgal host*. Journal of Biotechnology, Vol 215, Pages 62-71, 2015.
-
- G37 Leiter, A.; Rau, S.; Winger, S.; Muhle-Goll, C.; Luy, B.; Gaukel, V.: *Influence of heating temperature, pressure and pH on recrystallization inhibition activity of antifreeze protein type III*. Journal of Food Engineering, Vol 187, Pages 53-61, 2016.
-
- G38 Leiter, A.; Emmer, P.; Gaukel, V.: *Influence of gelation on ice recrystallization inhibition activity of κ -carrageenan in sucrose solution*. Food Hydrocolloids (76), S. 194–203, 2018 (first published online 2016)
-
- G41 Leiter, A.; Ludwig, A.; Gaukel, V.: *Influence of heating temperature, pH and ions on recrystallization inhibition activity of κ -carrageenan in sucrose solution*. Journal of Food Engineering, 195, 14–20, 2017
-
- G42 Leiter, A.; Mailänder, J.; Wefers, D.; Bunzel, M.; Gaukel, V.: *Influence of acid hydrolysis and dialysis of κ -carrageenan on its ice recrystallization inhibition activity*. Journal of Food Engineering, 209, 26-35, 2017
-

8.2 Thema: Gestaltung stückiger, getrockneter Lebensmittel (T)

-
- T8 Rother, M.; Steimle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *How to meet the freeze drying standard in combined drying processes: pre and finish drying of carrot dice*. Drying Technology, 29 (3) 266-277, 2011.
-
- T9 Kraus, S.; Rother, M.; Steimle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Merk, D.: *Modularer Trocknungsprozessor zur Anwendung kombinierter Trocknungsverfahren*. Chemie Ingenieur Technik, 83 (6) 888-892, 2011.
-
- T14 Kraus, S.; Solyom, K.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Drying Kinetics and Expansion of Non-predried Extruded Starch-Based Pellets during Microwave Vacuum Processing*. Journal of Food Process Engineering (36) 763-773, 2013.
-
- T19 Solyom, K.; Kraus, S.; Mato, R. B.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Cocero, M. J.: *Dielectric properties of grape marc: Effect of temperature, moisture content and sample preparation method*, Journal of Food Engineering, 119 (1) 33-39, 2013.
-
- T20 Kraus, S.; Schuchmann, H. P.; Merk, D.; Gaukel, V.: *Entwicklung einer kontinuierlichen Mikrowellen-Vakuumtrocknungsanlage mit hexagonalem Verfahrensraum: Development of a Continuous Microwave Vacuum Drying Processor with a Hexagonal Cross-Section of the Cavity*. Chemie Ingenieur Technik, 85 (12) 1946-1950, 2013.
-
- T23 Kraus, S.; Enke, N.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Influence of sucrose content on expansion of extruded, starch-based pellets during microwave vacuum processing*. Journal of Food Process Engineering, (37) 628-634, 2015. (first published online 2014)
-
- T24 Kraus, S.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Factors Influencing the Microwave-Induced Expansion of Starch-Based Extruded Pellets under Vacuum*. Journal of Food Process Engineering, (37) 264-272, 2014.
-
- T26 Kraus, S.; Enke, N.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *Influence of Degree of Gelatinization on Expansion of Extruded, Starch-Based Pellets during Microwave Vacuum Processing*. Journal of Food Process Engineering, 37 (3) 220-228, 2014.
-

- T27 Beck, S. M.; Sabarez, H.; Gaukel, V.; Knoerzer, K.: *Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound – A response surface approach*. Ultrasonics Sonochemistry, 21 (6) 2144-2150, 2014
- T40 Gaukel, V.; Voigt, E.; Regier, M.: *Mikrowellenvakuumtrocknung von Obst und Gemüse*. FOOD-Lab (4), S. 20–25, 2016
- T44 Siebert, T.; Gall, V.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Serial combination drying processes: A measure to improve quality of dried carrot disks and to reduce drying time*. Drying Technology 36 (13), 1578-1591, 2018
- T47 Siebert, T.; Zuber, M.; Engelhardt, S.; Baumbach, T.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Visualization of crust formation during hot-air-drying via micro-CT*. Drying Technology, published online Nov. 2018
- T50 Siebert, T.; Zuber, M.; Hamann, E.; Baumbach, T.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Micro-CT visualization of structure development during freeze-drying processes*. Drying Technology, published online Feb. 2019
- T51 Siebert, T.; Becker, A.; Bunzel, M.; Zuber, M.; Hamann, E.; Baumbach, T.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Evaluation of the usefulness of serial combination processes for drying of apples*. Drying Technology, published online July 2019
-

8.3 Thema: Gestaltung sprühgetrockneter Produkte (S)

- S7 Schröder, J.; Kraus, S.; Rocha, B. B.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *Characterization of gelatinized corn starch suspensions and resulting drop size distributions after effervescent atomization*. Journal of Food Engineering, 105 (4) 656-662, 2011.
- S11 Schröder, J.; Werner, F.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *Impact of effervescent atomization on oil drop size distribution of atomized oil-in-water emulsions*. Procedia Food Science, 1 138-144, 2011.
- S12 Schröder, J.; Kleinhans, A.; Serfert, Y.; Drusch, S.; Schwarz, K.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Viscosity ratio: A key factor for control of oil drop size distribution in effervescent atomization of oil-in-water emulsions*. Journal of Food Engineering, 111 (2), 265-271, 2012.
- S13 Akkaya, Z.; Schröder, J.; Tavman, S.; Kumcuoglu, S.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Effects of Spray Drying on Physical Properties, Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Carob Molasses*, International Journal of Food Engineering, 8 (4) Article 20, 2012.
- S15 Schlinge, B.; Schröder, J.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Walzel, P.: *Vergleich von Methoden zur Pulsationsmessung an innenmischenden Zweistoffdüsen*. Chemie Ingenieur Technik, 85 (10) 1568-1574, 2013.
- S16 Schröder, J.; Günther, A.; Wirth, K. E.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Effervescent Atomization of Polyvinylpyrrolidone Solutions: Influence of Liquid Properties and Atomizer Geometry on Liquid Breakup and Spray Characteristics*, Atomization and Sprays, 23 (1) 1-23, 2013.
- S17 Serfert, Y.; Schröder, J.; Mescher, A.; Laackmann, J.; Shaikh, M. Q.; Rätzke, K.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Walzel, P.; Moritz, H.-U.; Schwarz, K.; Drusch, S.: *Characterization of the spray drying behavior of emulsions containing oil droplets with a structured interface*. Journal of Microencapsulation, 30 (4) 325-335, 2013.
- S18 Serfert, Y.; Schröder, J.; Mescher, A.; Laackmann, J.; Rätzke, K.; Shaikh, M. Q.; Gaukel, V.; Moritz, H.-U.; Schuchmann, H. P.; Walzel, P.; Schwarz, K.; Drusch, S.: *Spray drying behaviour and functionality of emulsions with β -lactoglobulin/pectin interfacial complexes*. Food Hydrocolloids, 31 (2) 438-445, 2013.
- S28 Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *Influence of feed viscosity on the two-phase flow inside the exit orifice of an effervescent atomizer and on resulting spray characteristics*. Food Research International 77 (1), p. 55–62, 2015
-

-
- S29 Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P. (2015): *Comparison of an Effervescent Nozzle and a Proposed Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Nozzle for Atomization of Viscous Food Liquids at Low Air Consumption*. Journal of Food Process Engineering, 40, 1-9, 2017 (first published online 2015)
-
- S31 Stähle, P.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Performance and Efficiency of Pressure-Swirl and Twin-Fluid Nozzles Spraying Food Liquids with Varying Viscosity*. Journal of Food Process Engineering, 40, 1-12, 2017 (first published online 2015)
-
- S32 Milkvik, M.; Stähle, P.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.; Jedelsky, J.; Jicha, M.: *Twin-fluid atomization of viscous liquids: The effect of atomizer construction on breakup process, spray stability and droplet size*, International Journal of Multiphase Flow, Vol 77, Pages 19-31, 2015
-
- S33 Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *Investigation on the Applicability of the Effervescent Atomizer in Spray Drying of Foods: Influence of Liquid Viscosity on Nozzle Internal Two-Phase Flow and Spray Characteristics*. Journal of Food Process Engineering Vol 38(5), p 474-487, 2015.
-
- S35 Guenther, A.; Lampa, A.; Fritsching, U.; Schroeder, J.; Kleinhans, A.; Gaukel, V.; Schuchmann, H.P.; Loth, J.-M.; Petermann, M.; Wirth, K.-E.: *Benchmarking of Gas-Assisted Atomization Systems for Liquid Disintegration*. Chemical Engineering Technology, 39 (4), 699–707, 2016.
-
- S36 Kleinhans, A.; Georgieva, K.; Wagner, M.; Gaukel, V.; Schuchmann, H.P.: *On the characterization of spray unsteadiness and its influence on oil drop breakup during effervescent atomization*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 104, 212–218, 2016.
-
- S39 Kleinhans, A.; Hornfischer, B.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: *Influence of viscosity ratio and initial oil drop size on the oil drop breakup during effervescent atomization*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 109, 149-157, 2016.
-
- S43 Wittner, M. O.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: *Energie- und ressourcenschonende Sprühtrocknung von hochviskosen Flüssigkeiten mittels Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Zerstäubung*. FOOD-Lab (2), S. 53–57, 2017
-
- S45 Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Spray performance and steadiness of an effervescent atomizer and an air-core-liquid-ring atomizer for application in spray drying processes of highly concentrated feeds*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification (128), S. 96–102, 2018
-
- S46 Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Pneumatic atomization: Beam steering correction in laser diffraction measurements of spray droplet size distributions*. Applied Sciences 8 (10), 1738, 2018
-
- S48 Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Energy efficient spray drying by increased feed drymatter content: Investigations on the applicability of Air-Core-Liquid-Ring atomization on pilot scale*. Drying Technology, published online July 2019
-
- S49 Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Atomization: Influences of Gas Pressure and Atomizer Scale Up on Atomization Efficiency*. Processes, 7, 139; 2019
-
- S52 Wittner, M. O.; Ballesteros, M. A.; Link, F. J.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: *Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Atomization Part II: Influence of Process Parameters on the Stability of Internal Liquid Film Thickness and Resulting Spray Droplet Sizes*. Processes, 7, 616, 2019
-

8.4 Gesamtliste der Veröffentlichungen (Stand Oktober 2019)

Zeitschriften

Zur Abgrenzung von Veröffentlichungen in branchenspeziellen Fachjournalen sind Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften mit * markiert, peer-reviewed Zeitschriften sind mit ** markiert

- 52** Wittner, M. O.; Ballesteros, M. A.; Link, F. J.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Atomization Part II: Influence of Process Parameters on the Stability of Internal Liquid Film Thickness and Resulting Spray Droplet Sizes. *Processes*, 7, 616, 2019
- 51** Siebert, T.; Becker, A.; Bunzel, M.; Zuber, M.; Hamann, E.; Baumbach, T.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Evaluation of the usefulness of serial combination processes for drying of apples. *Drying Technology*, published online July 2019
- 50** Siebert, T.; Zuber, M.; Hamann, E.; Baumbach, T.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Micro-CT visualization of structure development during freeze-drying processes. *Drying Technology*, published online Feb. 2019
- 49** Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Atomization: Influences of Gas Pressure and Atomizer Scale Up on Atomization Efficiency. *Processes*, 7, 139; 2019
- 48** Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Energy efficient spray drying by increased feed drymatter content: Investigations on the applicability of Air-Core-Liquid-Ring atomization on pilot scale. *Drying Technology*, published online July 2019
- 47** Siebert, T.; Zuber, M.; Engelhardt, S.; Baumbach, T.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Visualization of crust formation during hot-air-drying via micro-CT. *Drying Technology*, published online Nov. 2018
- 46** Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Pneumatic atomization: Beam steering correction in laser diffraction measurements of spray droplet size distributions. *Applied Sciences* 8 (10), 1738, 2018
- 45** Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Spray performance and steadiness of an effervescent atomizer and an air-core-liquid-ring atomizer for application in spray drying processes of highly concentrated feeds. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* (128), S. 96–102, 2018
- 44** Siebert, T.; Gall, V.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Serial combination drying processes: A measure to improve quality of dried carrot disks and to reduce drying time. *Drying Technology* 36 (13), 1578-1591, 2018
- 43 Wittner, M. O.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Energie- und ressourcenschonende Sprühtrocknung von hochviskosen Flüssigkeiten mittels Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Zerstäubung. *FOOD-Lab* (2), S. 53–57, 2017
- 42** Leiter, A.; Mailänder, J.; Wefers, D.; Bunzel, M.; Gaukel, V.: Influence of acid hydrolysis and dialysis of κ-carrageenan on its ice recrystallization inhibition activity. *Journal of Food Engineering*, 209, 26-35, 2017
- 41** Leiter, A.; Ludwig, A.; Gaukel, V.: Influence of heating temperature, pH and ions on recrystallization inhibition activity of κ-carrageenan in sucrose solution. *Journal of Food Engineering*, 195, 14–20, 2017
- 40 Gaukel, V.; Voigt, E.; Regier, M.: Mikrowellenvakuumtrocknung von Obst und Gemüse. *FOOD-Lab* (4), S. 20–25, 2016
- 39** Kleinhans, A.; Hornfischer, B.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Influence of viscosity ratio and initial oil drop size on the oil drop breakup during effervescent atomization. *Chemical Engineering and Processing*, 109, 149-157, 2016.
- 38** Leiter, A.; Emmer, P.; Gaukel, V.: Influence of gelation on ice recrystallization inhibition activity of κ-carrageenan in sucrose solution. *Food Hydrocolloids* (76), S. 194–203, 2018 (first published online 2016)
- 37** Leiter, A.; Rau, S.; Winger, S.; Muhle-Goll, C.; Luy, B.; Gaukel, V.: Influence of heating temperature, pressure and pH on recrystallization inhibition activity of antifreeze protein type III. *Journal of Food Engineering*, Vol 187, Pages 53-61, 2016.
- 36** Kleinhans, A.; Georgieva, K.; Wagner, M.; Gaukel, V.; Schuchmann, H.P.: On the characterization of spray unsteadiness and its influence on oil drop breakup during effervescent atomization. *Chemical Engineering and Processing* 104, 212–218, 2016.
- 35** Guenther, A.; Lampa, A.; Fritsching, U.; Schroeder, J.; Kleinhans, A.; Gaukel, V.; Schuchmann, H.P.; Loth, J.-M.; Petermann, M.; Wirth, K.-E.: Benchmarking of Gas-Assisted Atomization Systems for Liquid Disintegration. *Chem. Eng. Technol.* 39 (4), 699–707, 2016.
- 34 Milkvik, M.; Zaremba, M.; Stähle, P.; Schuchmann, H.P.; Gaukel, V.; Jedelsky, J.: Influence of Working Parameters and Primary Breakup Conditions on the Quality of Twin-Fluid Atomizers Spray Quality. *Applied Mechanics and Materials*, 821, 91-96, 2016.
- 33** Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Investigation on the Applicability of the Effervescent Atomizer in Spray Drying of Foods: Influence of Liquid Viscosity on Nozzle Internal Two-Phase Flow and Spray Characteristics. *Journal of Food Process Engineering* Vol 38(5), p 474-487, 2015.
- 32** Milkvik, M.; Stähle, P.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.; Jedelsky, J.; Jicha, M.: Twin-fluid atomization of viscous liquids: The effect of atomizer construction on breakup process, spray stability and droplet size, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol 77, Pages 19-31, 2015

- 31** Stähle, P.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Performance and Efficiency of Pressure-Swirl and Twin-Fluid Nozzles Spraying Food Liquids with Varying Viscosity. *Journal of Food Process Engineering*, 40, 1-12, 2017 (first published online 2015)
- 30** Lauersen, K.J.; Huber, I.; Wichmann, J.; Baier, T.; Leiter, A.; Gaukel, V.; Kartushin, V.; Rattenholl, A.; Steinweg, C.; von Riesen, L.; Posten, C.; Gudermann, F.; Lütkemeyer, D.; Mussgnug, J.H.; Kruse, O.: Investigating the dynamics of recombinant protein secretion from a microalgal host. *Journal of Biotechnology*, Vol 215, Pages 62-71, 2015.
- 29** Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P. (2015): Comparison of an Effervescent Nozzle and a Proposed Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) Nozzle for Atomization of Viscous Food Liquids at Low Air Consumption. *J Food Process Eng*, 40, 1-9, 2017 (first published online 2015)
- 28** Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Influence of feed viscosity on the two-phase flow inside the exit orifice of an effervescent atomizer and on resulting spray characteristics. *Food Research International* 77 (1), p. 55–62, 2015
- 27** Beck, S. M.; Sabarez, H.; Gaukel, V.; Knoerzer, K.: Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound – A response surface approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (6) 2144-2150, 2014
- 26** Kraus, S.; Enke, N.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Influence of Degree of Gelatinization on Expansion of Extruded, Starch-Based Pellets during Microwave Vacuum Processing. *Journal of Food Process Engineering*, 37 (3) 220-228, 2014.
- 25** Gaukel, V.; Leiter, A.; Spieß, W. E. L.: Synergism of different fish antifreeze proteins and hydrocolloids on recrystallization inhibition of ice in sucrose solutions. *Journal of Food Engineering*, (141) 44-50, 2014
- 24** Kraus, S.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Factors Influencing the Microwave-Induced Expansion of Starch-Based Extruded Pellets under Vacuum. *Journal of Food Process Engineering*, (37) 264-272, 2014.
- 23** Kraus, S.; Enke, N.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Influence of sucrose content on expansion of extruded, starch-based pellets during microwave vacuum processing. *Journal of Food Process Engineering*, (37) 628-634, 2015. (first published online 2014)
- 22 Schröder, J.; Schwarz, D.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Mikrowellenunterstützte Kakaoröstung: Einfluss des Energieeintrags auf physikalische Eigenschaften des Kakao und den Energiebedarf. *süßwaren Technik + Wirtschaft*, (58) 18-21, 2013
- 21 Stähle, P.; Schröder, J.; Kleinhans, A.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Effervescent atomization: A new atomizing technique for the energy-efficient spray drying of food liquids with high viscosity. *International Dairy Magazine*, 44 (8) 26-28, 2013.
- 20* Kraus, S.; Schuchmann, H. P.; Merk, D.; Gaukel, V.: Entwicklung einer kontinuierlichen Mikrowellen-Vakuumtrocknungsanlage mit hexagonalem Verfahrensraum: Development of a Continuous Microwave Vacuum Drying Processor with a Hexagonal Cross-Section of the Cavity. *Chemie Ingenieur Technik*, 85 (12) 1946-1950, 2013.
- 19** Solyom, K.; Kraus, S.; Mato, R. B.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Cocero, M. J.: Dielectric properties of grape marc: Effect of temperature, moisture content and sample preparation method, *Journal Of Food Engineering*, 119 (1) 33-39, 2013.
- 18** Serfert, Y.; Schröder, J.; Mescher, A.; Laackmann, J.; Rätzke, K.; Shaikh, M. Q.; Gaukel, V.; Moritz, H.-U.; Schuchmann, H. P.; Walzel, P.; Schwarz, K.; Drusch, S.: Spray drying behaviour and functionality of emulsions with β -lactoglobulin/pectin interfacial complexes. *Food Hydrocolloids*, 31 (2) 438-445, 2013.
- 17** Serfert, Y.; Schröder, J.; Mescher, A.; Laackmann, J.; Shaikh, M. Q.; Rätzke, K.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Walzel, P.; Moritz, H.-U.; Schwarz, K.; Drusch, S.: Characterization of the spray drying behavior of emulsions containing oil droplets with a structured interface. *Journal of Microencapsulation*, 30 (4) 325-335, 2013.
- 16** Schröder, J.; Günther, A.; Wirth, K. E.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Effervescent Atomization of Polyvinylpyrrolidone Solutions: Influence of Liquid Properties and Atomizer Geometry on Liquid Breakup and Spray Characteristics, *Atomization and Sprays*, 23 (1) 1-23, 2013.
- 15* Schlinge, B.; Schröder, J.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Walzel, P.: Vergleich von Methoden zur Pulsationsmessung an innenmischenden Zweistoffdüsen. *Chemie Ingenieur Technik*, 85 (10) 1568-1574, 2013.
- 14** Kraus, S.; Solyom, K.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Drying Kinetics and Expansion of Non-predried Extruded Starch-Based Pellets during Microwave Vacuum Processing. *Journal of Food Process Engineering* (36) 763-773, 2013.
- 13** Akkaya, Z.; Schröder, J.; Tavman, S.; Kumcuoglu, S.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Effects of Spray Drying on Physical Properties, Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Carob Molasses, *International Journal of Food Engineering*, 8 (4) Article 20, 2012.
- 12** Schröder, J.; Kleinhans, A.; Serfert, Y.; Drusch, S.; Schwarz, K.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Viscosity ratio: A key factor for control of oil drop size distribution in effervescent atomization of oil-in-water emulsions. *Journal of Food Engineering*, 111 (2), 265-271, 2012.

- 11* Schröder, J.; Werner, F.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Impact of effervescent atomization on oil drop size distribution of atomized oil-in-water emulsions. *Procedia Food Science*, 1 138-144, 2011.
- 10 Bogovic, J.; Schwinger, A.; Stopic, S.; Schröder, J.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Friedrich, B.: Control of droplet size distribution in ultrasonic spray pyrolysis. *Metall*, 65 (10) 455-459, 2011.
- 9* Kraus, S.; Rother, M.; Steimle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Merk, D.: Entwicklung eines modularen Trocknungsprozessors zur Anwendung kombinierter Trocknungsverfahren. *Chemie Ingenieur Technik*, 83 (6) 888-892, 2011.
- 8** Rother, M.; Steimle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: How to meet the freeze drying standard in combined drying processes: pre and finish drying of carrot dice. *Drying Technology*, 29 (3) 266-277, 2011.
- 7** Schröder, J.; Kraus, S.; Rocha, B. B.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.: Characterization of gelatinized corn starch suspensions and resulting drop size distributions after effervescent atomization. *Journal of Food Engineering*, 105 (4) 656-662, 2011.
- 6* Kaminska, A.; Gaukel, V.: Monitoring the growth of crystals in ice cream. *Zywnosc Nauka Technologia Jakosc*, 1 (62) 57-64, 2009.
- 5* Tavman, S.; Kumcuoglu, S.; Gaukel, V.: Apparent specific heat capacity of chilled and frozen meat products. *International Journal of Food Properties*, 10 (1) 103-112, 2007.
- 4* Gaukel, V.; Spiess, W. E. L.: Einfluss von Antiegefrierproteinen auf die Rekristallisation von Eis in Modellösungen für Eiskrem. *Chemie Ingenieur Technik*, 76 (4) 454-458, 2004.
- 3 Gaukel, V.: Kühlen und Gefrieren von Lebensmitteln. *frischelogsistik*, 1 (4) 25-35, 2003.
- 2 Gaukel, V.; Spieß, W. E. L.: Wenn die Temperatur schwankt: Texturveränderungen beim Lagern von Eiskrem. Süßwaren, 12 14-16, 1997.
- 1** Johannsen, K.; Groß, H. J.; Gaukel, V.; Sontheimer H.; Frimmel, F. H.: Adsorption ausgewählter Sulfonsäuren an Aktivkohle. *Vom Wasser*, 83 169-178, 1994.

Bücher und Buchbeiträge

- 8 Gaukel, V.; Siebert, T.; Erle, U.: Microwave-assisted drying. In: *The Microwave Processing of Foods*. 2nd Edition, Eds.: Regier, M.; Knoerzer, K.; Schubert, H.; Elsevier Woodhead Pub., Amsterdam, ISBN 978-0-08-100528-6, 152-178, 2017,
- 7 Kleinhans, A., Schröder, J., Stähle, P., Gaukel, V., Schuchman, H. P.: Investigation on the Usage of Effervescent Atomization for Spraying and Spray Drying of Rheological Complex Food Liquids and on the Resulting Particle and Product Properties in Process-Spray - Functional Particles Produced in Spray Processes, ed. Fritsching, U. ISBN: 978-3-319-32368-8, p 843-902, 2016.
- 6 3 Chapters in: *Encyclopedia of Membranes (Live Reference ISBN 978-3-642-40872-4)* eds. Drioli, E.; Giorno, L. Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg 2016: Gaukel, V.; Schuchmann, H.P.; Bernewitz, B.: Emulsion Characterization (10.1007/978-3-642-40872-4_1867-3). Gaukel, V.; Bernewitz, R.; Schuchmann, H.P.: Measurement of Emulsions' Drop Size Distribution (10.1007/978-3-642-40872-4_1885-1). ID: 1884 Schuch, A.; Schuchmann, H.P.; Gaukel, V.: Rheology of Emulsions (10.1007/978-3-642-40872-4_1884-1)
- 5 Gaukel, V.: Cooling and Freezing of Foods. Reference Module in Food Sciences. Elsevier, pp. 1–3, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03415-6>
- 4 Leiter, A.; Gaukel, V.: Food Freezing: Crystal Structure and Size. Reference Module in Food Sciences. Elsevier, pp. 1–8, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03109-7>
- 3 Bernewitz, R.; Gaukel, V.: Tropfengrößenmessmethoden in der Emulgiertechnik in *Emulgiertechnik*, Behrs Verlag, Hamburg Editor: Köhler, K.; Schuchmann, H. P., ISBN 978-3-89947-869-3, Seite 55-88, 2012.
- 2 Gaukel, V.; Behnlian, D.: Kühlen und Gefrieren in Lebensmittelverfahrenstechnik, Rohstoff, Prozesse, Produkte, Wiley VCH, Weinheim, ISBN-3-527-31230-7, Edts.: Schuchmann, H. P. and Schuchmann, H., 277-310, 2005.
- 1 3rd Karlsruhe Nutrition Symposium "European Research towards Safer and Better Food" Proceedings Part 1 (p. 339), Part 2 (p. 492), Part 3 (p. 177), Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe 1998, ISSN 0933-5463, Edts.: Gaukel, V., Spieß, W. E. L. 1998

Langbeiträge in Tagungsbänden (Proceedings)

- 24 Kiran-Yildirim, B.; Gaukel, V.: Ice crystal growth in sucrose solutions containing k-carrageenan. In: *BIWIC2019, 26th International Workshop on industrial crystallization*, 26-28 August 2019, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology, Rayong, Thailand, ISBN 978-616-93396-0-1, p. 77-82, 2019

- 23 Wittner, M. O.; Karbstein, H. P.; Gaukel, V.: Spray drying of high viscous food concentrates: Investigations on the applicability of an Air-Core-Liquid-Ring (ACLR) nozzle for liquid atomization. In: Juan Andrés Cárcel, Gabriela Clemente und Antonio Mulet (Hg.): Proceedings of 21st International Drying Symposium. IDS 21st International Drying Symposium. Valencia, 11-14 Sept 2018: Editorial Universitat Politècnica de València, p. 1221–1228. 2018
- 22 Siebert, T.; Gall, V.; Schuchmann, H. P.; Gaukel, V.: Determination of changeover points of serial combination drying processes: A measure to improve quality of dried carrot discs and process efficiency. In: Proceedings of IDS 2016, 7.-10.08.2016 Gifu, Japan. 2016
- 21 Mlkvik, M.; Stähle, P.; Gaukel, V.; Zeremba, M.; Jedelsky, J.; Jicha, M.: Performance of twin-fluid atomizers for atomization of viscous solutions, Proceedings Experimental Fluid Mechanics 2014, Cesky Krumlov, Czech Republic, 21-11-2014. EPJ Web of Conferences, 92 (2015) 02052. DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20159202052>
- 20 Mlkvik, M.; Stähle, P.; Gaukel, V.; Schuchmann, H. P.; Jedelsky, J.: Investigation of near nozzle flow of high viscous liquid in twin-fluid atomizers, Proceedings The 25th international symposium on transport phenomena, Krabi, Thailand, 2014.
- 19 Klaiber, M. J.; Kleinhans, A.; Stähle, P.; Gaukel, V.; Simon, S.: A Real-time Process Analysis System for the Pulsation Detection and Measurement in Spray Processes, Proceedings ILASS - Europe 2014, 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Bremen, Germany, 2014.
- 18 Kraus, S., Schuchmann, H. P., Gaukel, V.: Investigations on the microwave induced drying and expansion of extruded starch-based pellets, Proceedings 18th International Drying Symposium, 2014 Xiamen China, 2014
- 17 Stähle, P., Schuchmann, H. P., Gaukel, V.: Influence of mixing chamber length and liquid viscosity on the effervescent atomization of maltodextrin solutions, Proceeding zur Konferenz ILASS - Europe 2013, 25th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 2013.
- 16 Schröder, J., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Influence of the time-temperature-profile during convective and microwave assisted roasting on physical properties of cocoa, Proceedings Eurodrying'2013, Paris/FR, 2013.
- 15 Kleinhans, A., Stähle, P., Schröder, J., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Impact of oil content on effervescent atomization of oil-in-water emulsions, Proceeding zur Konferenz ILASS - Europe 2013, 25th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 2013
- 14 Kraus, S., Schuchmann, H. P., Gaukel, V.: Influence of pressure and microwave power on the drying-kinetics of extruded starch-based "half products" during microwave vacuum drying, Proceeding zur 18th Konferenz International Drying Symposium, Xiamen, China, 6pages, 11.-15.11.2012.
- 13 Kleinhans, A., Schröder, J., Schuchmann, H. P., Gaukel, V.: Ortsabhängigkeit des Flüssigkeitsaufbruchs bei der „effervescent atomization“ von Polyvinylpyrrolidonlösungen, Proceedings SPRAY 2012 - 10.Workshop über Sprays, Techniken der Fluidzerstäubung und Untersuchung von Sprühvorgängen, 7 pages, Berlin, 21.-22.5.2012.
- 12 Schröder, J., Werner, F., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Impact of effervescent atomization on oil drop size distribution of atomized oil-in-water emulsions, Proceeding zur Konferenz ICEF 11 - International Congress on Engineering and Food, Athen, Vol II 949-950, 2011.
- 11 Schröder, J., Lederer, M.-L., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Effect of Atomizer Geometry and Rheological Properties on Effervescent Atomization of Aqueous Polyvinylpyrrolidone Solutions, Proceeding zur Konferenz ILASS - Europe 2011, 24th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Estoril 2011.
- 10 Rother, M., Steimle, P., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Productivity improvement of carrot freeze drying by combination with microwave vacuum drying, Proceedings: Drying 2010 - Proceedings of the 17th International Drying Symposium, Magdeburg, Vol B, 1116 – 1119, 2010.
- 9 Schröder, J., Schlender, M., Sojka, P. E., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Modeling of drop sizes from effervescent atomization of gelatinized starch suspensions, Proceeding zur Konferenz ILASS - Europe 2010, 23rd Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Brno 2010.
- 8 Rother, M., Gaukel, V., Fehr, H., Schuchmann, H.: A modular drying processor for food applications – Microwave vacuum puffing, Proceedings of the 12th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Ampere, Karlsruhe, 2009
- 7 Rother, M., Gaukel, V., Schuchmann, H. P.: Microwave Roasting – Low loss factor microwave applications, Proceedings of the 12th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Ampere, Karlsruhe, 2009
- 6 Kumcuoglu, S., Tavman, S., Gaukel, V.: Apparent specific heat determination of potato puree at different temperatures. In Proceedings of ICEF9, 7.-11.03.2004, Montpellier, France, 5 pages, 2004
- 5 Gaukel, V.: Kühlen und Gefrieren von Lebensmitteln, Tagungshandbuch zur 2. Frische und Logistik-Tagung am 24.10.2002 in Krefeld, Institut für angewandte Kybernetik, Krefeld Ed.: P.M. Pastors, Seiten 219-245, 2002
- 4 Gaukel, V., Karl, A., Spiess, W. E. L.: Einfluss von Antieisproteinen auf die Rekristallisation von Eis. Tagung "Inter-Eis 2000" in Solingen, 8 Seiten, 13.-15. November 2000

8 Verzeichnis der eigenen Veröffentlichungen

- 3 Gaukel, V., Min, S.G., Spiess, W. E. L.: Einfluss von Temperaturschwankungen und Zusatzstoffen auf die Rekristalisation von Eis in Modellösungen für Eiskrem. Tagung "Inter-Eis 1997" in Solingen, 8 Seiten, 24.-26. November 1997
- 2 Gaukel, V., Spiess, W. E. L.: Recrystallization of ice under oscillating temperature conditions during storage of a model solution, Proceedings Engineering of Food at ICEF 7, Brighton, suppl. 17-20, 1997
- 1 Gaukel, V., Spieß, W.E.L.: Rekristallisation von Eis bei verschiedenen Lagerbedingungen in Modellösungen für Eiskrem, DKV-Tagungsbericht (23. Jahrestagung, Leipzig) 3, 215-227, 1996
