

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische
Lebensmitteltechnologie

**Evaluierung der CPF-Technologie hinsichtlich der
Mikroverkapselung von leichtflüchtigen Substanzen**

Beate Hack

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor - Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K.-H. Engel

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (Zonguldak Univ./ Türkei) H. Parlar

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. Sommer

3. Univ.-Prof. Dr. E. Weidner,

Ruhr-Universität Bochum

Die Dissertation wurde am 21.11.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.04.2008 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2003 bis November 2007 an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München am Lehrstuhl für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie in Zusammenarbeit mit dem Adalbert-Raps-Zentrum für Arznei- und Gewürzpflanzenforschung durchgeführt.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. H. Parlar für die Möglichkeit danken, die Doktorarbeit an seinem Institut durchführen zu können. Sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und des nötigen Freiraums für eigenständiges Forschen waren wichtige Bausteine zum Erfolg der Arbeit.

Für die finanzielle und materielle Förderung der Arbeit bedanke ich mich bei der Adalbert-Raps-Stiftung, Kulmbach.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern und Kollegen des Lehrstuhls sowie des Adalbert-Raps-Forschungszentrums. Das hervorragende Arbeitsklima sowie die fachliche und persönliche Unterstützung ermöglichten mir ein zielorientiertes und effektives Arbeiten.

Namentlich erwähnen möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn Dr. B. Weinreich, Leiter des Adalbert-Raps-Forschungszentrums. Ihm danke ich für das Vertrauen, die Arbeit dort durchführen zu dürfen.

Herrn Dr. F. Otto und Frau Dr. S. Grüner-Richter danke ich für die ausgezeichnete Betreuung über viele Jahre. Sie hatten nicht nur während der Doktorarbeit sondern seit Beginn meiner Tätigkeiten für das Adalbert-Raps-Forschungszentrum – ob als Hilfswissenschaftler oder Diplomand – immer ein offenes Ohr für mich. Sie waren Ansprechpartner bei auftretenden Problemen und in fachlichen Diskussionen zeigten sie mir neue Wege auf. Ausdrücklich danke ich Herrn Dr. F. Otto für die Korrektur dieser Arbeit.

Ich danke außerdem Frau T. Breitner, Frau Y. Hommann, Herrn M. Päs und Frau D. Schossig; ohne Ihre Unterstützung wäre die Vielzahl an Versuchen nicht so reibungslos durchführbar gewesen.

Herrn Dr. H. Kollmannsberger danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Verkostungen im Rahmen seiner Vorlesung.

Anteil am Entstehen der vorliegenden Arbeit hatten weiter Frau I. Maalesch und Herr T. Kreuzer (Mitarbeiter der Firma Raps GmbH & Co. KG), die die Verkostungen in Kulmbach organisiert und durchgeführt haben.

Frau B. Künnecke hat durch Ihre Bachelorarbeit die Entwicklung der Headspace-Methode weiter vorangetrieben.

Meine Kollegen Herr Dr. S. Berner und Herr L. Gabel haben durch ihre Hilfsbereitschaft und durch positive Stimmung entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern Erdmute und Hans-Josef Hack sowie meiner Tante Frau Dr. U. Stemmermann für die persönliche und finanzielle Unterstützung während meines Studiums und der Promotion. Meinem Vater möchte ich weiter für seine geduldige Korrekturarbeit danken. Besonders inniger Dank gilt neben meinen Eltern auch meinen Geschwistern sowie meinen Freunden. Sie gaben mir alle durch Ihr Verständnis und Zuspruch stets die nötige Sicherheit und Rückhalt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Vorwort.....	1
1.2	Problemstellung.....	2
2	Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand	3
2.1	Mikroverkapselung.....	3
2.1.1	Einführung.....	3
2.1.2	Definitionen und Begriffe	4
2.1.3	Ziele der Verkapselung	5
2.1.4	Arten der Mikroverkapselung	5
2.1.5	Freisetzungsmechanismen.....	8
2.1.6	Hüllmaterialien.....	9
2.1.7	Verfahren.....	14
2.1.8	Vergleich der Verfahren.....	20
2.1.9	Filmbildungsmechanismen in der Mikroverkapselung	22
2.2	Stabilitätscharakterisierung von Dispersionen und Emulsionen.....	25
2.2.1	Stabilitätscharakterisierung von dispersen Systemen mit der Turbiscan-Technologie.....	26
2.3	Gaschromatographie	30
2.3.1	Headspace-Gaschromatographie (HSGC).....	30
2.4	Concentrated Powder Form (CPF)-Technologie	32
2.5	Sensorische Beurteilung	33
2.6	Erkenntnisse aus den vorangegangenen Projekten.....	33
2.6.1	Quantifizierung von Aromaverlusten.....	34
3	Materialien und Geräte	39
3.1	Geräte und Apparaturen.....	39
3.2	Verbrauchsmaterialien.....	40
3.3	Chemikalien.....	41
3.4	Additive.....	42
3.5	Trägerstoffe	45
3.6	Wirbelschicht-Produkte	45
4	Methoden	46
4.1	Formulierung der Verkapselungsmatrices und Einarbeitung des Kernmaterials	47
4.1.1	Durchführung der Mischversuche.....	48
4.1.2	Bewertung der Mischungen	49
4.2	Stabilitätsbestimmung mit dem Turbiscan.....	49
4.2.1	Durchführung der Turbiscan-Messung	50
4.2.2	Auswertung der Turbiscan-Messung.....	50
4.3	Aushärte- und Wiegetest	51

4.3.1	Durchführung des Aushärte- und Wiegetests.....	51
4.3.2	Auswertung des Aushärte- und Wiegetests.....	51
4.4	Sprühversuche.....	52
4.4.1	Durchführung der Sprühversuche	53
4.4.2	Bewertung der Qualität der CPF-Pulver	54
4.4.3	Auswertung der Sprühversuche und der Qualität der CPF-Pulver.....	55
4.5	Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der Perforatoranalyse.....	55
4.5.1	Herstellung des internen Standards	55
4.5.2	Probenaufbereitung der Modellaromalösung in Triacetin oder Propandiol	55
4.5.3	Probenaufbereitung des Modellaromas in Triacetin oder Propandiol auf Trägerstoffen	55
4.5.4	Probenaufbereitung des Modellaromas in Neutralöl.....	56
4.5.5	Probenaufbereitung des Modellaromas in Neutralöl auf Trägerstoffen	57
4.5.6	GC-Messung.....	57
4.5.7	Auswertung der GC Analyse.....	58
4.6	Bestimmung der Aromakomponenten des Modellaromas mit der qualitativen HSGC-Methode.....	59
4.6.1	Probenaufbereitung	59
4.6.2	HSGC-Messung	59
4.6.3	Auswertung der qualitativen HSGC Analyse.....	60
4.7	Bestimmung des Aroma- und Alkoholgehaltes der Pulver mit der quantitativen HSGC-Methode.....	60
4.7.1	Herstellung des internen Standards:	61
4.7.2	Probenaufbereitung	61
4.7.3	HSGC-Messung	61
4.7.4	Auswertung der quantitativen HSGC-Analyse	62
4.8	Stressen der CPF-Mikrokapseln.....	63
4.8.1	Durchführung des Stresstest Stufe I: ‚Indikator für die Lagerstabilität‘	63
4.8.2	Durchführung des Stresstest Stufe II: ‚Licht-Test‘	63
4.8.3	Durchführung des Stresstest Stufe III: ‚Lagertests‘	63
4.8.4	Analyse der gestressten Pulver.....	63
4.8.5	Auswertung der Stresstests.....	63
4.9	Sensorische Prüfung der CPF-Mikrokapseln.....	64
4.9.1	Rangordnungstest	64
4.9.2	Stresstests	64
4.9.3	Olfaktorischer Beliebtheitstest	65
4.9.4	Beliebtheitstest mit Referenzprobe	65
4.10	Statistik	67
5	Ergebnisse	68
5.1	Vorauswahl an geeigneten Kapselmatrices	70

5.2 Formulierung sowie Bestimmung der Homogenität und Stabilität von Kapselmatrices	72
5.2.1 Ansatz ohne Wasser	73
5.2.2 Ansatz mit Wasser.....	77
5.3 Aushärte- und Wiegetest	79
5.3.1 Aushärte- und Wiegetest mit Fibregum Lösung Nr. 2	79
5.3.2 Wiegetest mit Hi-Cap 100.....	82
5.3.3 Wiegetest mit Marcoat 125	83
5.3.4 Wiegetest mit Methocel E 15 FG.....	84
5.3.5 Übersicht der Aushärte- und Wiegetests	84
5.3.6 Überprüfung des Wiegetests mit gaschromatografischen Methoden.....	86
5.4 Sprühversuche mit dem CPF-Verfahren	87
5.5 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der Perforatoranalyse.....	90
5.5.1 Bestimmung der Wiederfindung der Aromakonzentrationen auf dem Pulver	91
5.5.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Perforatoranalysen.....	96
5.6 Bestimmung des Aroma- und Alkoholgehaltes der Pulver mit der HSGC-Methode	99
5.6.1 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der quantitativen HSGC-Methode und der Perforatoranalyse.....	99
5.6.2 Bestimmung der Abdampfverluste bei CPF-Mikrokapseln mit der quantitativen HSGC-Methode und der Perforatoranalyse	100
5.6.3 Bestimmung der Abdampfverluste von Ethanol aus dem Hüllmaterial mit der quantitativen Headspace-Methode	101
5.7 Sensorische Prüfung der CPF-Mikrokapseln.....	102
5.7.1 Sensorische Untersuchung von Orangenöl-Pulvern mit einem geschulten Panel.....	103
5.7.2 Sensorische Untersuchung von Orangenöl-Pulvern mit einem ungeschulten Panel....	108
6 Diskussion und Ausblick	112
6.1 Vergleich der eingesetzten Kapselmaterialien.....	113
6.1.1 Vorauswahl der Hüllmaterialien	113
6.1.2 Evaluierung der Hüllmaterialien mit dem Auswahlkonzept zur Charakterisierung von Additiven.....	114
6.1.3 Abdampfverluste bei den wasserhaltigen Formulierungen	121
6.1.4 Einflüsse auf das Retentionspotential der Hüllmaterialien	122
6.2 Bewertung des Auswahlkonzeptes für Additive.....	126
6.2.1 Formulierung der Verkapselungsmatrices.....	126
6.2.2 Stabilitätsbestimmung mit dem Turbiscan.....	127
6.2.3 Aushärte- und Wiegetest	128
6.2.4 Sprühversuche mit dem CPF-Verfahren	129
6.2.5 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der Perforatoranalyse.....	130
6.2.6 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der HSGC-Analyse.....	131
6.2.7 Stressen der CPF-Mikrokapseln.....	132
6.2.8 Sensorische Prüfung der CPF-Mikrokapseln	133

6.2.9	Beurteilung der Qualität des Auswahlkonzeptes.....	134
6.3	Eignung der CPF-Technologie als Mikroverkapselungstechnik	136
6.3.1	Möglichkeiten und Grenzen der CPF-Technologie.....	136
6.3.2	Die CPF-Technologie im Vergleich mit anderen Verfahren.....	140
6.3.3	Ausblick	142
7	Zusammenfassung.....	144
8	Literaturverzeichnis	146
8.1.1	Literatur Mikroverkapselung.....	146
8.1.2	Literatur Stabilitätscharakterisierung von Dispersionen und Emulsionen	149
8.1.3	Literatur gaschromatographische Analytik	150
8.1.4	Literatur Concentrated Powder Form (CPF)-Technologie.....	151
8.1.5	Literatur sensorische Beurteilung.....	151
8.1.6	Literatur vorangegangene Projekte	151
8.1.7	Literatur Diskussion	152
9	Anhang.....	153
9.1	Homogenitätstests.....	153
9.1.1	Homogenitätstests (HT) ohne Wasser	153
9.1.2	Homogenitätstests mit Wasser.....	166
9.2	Sprühversuche.....	172
9.2.1	Sprühversuchsprotokolle.....	172
9.2.2	Tabelle der durchgeführten Sprühversuche.....	175
9.3	Sensorische Beurteilung	179

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mögliche Arten von Mikrokapselformen	7
Abbildung 2: Aufrahmen und der Sedimentation [65].....	25
Abbildung 3: Aggregation und Koaleszenz [65].....	26
Abbildung 4: Messprinzip des Turbiscans [65].....	27
Abbildung 5: Typischer Verlauf beim Aufrahmen [65].....	28
Abbildung 6: Typischer Verlauf beim Aufrahmen für konzentrierte Emulsionen [65].....	28
Abbildung 7: Typischer Verlauf bei der Sedimentation [65].....	29
Abbildung 8: Typischer Verlauf der Aggregation und Koaleszenz [65].....	29
Abbildung 10: Fließschema einer CPF-Sprühanlage	32
Abbildung 11: Wiederfindung der Aromakomponenten formuliert in drei verschiedenen Lösungsmitteln nach der Pulverisierung mittels des CPF-Verfahrens [98]	36
Abbildung 12: Aromaprofilverzerrung am Beispiel eines Modellaromas [99].....	38
Abbildung 13: Konzept zur Charakterisierung und Auswahl von Additiven	46
Abbildung 14: Beispiel-Diagramm Aushärte- und Wiegetest.....	52
Abbildung 15: Belastungstest zum Flüssigkeitsaustritt.....	54
Abbildung 16: Verkostungsbogen Beliebtheitstest mit Referenzprobe	66
Abbildung 17: Selektionsprozess des Auswahlkonzeptes zur Charakterisierung von Additiven	69
Abbildung 18: Turbiscanmessung von HT1019 (90% Triacetin + 10% Kolophonium)	74
Abbildung 19: Turbiscanmessung von HT1021 (90% Neutralöl + 10% Kolophonium).....	74
Abbildung 20: Dokumentation der Formulierung einer Additivlösung aus Fibregum und Wasser	77
Abbildung 21: Verlust an flüchtigen Substanzen – Fibregum Lösung Nr. 2, 1 Woche.....	80
Abbildung 22: Verlust an flüchtigen Substanzen – Fibregum Lösung Nr. 2, 5 Wochen.....	80
Abbildung 23: Dokumentation der Aushärtung der Fibregum-Lösung. Nr. 2	81
Abbildung 24: Verlust an flüchtigen Substanzen – Hi-Cap 100, 1 Woche.....	82
Abbildung 25: Verlust an flüchtigen Substanzen – Marcoat 125, 5 Wochen	83
Abbildung 26: Verlust an flüchtigen Substanzen – Methocel, 1 Woche.....	84
Abbildung 27: Foto des Pulvers mit der Sprühhaltung Nr. 47	89
Abbildung 28: Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers ermittelt mit der Perforatoranalyse	91
Abbildung 29: Relative Wiederfindung der Aromengehalte auf dem Wirbelschicht- Produkt Nr. 1, Stresstest Stufe I [100].....	92
Abbildung 30: Relative Wiederfindung der Aromengehalte eines unverkapselten Modellaromas auf Kochsalz, Stresstest Stufe I [101]	93
Abbildung 31: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers, Stresstest Stufe I	93
Abbildung 32: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers, Licht-Test nach 4 Tagen	94
Abbildung 33: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers, Licht-Test nach 12 Tagen.....	95
Abbildung 34: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers – Lagertest nach 4 Wochen	96
Abbildung 35: Vergleich der HSGC-Analyse (HSGC) mit der Perforatoranalyse (PB), Bestimmung des Gehaltes der Aromakomponenten	100
Abbildung 36: Vergleich der quantitativen Headspace-Analyse (HSGC) mit der Perforatoranalyse (PB), Bestimmung des Limonengehaltes nach der Lagerung bei Raumtemperatur	101

Abbildung 37: Bestimmung des Ethanolgehaltes mit quantitativen HSGC-Methode bei einem Aushärte- und Wiegetest unter Berücksichtigung des Gewichtverlustes	102
Abbildung 38: CPF-Emulsion hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen – Licht-Test	104
Abbildung 39: Olfaktorische Beurteilung: Beliebtheitsprüfung mit Benotung der Qualität, Frische und Intensität	109
Abbildung 40: Rangfolge der Proben	110
Abbildung 41: Verkostung: Beliebtheitstest mit der Probe CPF als Referenz.....	111
Abbildung 42: Abdampfverluste eines CPF-Pulvers mit dem Wiegetest, Perforatoranalyse und quantitativen HSGC-Methode.....	121
Abbildung 43: Abdampfverluste eines CPF-Pulvers festgestellt mit dem Wiegetest, der Perforatoranalyse und der quantitativen HSGC-Methode.....	122
Abbildung 44: Modell eines Matrixpartikels, das mit der CPF-Technologie hergestellt wird.....	136
Abbildung 45: Modellrechnung für die Beladung des CPF-Pulvers mit Aroma	139
Abbildung 46: Sprühversuchnr. 43.....	172
Abbildung 47: Sprühversuchnr. 46.....	173
Abbildung 48: Sprühversuchnr. 47.....	174

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auswahl an Publikationen über das Thema Mikroverkapselung	4
Tabelle 2: Hüllmaterialien für die Mikroverkapselung	10
Tabelle 3: Vergleich der Verfahren	21
Tabelle 4: Parameter der verschiedenen HSGC-Methoden.....	31
Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften der sieben Aromakomponenten	35
Tabelle 6: Polaritäten der Modellaromakomponenten und der Lösungsmittel	37
Tabelle 7: Modellkerne.....	48
Tabelle 8: Parameter für das Versprühen von Aromen	53
Tabelle 9: Daten zur GC-Methode – Perforatoranalyse.....	57
Tabelle 10: Methodenfaktoren (<i>Mf</i>) der Aromakomponenten mit den jeweiligen internen Standards (IS1 und IS2) und den dazugehörigen Retentionszeiten (<i>Tr</i>)	58
Tabelle 11: Parameter des HS-Autosampler-Programms – qualitative HSGC-Methode	59
Tabelle 12: Daten zum Gaschromatographen – qualitative HSGC-Methode	60
Tabelle 13: Parameter des HS-Autosampler-Programms – quantitative HSGC-Methode.....	61
Tabelle 14: Daten zum Gaschromatographen – quantitative HSGC-Methode	62
Tabelle 15: Die Methodenfaktoren (<i>Mf</i>) der Modellsubstanzen und des Standards sowie die dazugehörigen Retentionszeiten (<i>Tr</i>), Bereichsgrenzen und Spliteinstellungen	62
Tabelle 16: Vorauswahl der Kapselmatrices	70
Tabelle 17: Homogenitätstests HT1019 bis HT1023	73
Tabelle 18: Ergebnisse der Homogenitätstest mit Kolphonium.....	75
Tabelle 19: Liste der Additive, die mit einem der drei Lösungsmitteln (Neutralöl, Triacetin, Propandiol) eine homogene Mischung ergaben	75
Tabelle 20: Liste der Additive, die mit keinem der drei Lösungsmitteln (Neutralöl, Triacetin, Propandiol) eine homogene Mischung ergaben	76
Tabelle 21: Mischvorgänge sowie die Homogenität der Formulierungen mit Fibregum Lösung Nr. 2	77
Tabelle 22: Liste der Additive, die mit Wasser eine homogene Mischung ergaben	78
Tabelle 23: Verwendete Kern- und Hüllmaterialien beim Aushärte- und Wiegetests	84
Tabelle 24: Vergleich der ermittelten Anteile an leichtflüchtigen Substanzen mit dem Wiegetest und mit der Perforatoranalyse.....	86
Tabelle 25: Vergleich der ermittelten Anteile an leichtflüchtigen Substanzen mit dem Wiegetest und der analysierten Ethanolgehalte mit der Headspace-Analyse.....	87
Tabelle 26: Sprühversuche mit Hi-Cap 100-Lösungen	88
Tabelle 27: Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Perforatoranalysen.....	97
Tabelle 28: Ergebnisse des Stresstests Stufe II – Licht-Test.....	98
Tabelle 29: Ergebnisse des Stresstests Stufe III – Lagertest	98
Tabelle 30: Orangenöl-Pulver für die sensorische Untersuchung mit einem geschulten Panel	103
Tabelle 31: Testreihen Licht-Test	104
Tabelle 32: Benotung und Bevorzugung bei CPF-Emulsion hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen	105
Tabelle 33: Ergebnisse des Licht-Testreihe.....	105
Tabelle 34: Testreihen Lagertest	107
Tabelle 35: Orangenöl-Pulver für die sensorische Untersuchung mit einem ungeschulten Verkostungspanel	108
Tabelle 36: Probenansatz für die Verkostung an der TU-München.....	109
Tabelle 37: Zusammenfassung der Testergebnisse der Formulierungen ohne Wasser.....	115
Tabelle 38: Zusammenfassung der Testergebnisse der Formulierungen mit Wasser	119

Tabelle 39: Physikalische und chemische Eigenschaften von Wasser und den Modellsubstanzen	124
Tabelle 40: Vergleich der Mikroverkapselungsverfahren	141

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

bzw.	beziehungsweise
CAS-RN	Klassifizierungssystem für Chemikalien (engl.: <i>Chemical Abstracts Service Registry Number</i>)
CO ₂	Kohlendioxid
CPF	Engl.: <i>Concentrated Powder Form</i>
d. h.	das heißt
engl.	englisch
et al.	und andere (lateinisch: <i>et alii</i>);
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatografie
GPC	Gel-Permeations-Chromatografie
H ₂ O	Wasser
Hrsg.	Herausgeber
HS	(engl.: <i>Head Space</i>)
HSGC	Headspace-Gaschromatografie
IS	internen Standards
MAN	Modellaroma in Neutralöl
MAP	Modellaroma in Propandiol
MAT	Modellaroma in Triacetin
o. ä.	oder ähnlich(es)
o. J.	ohne Jahr (bei Literaturangaben)
o. O.	ohne Ort (bei Literaturangaben)
s.	siehe
SPME	Festphasenmikroextraktion (engl.: <i>Solid Phase Microextraction</i>)
u. A.	unter Anderem
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

A	Peakfläche
B	Beladung
C	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
F	freie Flüssigkeit
ID	Innendurchmesser
J	Diffusionsstrom

L	Länge
K_{OW}	1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
m	Masse
M _f	Methodenfaktor
M _R	Relative Molmasse
P	Partialdruck
S	Löslichkeitskoeffizient
Tr	Retentionszeit
V	Volumen
w	Konzentration der Komponente
W	Wiederfindung
X	Strecke

1 Einleitung

1.1 Vorwort

Die Lebensmittelindustrie stellt immer höhere Ansprüche an Lebensmittelzusätze. Sie sollen sowohl leicht zu verarbeiten als auch vielfältig einsetzbar sein und nicht zuletzt eine hervorragende Qualität haben. Die Mikroverkapselung bietet eine Möglichkeit, diese Zutaten für individuelle Ansprüche zu modifizieren. Die Nachfrage nach verkapselten Lebensmittelzusätzen ist sehr groß, dabei kann es sich um verkapselte Hefen, maskiertes Fischöl, geschützte Vitamine oder beständige Aromen handeln.

Viele Lebensmittelzusätze stellen einen hohen Kostenfaktor in der Lebensmittelproduktion dar. Dazu gehören auch die Aromen. Sie spielen eine besondere Rolle, weil sie stark den Lebensmittelcharakter prägen und somit wichtig für die Zufriedenheit der Konsumenten sind.

Die meisten Aromen, die in der Lebensmittelindustrie genutzt werden, haben bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand und sind ölige, lipophile Materialien, die schwer zu verarbeiten sind. Zur besseren Handhabung dieser Aromen ist die Verarbeitung zu Pulvern eine gängige Lösung.

Weiter ist von Bedeutung, dass die meisten Aromakomponenten sensibel auf Luft, Licht, Strahlung und Wärme reagieren. Aufgrund der Komplexität der Aromen ist bei ihrer Verarbeitung unerlässlich, dass das Aromaprofil erhalten bleibt. Die Sensibilität einiger Aromakomponenten führt zu Problemen während der Produktion und Lagerung. Durch eine Verkapselung kann das Aroma sowohl vor Interaktionen mit dem Lebensmittel, Licht und/oder Oxidation geschützt als auch während der Lagerung besser zurückgehalten werden. Es kann also die Reaktivität und die Flüchtigkeit reduziert werden [1]. Des Weiteren ist es durch die Mikroverkapselung von Aromen möglich, die Freisetzung der Aromen über verschiedene Mechanismen wie Temperatur-, Druck- oder pH-Wert-Änderung zu steuern.

Die Mikroverkapselung wird in vielen unterschiedlichen Branchen wie der Pharmazie, Agrarindustrie, Biotechnologie, chemischen Industrie, Kosmetik, Elektrotechnik, Graphik- und Drucktechnologie eingesetzt. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Mikroverkapselung in der Pharmazie und Agrochemie mit Anwendungen wie z. B. der gezielten Freisetzung von Medikamenten und der Verkapselung von Düngemitteln etabliert. In der Lebensmittelindustrie zeichnet sich ein starker Anstieg der Nutzung und Forschung seit 1985 ab. Viele Projekte befinden sich noch im Entwicklungsstadium, da insbesondere in der Lebensmittelbranche die Gesundheit des Konsumenten an erster Stelle steht und die zusätzlich entstehenden Kosten im Rahmen gehalten werden müssen. Die dreimal höhere Anzahl von Patenten gegenüber Fachartikeln lässt auf eine erhöhte Aktivität der industriellen Forschungs- und Entwicklungsabteilungen in der Lebensmittelindustrie gegenüber der akademischen Forschung schließen [2]. Aufgrund der hohen Entwicklungskosten und der Wettbewerbsvorteile sind in dieser Branche erfolgreiche Mikroverkapselungen gut gehütete Betriebsgeheimnisse [3].

Bei der Entwicklung neuer Mikroverkapselungstechnologien im Labormaßstab müssen industriellen Grenzen und Anforderungen beachtet werden, um auf dem Markt eine Chance zu haben [3]. Denn nur mit einem geeigneten Modell ist ein erfolgreicher Scale-up möglich.

1.2 Problemstellung

Aufgabe dieser Arbeit war die Untersuchung der Verkapselung von leichtflüchtigen Stoffen – insbesondere von Aromen – mit Hilfe der Concentrated Powder Form (CPF)-Technologie.

Das CPF-Verfahren ist ein Hochdrucksprühverfahren, mit dem es möglich ist, Flüssigkeiten sehr schonend und homogen auf Pulver aufzubringen. Bedingt durch die niedrigen Prozess-temperatur ermöglicht die Technologie eine fast verlustfreie Pulverisierung von Aromen.

In einem vorangegangenen Projekt stellte sich heraus, dass mit der CPF-Technologie sensorisch bessere Produkte hergestellt werden können als mit dem Sprühtrocknungsverfahren. In einer Verkostungsreihe wurden die mit der CPF-Technologie hergestellten Produkte frischer bewertet als die mittels Sprühtrocknung hergestellten. Jedoch wiesen die CPF-Produkte gegenüber den Sprühtrocknungsprodukten eine schlechtere Lagerfähigkeit und höhere Lichtempfindlichkeit auf. Die schlechtere Retention der flüchtigen Stoffe auf den Trägerstoffen ist auf die vergrößerte Oberfläche zurückzuführen. Die leichtflüchtigen Substanzen dampfen bei offener Lagerung sehr schnell ab und die Angriffsfläche für Substanzen aus der Umgebung wie z. B. Sauerstoff wird erhöht. Die CPF-Produkte wurden im Gegensatz zu den Sprühtrocknungsprodukten ohne schützendes Kapselmaterial hergestellt.

Um die Stabilität der CPF-Pulver bei offener Lagerung zu erhöhen, sollten Additive gesucht und getestet werden, die eine Retention bzw. Verkapselung dieser leichtflüchtigen Substanzen ermöglichen. Dazu war zuerst eine Vorauswahl aus verschiedenen Stoffklassen wie Stärken, Maltodextrinen und Gummen mittels Literaturrecherche und Produktspezifikationen von Zulieferfirmen zu treffen. Um die ausgewählten Hüllmaterialien zur Eignung für die Verkapselung mit der CPF-Technologie zu evaluieren, war ein Auswahlkonzept zur Charakterisierung von Additiven zu erstellen. Das Konzept sollte eine schnelle, objektive und effektive Bewertung der ausgewählten Kapselmaterialien ermöglichen.

Neben dem Ziel der Arbeit, der Evaluierung der CPF-Technologie hinsichtlich der Verkapselung von leichtflüchtigen Substanzen, war darüber hinaus ein Vergleich mit etablierten Pulverisierungsverfahren zu ziehen.

2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Erörterung des Stands der Forschung in dem Bereich Mikroverkapselung. Außerdem werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden sowie Erkenntnisse erläutert, die in vorangegangenen Projekten gewonnen wurden.

2.1 Mikroverkapselung

Der Fokus des Abschnittes „Mikroverkapselung“ liegt auf der Verkapselung von leichtflüchtigen Substanzen im Bereich Lebensmittel. Es werden in einer kurzen Einführung die Historie und die Ziele der Mikroverkapselung aufgeführt. Dann folgt eine Übersicht der verwendeten Definitionen und Begriffe. In den nächsten Abschnitten werden die verschiedenen Arten der Mikrokapseln sowie Freisetzungsmechanismen, Hüllmaterialien und Verfahren der Mikroverkapselung erläutert. Darauf folgen abschließend der Vergleich der bestehenden Verfahren und eine Übersicht der Filmbildungsmechanismen.

2.1.1 Einführung

Die ersten Versuche zur Mikroverkapselung gab es in den 30er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts und zwei Jahrzehnte später kam die erste kommerzielle Anwendung, das kohlefreie Durchschlagpapier, auf den Markt [4] [5]. Neben dem Einsatz von Mikrokapseln in der Graphik- und Drucktechnologie folgten Anwendungen in der Medizin, Pharmazie, Agrarindustrie, Biotechnologie, chemischen Industrie, Kosmetik, Elektrotechnik, Photographie, Textilindustrie und Müllentsorgung. Mit Anwendungen wie die gezielte Freisetzung von Arzneimitteln und die Verkapselung von Pestiziden hat sich die Mikroverkapselung in der Pharmazie und Agrochemie in den letzten Jahrzehnten etabliert. In der Lebensmittelindustrie ist ein starker Anstieg der Nutzung und Forschung seit 1985 zu erkennen [5]. Jedoch befindet sich hier der überwiegende Teil der Anwendungen der Mikroverkapselung in den verschiedenen Bereichen noch in der Entwicklung [5].

Das gestiegene Interesse an der Mikroverkapselung lässt sich an der wachsenden Zahl an Publikationen und Patenten ablesen. Aufgrund der dreimal höheren Anzahl von Patenten gegenüber den Fachartikeln kann auf eine erhöhte Aktivität der industriellen Forschungs- und Entwicklungsabteilungen gegenüber der akademischen Forschung geschlossen werden [2]. Aus den Patentrecherchen lässt sich ebenfalls ablesen, dass Japan in der Forschung führend ist, gefolgt von der USA und Deutschland bzw. Europa. Die wichtigsten Anwendungsgebiete der Mikroverkapselung sind immer noch die Druckindustrie sowie die Medizin. Wobei die Anzahl der Patente in der Druckindustrie seit den 90ern zurückgeht und in der Medizin dagegen weiter stark ansteigt [5].

Im Gegensatz zu Branchen wie Pharmazie oder Kosmetikindustrie wird die Entwicklung in der Lebensmittelindustrie von einem niedrigen Preisniveau der Endprodukte sowie durch die Vorgaben des Lebensmittelrechts geprägt [6]. Dies bedeutet vor allem Einschränkungen bei der Auswahl von Hüllmaterialien.

Eine Vielzahl mehr oder weniger ausführlicher Übersichtsartikel (reviews) sowie Fachbücher fassen die Entwicklungen der letzten Jahrzehnte auf den Gebieten der Technologien, Materialien und Anwendungsbereiche zusammen. In der Tabelle 1 ist eine Auswahl an Publikationen – geordnet nach Erscheinungsjahr – zusammengestellt.

Tabelle 1: Auswahl an Publikationen über das Thema Mikroverkapselung

Autor		Jahr	Schwerpunkte, Bemerkungen
DZIEZAK	[4]	1988	Lebensmittel, Verfahren, meist zitierter Artikel
SHAHIDI	[1]	1993	Lebensmittel, ausführliche Beschreibung der Freisetzungsmechanismen, Materialien und Verfahren
RISCH, S.J.; REINECCIUS; G.A. (Hrsg.)	[7]	1995	Lebensmittel, Monographie, Verfahren, Materialien und Freisetzungsmechanismen
POTHAKAMURY	[8]	1995	Lebensmittel, kontrollierte Freisetzung (Mechanismen und Kinetik)
GIBBS	[9]	1999	Lebensmittel, Verfahren und Freisetzungsmechanismen
AUGUSTIN	[10]	2001	Lebensmittel, knappe Übersicht, Trends
UHLEMANN	[11]	2002	Aromen, Übersicht über Verkapselungstechnologien
ARSHADY & BOH (Hrsg.)	[12]	2003	Alle Bereiche, Buchreihe, umfangreiche Patentrecherche
GOUIN	[13]	2004	Lebensmittel, Wirtschaftlichkeit, Trends
FINCH	[14]	2005	Alle Bereiche, knappe Übersicht: Materialien, Verfahren, Anwendungsbereiche
MADENE	[3]	2006	Aromen, Übersicht: Materialien, Verfahren, kontrollierte Freisetzung

2.1.2 Definitionen und Begriffe

In der Literatur werden in dem Bereich Mikroverkapselung verschiedene Ausdrücke für gleiche oder ähnliche Begriffe verwendet. In diesem Abschnitt wird eine Übersicht über die Definitionen und Begriffe gegeben.

Mit dem Begriff **Additiv** werden Emulgatoren und Verdicker bezeichnet, die als verkapselnder Wirkstoff eingesetzt werden.

Die eingeschlossene Substanz wird synonym als **aktive Komponente**, Kernmaterial (*core material*), Füllung, interne Phase oder Beladung (*payload*) bezeichnet.

Das **Beschichtungsmaterial** (*coating material*) wird auch als Kapsel, Wandmaterial (*wall, barrier material*), Überzug(-smaterial), Matrix, Verkapsler (*encapsulant*), externe Phase, Membran, Träger (*carrier*) oder Hülle (*shell*) beschrieben.

Die **kontrollierte Freisetzung** (*controlled release*) wird definiert als eine Methode zur Bereitstellung von Stoffen an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit in einer bestimmten Menge.

Die Mischung aus Kern- und Hüllmaterial wird als **Rezeptur, Mixtur, Sprühemulsion oder Sprühhlösung** bezeichnet.

Unter **Ummantelung** (*coating*) versteht man das Überziehen von meist flüssigen, aber auch festen oder gasförmigen Materialien bzw. Mixturen mit einem Beschichtungsstoff.

Die **Verkapselung** ist eine Technologie, die feste, flüssige und gasförmige Materialien in ein sekundäres Material einarbeitet.

2.1.3 Ziele der Verkapselung

Die Mikroverkapselung bietet die Möglichkeit, Substanzen zu modifizieren, so dass sie für individuelle Probleme in verschiedensten Bereichen Lösungen bieten können. Durch die Verkapselung von Stoffen können u. A. folgende Nutzen erreicht werden:

- Schutz des Kernmaterials vor Umwelteinflüssen (z. B. Oxidation, Licht, Wasser)
- Schutz der Umgebung vor dem Kernmaterial (z. B. vor reaktiven und inkompatiblen Komponenten)
- Mischung von unmischbaren Materialien (wasserunlösliche mit wasserlöslichen)
- Umwandlung von Flüssigkeiten oder klebrigen Feststoffen in frei fließende Pulver
- verbessertes Mischverhalten durch Änderung der Partikelgröße und -form
- Maskieren von Geruch oder Geschmack
- Trennung von reaktiven Materialien wie z. B. Säuren oder Basen
- Kreation neuer Produkteigenschaften
- kontrollierte Freisetzung (Zeit, Ort, Rate)

Speziell in der Lebensmittelindustrie können Lebensmittelzusätze durch eine Verkapselung leichter zu verarbeiten als auch vielfältig einsetzbarer sein. Durch Mikroverkapselung von Zusätzen werden diese vor Temperatur, Feuchtigkeit, Mikroorganismen oder anderen schädigenden Einflüssen und Komponenten geschützt [8]. Weiterhin können reaktive und inkompatible Materialien isoliert werden [4], so dass Fehlgerüche durch Zutaten – wie z. B. Vitaminen oder Mineralien – während der Produktion, des Kochvorganges und/oder der Lagerung vermieden werden [4].

Außerdem können Inhaltsstoffe mit komplexen Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit und pH-Stabilität hergestellt werden, so dass sie eine breitere Anwendung finden. Daneben können Inhaltsstoffe über eine bestimmte Zeit in kontrollierten Raten im Prozess freigesetzt werden [4]. Durch die Verkapselung von Zutaten kann ihre Effektivität und Qualität gesteigert sowie die Dosierung optimaler gesteuert werden [13]. Denn natürliche Zutaten oft nicht so intensiv wie künstliche und sehr empfindlich gegenüber den oben genannten Faktoren [1]. Sie können durch kontrollierte Freisetzung gezielter und effektiver eingesetzt werden. Bei chemischen Zusätzen kommt es oft zu einer geringen Aufnahmerate beim Konsumenten, so dass eine hohe Dosierung dieser Stoffe nötig ist [8]. Auch hier kann ein gezielter Einsatz von Mikroverkapselung die Effektivität erhöhen.

2.1.4 Arten der Mikroverkapselung

Da es inzwischen sehr unterschiedliche Verfahren zur Verkapselung von Materialien gibt, existieren auch eine Vielzahl von verschiedenen Kapseln. Zum besseren Verständnis werden die Arten der Mikrokapseln in Untergruppen unterteilt.

In einigen Publikationen wird angeführt, dass „echte“ Mikrokapseln nur durch das Verfahren der Koazervation entstehen. Überwiegend werden jedoch verwandte Begriffsbestimmungen

verwendet. Die folgenden Ausführungen zur Unterteilung von Kapseln beruhen auf den Arbeiten von ARSHADY [15]

- *Mikropartikel:*
 - 5 nm bis 2 mm oder größer
- *Nanopartikel*
 - kleiner 1 μm
- *Mikrokugeln:*
 - Diese Partikel schließen **keinen** aktiven Wirkstoff ein
 - ihre Funktion basiert auf ihrer Morphologie (porös), Oberflächengruppen oder anderen Eigenschaften der Substanz
 - 5 nm bis 2 mm
 - mechanisch robust, porös oder gelartig
 - (bio)chemisch stabil oder abbaubar
- *Mikrokapseln*
 - aktive Inhaltstoffe in einer Matrix verteilt oder ein definierter Kern innerhalb einer Hülle
 - Funktion beruht auf der Freisetzung, der Aktivität oder der Funktion des verkapselten Materials
 - Freisetzung bei Bedarf
 - 5 nm bis 2 mm

Das bedeutet, dass Mikrokugeln, die mit andere aktiven Materialien getränkt werden, nach diesem Schritt Mikrokapseln sind.

Die Mikro kapseln können, wie in der Abbildung 1 deutlich wird, in viele weitere Formen unterteilt werden. Grundlegend erfolgt eine Unterteilung in Matrix- und Reservoirkapseln.

In den *Matrixkapseln* (1) ist die aktive Komponente mehr oder weniger regelmäßig über die ganze Matrix verteilt. Dagegen liegt in der *Reservoirkapsel* (2) ein Kern mit der aktiven Komponente vor.

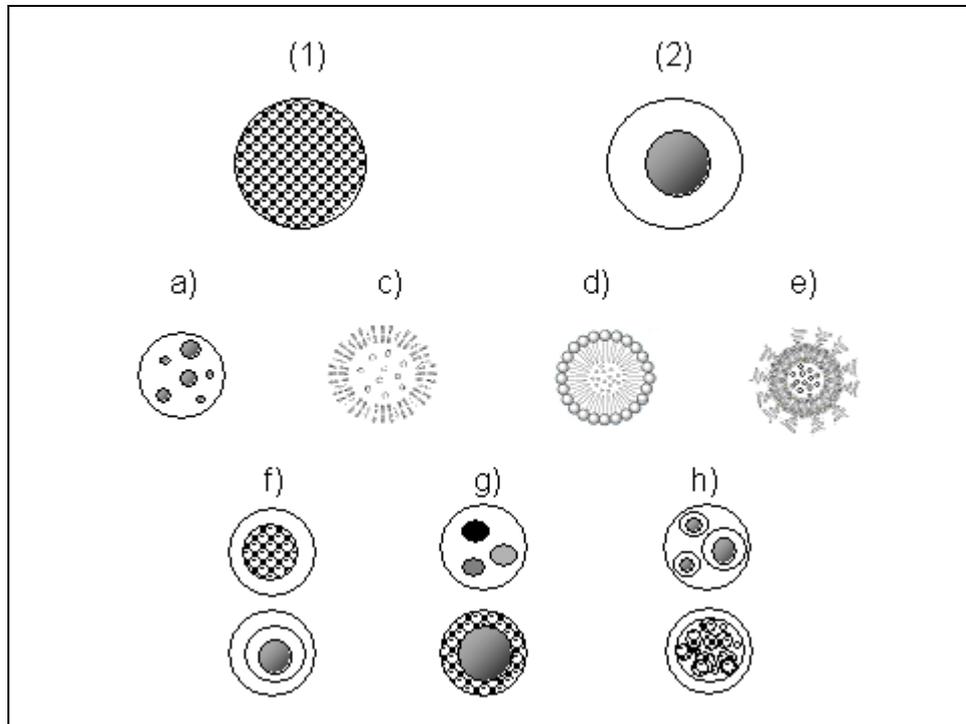


Abbildung 1: Mögliche Arten von Mikro kapseln

Weitere Formen der Mikro kapseln:

- a) *Polynukleare Mikro kapseln* besitzen zwei oder mehrere Kerne
- b) *Intermediäre Mikro kapseln* haben eine Morphologie zwischen idealer Matrix (1) und polynuklearen Mikro kapseln (nicht dargestellt)
- c) *Liposome/Phospholipidvesikel* (30 – 300 nm) bestehen aus einer oder mehreren geschlossenen Phospholipid–Doppelschicht(en)
- d) *Mizellen* (5 – 100 nm) besitzen eine einschichtige Anordnung von kleinen molekularen, oberflächenaktiven Stoffen
- e) *Polymerische Mizellen* (20 – 200 nm) heißen die Aggregate oder Kompositionen aus makromolekularen oberflächenaktiven Stoffen

Außerdem gibt es komplexe Kompositionen aus diesen Formen:

- f) *Mehrschichtige Mikro kapseln* bestehen aus zwei oder mehreren verschiedenen Polymerwänden oder eine Polymermatrix mit einer oder mehr Wänden
- g) *Mehrkernige Mikro kapseln* weisen zwei oder mehrere getrennten Kernmaterialien auf, z. B. enthält der Kern eine aktive Komponente und die Hülle ebenfalls eine
- h) *Mikroverkapselte Mikro kapseln*

2.1.5 Freisetzungsmechanismen

In der Theorie sollen Wirkstoffe aus einer Mikrokapsel an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit mit einer bestimmten Rate freigesetzt werden [1]. Dies kann durch Stimuli wie Temperatur, Druck, Feuchtigkeit, Strahlung oder Änderung des pH-Wertes ab einem bestimmten Punkt ausgelöst werden [5]. In der Realität erfolgt die Freisetzung nur bedingt kontrolliert durch mehrere der folgenden physikalischen oder chemischen Mechanismen [4].

Die kontrollierte Freisetzung durch **mechanischen Druck oder Scherung** gehört zu den am weitest verbreiteten Mechanismen [4]. Das Kernmaterial wird durch mechanischen Druck auf das Wandmaterial freigesetzt. Dieses Prinzip findet Anwendung bei drucksensitivem Kopierpapier, Klebstoff, Süßstoff in Kaugummi und antimikrobiologischen Wirkstoffen in Schuhsohlen [4]. Eine Sonderart ist die Freisetzung durch **Abrieb** z. B. von antistatischen Materialien und Düften in Textilien oder bei Schleifzusätzen [4].

Häufig angewandt wird das **Auflösen** der Membran oder Matrix durch ein Lösungsmittel [17]. In den meisten Fällen ist dies Wasser. Als Anwendungen gibt es verkapselte Vitamine, Zusatzstoffe oder Aromen, die in Trockenprodukten wie Backmischungen, Instantsuppen oder -getränken erst bei der Zubereitung freigesetzt werden [4]. Deodorants werden mit Materialien verkapselt, die sich bei Schweiß auf der Haut aufzulösen und bei Trocknung der Haut sich wieder zu verkapseln [16]. Öllösliche Kapseln mit Antioxidantien werden gegen die Oxidation in Fetten eingesetzt [4].

Bei einer permeablen Membran kann die kontrollierte Freisetzung durch **Diffusion** stattfinden. In einem Reservoirsystem ist der Wirkstoff von einer Barriere umgeben. Aus diesem Grund spricht man auch von einer barrierenkontrollierten Freisetzung. Meistens ist die Barriere ein unporöser und homogener Film. Die Freisetzung des Wirkstoffes hängt von dem Konzentrationsgefälle durch die Wand der Mikrokapseln, der Dicke, der Fläche und Permeabilität der Barriere sowie dem Diffusionskoeffizienten in der Umgebung ab. Im Kern liegt ein Überschuss an Wirkstoff vor. Die Release-Rate folgt der Kinetik 0.-Ordnung bzw. ist konstant. Barriere-Diffusion kontrollierte Systeme sind effizient, da der Wirkstoff bis zu 90 % des Systems ausmacht. Dennoch findet diese Form wenig Anwendung in der Lebensmittelindustrie, da die Einflussnahme auf die Release-Rate schwierig ist und Lecks zu einer unkontrollierten Erhöhung der Wirkstoffkonzentration führen. [8]

In einem Matrixsystem ist der Wirkstoff homogen in der Matrix verteilt oder aufgelöst. Die aktiven Zutaten werden durch Diffusion durch den Trägerstoff oder durch Poren in der Trägermatrix freigelassen. Das Releaseverhalten ist abhängig von der Geometrie, dem Trägermaterial und der Höhe der Beladung mit Wirkstoff. Die Einflussnahme auf die Release-Rate ist besser als beim Reservoirsystem. Außerdem erhöhen Lecks die Release-Rate unerheblich. [8]

Bei der kontrollierten Freisetzung durch **Anschwellen** ist der Wirkstoff in einer Matrix gelöst oder verteilt und kann nicht diffundieren. Durch Kontakt mit Lösungsmitteln (z. B. Wasser, Glycerin oder Propylenglykol) schwillt die Mikrokapsel durch Absorption der Flüssigkeit an. Aufgrund des erreichten Gelzustandes sind die Polymerketten mobiler als zuvor und der Wirkstoff kann aus der Matrix diffundieren. Die Release-Rate wird durch die Lösungsmittelaktivität bestimmt. [8]

Durch Aufbau eines **inneren Druckes** kann die Wand ebenfalls zerstört werden. Dies ist z. B. möglich durch verkapselte Flüssigkeiten, die unter bestimmten Bedingungen wie erhöhte Temperatur gasförmig werden. Eine Anwendung besteht darin, Temperaturindikatoren in gefrorenen Lebensmitteln zu nutzen [4]. Im speziellen kann durch ein Konzentrationsgefälle ein **osmotischer Druck** aufgebaut werden, der die Wand zerstört. Dieser Mechanismus ist nützlich im Bereich der Reinigungsmittel [17].

Das Kernmaterial kann auch durch die Änderung der **Temperatur** freigesetzt werden [17]. Die Temperatur hat z. B. Einfluss auf Schmelzpunkt und Konsistenz des Trägerstoffes oder auf den osmotischen Druck in der Kapsel. Meist wird der Kern durch den Einfluss von Hitze freigegeben [8]. Es gibt zahlreiche Beispiele wie hitzesensitives Faxpapier, Düfte in Waschmitteln und kosmetische Ingredienzien, die bei Körpertemperatur freigesetzt werden, sowie in Fetten oder Wachsen verkapselte Aromen, die beim Erhitzen schmelzen und so den aktiven Wirkstoff freigeben [4].

Durch die Änderung des **pH-Wertes** wird die Struktur von Proteinen und Liposomen beeinflusst und so die Freisetzung des Kernmaterials ermöglicht [17]. Dies wird z. B. eingesetzt, um Mikroorganismen oder Pharmazeutika in bestimmten Teilen des Gastrointestinaltrakts freizusetzen.

Die kontrollierte Freisetzung durch **biologischen Abbau** (*Digestion, Biodegradation oder Erosion*) wird auf vielen Ebenen angewandt. Ein Bereich ist die Freisetzung von Arzneimitteln und Nährstoffen (Vitamine, essentielle Aminosäuren, Fettsäuren, Mineralien) im Gastrointestinaltrakt durch enzymatischen Abbau von verdaubaren Kapseln [4]. Bei Deodorant wird die Freisetzung durch die von der Haut abgesonderten Enzyme hervorgerufen [4].

Von einer **semipermeablen Membran** werden z. B. künstliche Zellen umschlossen, die Adsorbens enthalten und dadurch Toxine entfernen können [4]. Es können auch Mikroorganismen, Bioinsektizide und Hepatocyten für bioartifizielle Lebern umhüllt werden [4].

Zu den in der Lebensmittelindustrie ungeeigneten Freisetzungsmechanismen gehören z. B. Mikrokapseln, die sich durch **Licht** auflösen oder verhärten wie z. B. Photopapier und Toner für Fotokopierer [4]. Kapseln, die durch **Feuer** freigesetzt werden, dies sind vor allem feuerhemmende Mittel in Teppichen, Vorhängen oder Kleidung [4]. Außerdem gibt es Mikrokapseln, die **impermeabel** sind und ihre aktiven Komponenten nie freigeben, dies ist der Fall bei Pigmenten in der Kosmetik- oder Kunststoffindustrie [4].

Die Freigabe des Wirkstoffes wird durch folgende Parameter kontrolliert [5]:

- Materialeigenschaften: Dichte, Kristallinität, Orientierung, Löslichkeit, Weichmacher Level, Quervernetzung, Vorbehandlung
- Kapseleigenschaften: Größe, Verhältnis der Hülle zum Kern, Wanddicke, Konfiguration, Konformität, Schichtenanzahl, Nachbehandlung
- Äußere Bedingungen: Temperatur, pH-Wert, Feuchtigkeit, Lösungsmittel, mechanische Kraft, Differenz des Partialdrucks

2.1.6 Hüllmaterialien

Die Auswahl eines geeigneten Wandmaterials für die Mikroverkapselung ist von den Prozessbedingungen, den Lagerbedingungen und dem gewünschten Release-Mechanismus abhängig [10]. Des Weiteren werden bei der Wahl die Eigenschaften des Kernmaterials und ökonomische Vorgaben berücksichtigt [3]. Das Hüllmaterial muss lebensmittelrechtlich zugelassen sein. Die Kompatibilität mit dem Lebensmittel, der Nährwert, sowie die sensorischen und ästhetischen Eigenschaften sind ebenfalls von Bedeutung [10].

Die Eigenschaft, flüchtige Stoffe zu absorbieren und während des Trocknungsprozesses zurückzuhalten, macht die Kohlenhydrate zu den meist genutzten Kapselmaterialien für Aromen [1]. Außerdem sind sie in Lebensmitteln sehr verbreitet und meist preisgünstig.

Kohlenhydrate können vereinfacht wie folgt eingeteilt werden:

1. Monosaccharide: Pentosen and Hexosen
2. Oligosaccharide: Di-, Tri-, and Tetrasaccharide

3. Polysaccharides (Glycane):

- a. Homoglycane (gleichartige Monomer-Einheiten): Cellulosen, Dextrine, Glycogen und Stärken
- b. Heteroglycane (verschiedenartige Monomer-Einheiten): Gummen, Pektine und Hemicellulose

Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die bisher in der Mikroverkapselung verwendeten Stoffklassen mit einigen Beispielen für die Hüllmaterialien.

Tabelle 2: Hüllmaterialien für die Mikroverkapselung

Stoffklasse	Beispiele
Mono- und Disaccharide	Galaktose, Maltose, Saccharose
Homoglycane	Cellulosen, Chitosan, Cyclodextrine, Dextrine, Fruktose, getrockneter Glucose Sirup, Glucose, Maissirup, Maltodextrine, native und modifizierte Stärke
Heteroglycane	Gummen: Agar, Alginate, Carrageenan, Gummi Arabikum; Pektine
Lipide	Bienenwachs, Diglyceride, fraktionierte Fette, gehärtete Fette, Lecithin, Liposome, Monoglyceride, natürliche Fette und Öle, Paraffin, Tristearinsäure, Wachse
Proteine	Albumin, Caseinat, Gelatine, Soja Protein, Gluten, Zein
Sonstige	Harze

Im Folgenden werden einige Verkapselungsstoffe näher beschrieben.

Mono- und Disaccharide

Saccharose ist einer der gebräuchlichsten Inhaltsstoffe in Lebensmitteln. Sie wird vor allem als Süßungsmittel aber auch als Quellungsmittel, Texturgeber und Konservierungsmittel verwendet [1]. Ihre vorteilhaften Eigenschaften als Hüllmaterial sind die sehr gute Löslichkeit in Wasser, Hitzestabilität, lange Haltbarkeit und niedrige Kosten [1].

Saccharose wird häufig in der Extrusion und in Cokristallisations-Prozessen für die Verkapselung von Aromen eingesetzt [1].

Homoglycane

Cellulose ist die Hauptkomponente in pflanzlichen Zellwänden und somit der bedeutendste nachwachsende Rohstoff [18]. Sie wird wegen ihrer filmbildenden Eigenschaften eingesetzt, um wasserlösliche Lebensmittelzusätze wie Süßungsmittel und Säuren oder auch Enzyme und Zellen zu verkapseln [1]. Die Permeabilität wird durch Zusätze wie z. B. Fettsäuren modifiziert [1].

Chitosan wird aus der Extraktion von Krabbenchalen bzw. durch Deacetylierung von Chitin gewonnen [19]. Durch weitere Verarbeitung entsteht ein weißes geruchloses Pulver. Es dient als Flockungsmittel in der Abwasserwirtschaft, als keimhemmendes Mittel in der Textilindustrie, als Adsorbens für Gerüche in der Agrartechnik und als Adsorbens von Flüssigkeiten bei der Lebensmittelkonservierung sowie in der Wundheilung [20]. Chitosan hat gute gelbil-

dende Eigenschaften und wird vor allem in der Verkapselung durch Koazervation u. A. von Aromen eingesetzt [1].

Cyclodextrine sind zyklische Moleküle, die enzymatisch aus Stärken gewonnen werden. Sie bestehen aus 6, 7 oder 8 α -1,4-verknüpften Glucose-Einheiten und werden als α -, β - od. γ -Cyclodextrine bezeichnet. Auf Grund ihrer Ringstruktur bilden sie durchgehende Hohlräume, in denen Substanzen eingeschlossen werden können. Es bilden sich stabile Komplexe, sogenannte Einschlussverbindungen. Die Aufnahmekapazität hängt vom jeweiligen Größenverhältnis zwischen dem Gastmolekül und dem Hohlraum ab; letzterer liegt zwischen 0,6 u. 1 nm. [21]

Die Cyclodextrin-Komplexe können die Inhaltsstoffe vor äußeren Einflüssen wie Licht, Oxidation, Temperatur und Verdunstung schützen [1] [22]. Die Voraussetzung für die Bildung der Komplexe besteht darin, dass das Kernmaterial aufgrund der Größe, Form und Hydrophobizität mit dem Cyclodextrin interagieren kann [1]. Nachteile der Cyclodextrine sind, dass das Kernmaterial im Komplex ausgetauscht wird sobald ein besseres Substrat verfügbar ist und vor allem der hohe Preis [13].

Durch Modifizierung von Cyclodextrinen kann die Wasserlöslichkeit erhöht oder Cyclodextrine in polymere Strukturen eingearbeitet werden [1]. Mit der Verkapselung von Limonen beschäftigten sich z. B. BHANDARI 1999 [23] und YULIANI 2006 [24].

Maltodextrine werden durch enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen. Es sind wasserlösliche Polysaccharide aus fünf bis zehn Anhydroglucose-Einheiten mit einem hohen Anteil an Maltose. Die Dextrose-Äquivalente (DE)¹ liegen zwischen drei und zwanzig. Bei den **Isomeratzuckern** liegt der DE-Wert über zwanzig, beide Gruppen sind sich in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. Sie bilden keine Emulsionen und haben geringe filmbildende Eigenschaften. Dies ist wahrscheinlich der Grund für ihre geringe Zurückhaltung von flüchtigen Stoffen [1]. Der Vorteil dieser Produkte mit hohen DE-Werten ist ihre hohe Stabilität gegenüber Oxidation, jedoch gibt es auch Studien, in denen der Aromarückhalt bei niedrigeren DE-Werten besser ist als bei höheren [23]. Für die Maltodextrine sprechen ihre hohe Verfügbarkeit und der günstige Preis.

Ein Vorteil der **Stärken** ist die Möglichkeit Substanzen in die helikalen Strukturen zu stabilen Komplexen einzuschließen [1]. Eine andere Möglichkeit ist die Bindung durch Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen der Stärke und der Aromakomponenten [3].

Native Stärken sind hydrophil und besitzen keine emulgierenden Eigenschaften. Einige modifizierten Stärken weisen dagegen diese Eigenschaften auf. Stärken sind nicht so viskos wie Akaziegummi und erreichen eine Tropfengröße kleiner 2 μm gegenüber 3 μm mit Akaziegummi [1]. Mit modifizierten Stärken kann gegenüber Akaziegummi ein höherer Feststoffgehalt in Lösungen erreicht und physikalisch stabilere Emulsionen formuliert werden [1].

Heteroglycane

Unter die Gruppe der Heteroglycane fallen vor allem Pektine und Gummen.

Gummen ist eine Sammelbezeichnung für pflanzliche Exsudate, die meisten stammen aus Algen, Samen oder Bäumen. Polymerbestandteile der natürlichen Gummen sind Heteropolysaccharide u. A. auf Basis von Arabinose, Galactose und Mannose. Diese langkettigen Polymere bilden mit Wasser eine hochviskose und klebrige Lösung. Aus diesem Grund werden

¹ Das Dextrose-Äquivalent oder der DE-Wert (englisch: dextrose equivalents) gibt den Hydrolysegrad der Maltodextrine an. Es wird die Zunahme der Reduktionsfähigkeit einer Stärke-Lösung bestimmt. Native Stärke hat den DE-Wert 0 nach vollständiger Hydrolyse zu Glucose beträgt der Wert theoretisch 100. Ein Maltodextrin mit dem DE-Wert 20 ist also zu 20 % hydrolysiert.

Gummen vor allem als Verdickungsmittel eingesetzt. Im Englischen steht „gum“ übergreifend für wasserlösliche Polymere, sowohl für modifizierte natürliche, fermentativ gewonnene und vollsynthetische Produkte; wie z. B. die Polymere Xanthan, Cellulose- und Stärke-Derivate, Polyvinylalkohol oder Polyacrylamid. [25]

Neben dem Einsatz als Verdickungsmittel werden Gummen für die Verkapselungen sowie Stabilisierung von Emulsionen und Suspensionen verwendet [1]. Sie zeichnen sich durch ihre Geschmacksneutralität aus und sie können den Geschmack bzw. das Aroma verstärken [3].

Es folgen die wichtigsten Heteroglycane für die Verkapselung.

Agar(-Agar) (E 406) ist ein farb- und geschmackloses Heteropolysaccharid aus der Zellwand von zahlreichen Rotalgen und besteht bis zu 70 % aus der gelierenden Agarose [26]. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und in heißem löslich. Noch in 1 %iger Lösung bildet Agar(-Agar) ein festes Gel, das zwischen 80 und 100 °C schmilzt und sich bei etwa 45 °C wieder verfestigt. Die Agargele zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine große Differenz zwischen Schmelz- und Geliertemperatur aus. Agar ist es praktisch unverdaulich, in Lebensmitteln dient es als Geliermittel, Stabilisator und Emulgator [26]. Für die Verkapselung von Aromen wird z. B. *Chlorella agar* [27] angewendet.

Alginate (E 400 Alginsäure, E 401 Natriumalginat, E 402 Kaliumalginat, E 403 Ammoniumalginat, E 404 Calciumalginat) kommen in allen Braunalgen als Zellwandbestandteile vor [28]. Es sind Polysaccharide, die aus d-Mannuronsäure und l-Guluronsäure in unterschiedlichen Verhältnissen bestehen, welche mit 1–4 glykosidische Bindungen verknüpft sind. Die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Magnesiumalginat sind wasserlöslich. Calciumalginat bilden bei bestimmten Mengenverhältnissen thermoirreversible Gele. Alginate dienen als Verdickungsmittel und Stabilisatoren von Emulsionen und Suspensionen.

Carrageenan (E 407) wird aus Rotalgen extrahiert [29]. Das ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit einem Sulfat-Gehalt von circa 25 %. In warmem Wasser ist es sehr leicht löslich und bildet beim Abkühlen ein thixotropes Gel. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile mit unterschiedlichen Eigenschaften: κ -Carrageen, ι -Carrageen, λ -Carrageen. Die Fraktionen bestehen aus unterschiedlichen Verhältnissen und Bindungen von Galactosesulfat und Anhydrogalactose. Während Calciumcarrageenat ein elastisches Gel bildet, ist Natriumcarrageenat dagegen eine hochviskose Flüssigkeit. In organischen Lösungsmitteln sind Carrageenane unlöslich. Carrageenan hat die Eigenschaften, klare, schmelzende Gele zu bilden, die Viskosität von Lösungen zu erhöhen, zu emulgieren und verschiedene Systeme zu stabilisieren. Deshalb kommt es als Geliermittel, Stabilisator oder Emulgator zum Einsatz. Ein Nachteil von Carrageenanlösungen ist ihre Anfälligkeit auf mikrobielle Angriffe.

Akaziengummi gehört zu den bekanntesten Exudaten. Es ist ein verzweigtes Polysaccharid dessen Hauptteile aus l-Arabinose, l-Rhamnose, d-Galactose und d-Glucuronsäure bestehen. Außerdem enthält es einen Proteinanteil von circa 5 %, der verantwortlich für die emulgierende Eigenschaft ist. In der Sprühtrocknung ist Akaziengummi das gebräuchlichste Hüllmaterial für die Verkapselung von Aromen [1]. Die anderen Gummen sind aufgrund ihrer hohen Viskosität schwer zu versprühen und somit ungeeignet für die Sprühtrocknung. Akaziengummi bildet mit Aromen stabile wässrige Lösungen und hält das Aroma bei Trocknung hervorragend zurück. Um ein optimales Kapselmaterial zu kreieren, werden oft Mischungen aus Akaziengummi und Maltodextrinen verwendet [3].

Lipide

Unter Lipide werden strukturell sehr unterschiedliche Stoffe mit ähnlichen hydrophoben Lösungseigenschaften zusammengefasst. Zu den Lipiden gehören Öle, Fette und fettähnliche Stoffe. Die Freisetzung von fettverkapselten Stoffen erfolgt primär durch osmotischem Druck

oder die Diffusion von Wasser in die Lebensmittelmatrix und nicht durch Überschreitung des Schmelzpunktes. Dennoch werden die Stoffe teilweise gut zurückgehalten. [13]

Durch Umsetzung von Monoglyceriden mit Essigsäure erhält man flüssige bis wachsartige **Acetoglyceride**. Freie Hydroxydgruppen werden verdrängt und stehen so nicht für eine Interaktion mit Wasser bereit. Die Barriereeigenschaften steigen mit dem Grad der Acylierung. [1]

Die **Lecithine** (E 322) oder Phosphatidylcholine werden als Wasser/Öl-Emulgatoren eingesetzt. Sie werden bevorzugt bei der Verkapselung von Enzymen genutzt. In Verbindung mit anderen Überzugsmitteln bilden sie neue Strukturen. [1]

Liposome sind wässrige Kompartimente, die von einer völlig geschlossenen Lipid-Doppelschicht umgeben sind. Je nach Herstellungstechnik bestehen die Liposome aus einer oder mehreren Lipidschichten. Sie wurden in den letzten 30 Jahren intensiv als Träger für Arzneimittel erforscht. In der Lebensmittelindustrie ist ihr Einsatz aufgrund ihrer Instabilität in Anwesenheit von Ölen oder hydrophoben Proteinen limitiert. [1]

Wachse werden häufig für die Verkapselung von wasserlöslichen Zutaten genutzt. Paraffin- und Bienenwaxe sind aufgrund ihrer Struktur sehr resistent gegenüber Feuchtigkeit. Paraffinwachse bestehen aus einer Mischung von langen gesättigten Kohlenwasserstoffketten. Bienenwachse bestehen aus hydrophilen langkettigen Esterverbindungen, langkettigen Kohlenstoffverbindungen und langkettigen Fettsäuren. Die Abwesenheit von polaren Gruppen ist verantwortlich für die geringe Diffusion von Wasser. [1]

Für die Verkapselung von Aromen oder Süßstoffen wird in Kaugummi z. B. Polyethylenwachs eingesetzt [30] [31].

Proteine

Proteine sind bedeutende Nährstoffe und weisen verschiedene funktionale Eigenschaften auf. Das häufigste verwendete Protein ist die **Gelatine** [1]. Gelatine ist ein Gemisch von Polypeptiden, die durch Hydrolyse aus Collagen gewonnen wird. Sie ist nicht giftig, kostengünstig, wasserlöslich, geruchlos und praktisch farblos. Gelatine bildet thermoreversible Gele. Die Viskosität der Gele wird von der Gelatinequalität und -konzentration, der Temperatur, dem pH-Wert und von Zusätzen beeinflusst. Sie nimmt mit steigender Konzentration und abnehmender Temperatur zu. Gelatine kann chemisch modifiziert und somit in ihren Eigenschaften breit variiert werden. Gelatine wird oft in Verbindung mit Akaziengummi für Coatings genutzt [1]. Außerdem findet sie breite Anwendung in der Koazervation [3]. In der Pharmazie und Medizin dient Gelatine als Kapselmaterial und Presshilfsmittel für Tabletten sowie als Stabilisator für Emulsionen [32]. Ein Nachteil der Gelatine ist ihr tierischer Ursprung, somit kann sie nicht in vegetarischen Produkten verwendet werden.

Andere Proteine werden selten für die Verkapselung eingesetzt [33]. Die filmbildenden Eigenschaften von Gluten werden von GUILBERT 1995 [34] beschrieben. Jedoch ist Gluten durch das erhöhte Auftreten von Glutenunverträglichkeit (Zöliakie) seit 2005 in der EU kennzeichnungspflichtig.

Ein weiteres Protein ist Zein. Dieses wasserunlösliche Protein wird aus Mais gewonnen [35]. Zein findet Anwendung als Überzug von Arznei- und Lebensmitteln [36], z.B. bei gezielter Pharmakotherapie [37] oder als Überzugsmittel bei Äpfeln [38].

Sonstige

Unter **Harze** fallen feste bis flüssige organische Produkte mit einer amorphen Struktur, die aufgrund ihrer niedrigen Molmassen und verhältnismäßig hohen Glasübergangstemperaturen meist muschelartig brechen [39].

Zu den natürlichen Harzen gehört der Schellack, er wird auch als Schellackwachs bezeichnet [40]. Es ist ein sprödes, gelblich-transparentes Harz, das von der Lackschildlaus abgeschieden wird. Es ist unlöslich in Wasser und gut löslich in Alkoholen, organischen Säuren und wässrigen Laugen. Schellack enthält Wachsester und Wachsalkohole. Der Schmelzbereich liegt bei 58–80 °C. Schellack ist begrenzt als Zusatzstoff E 904 zugelassen und wird in Fruchtüberzügen, Süßwaren und Schokoladenbeschichtungen verwendet [41]. Anwendung findet Schellack als Überzugsmittel für Zitrusfrüchte und als Controlled-Release-Beschichtung von Saatgut und Insektiziden [40]. Schellacke werden ebenfalls in der Pharmazie genutzt, in magensaftresistenten Überzügen wird den Coatinglösungen 10 % zugegeben und 25 bis 50 % werden in Tabletten als Matrix bildendes Polymer eingesetzt [42].

Kolophonium ist der flüssige Destillationrückstand des flüchtigen Öls vom Oleoresin verschiedener Piniusspezies [43]. Der Schmelzpunkt liegt bei 70 bis 80 °C. Kolophonium ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Ethanol [43]. Es ist Kaumassegrundstoff für die Kaugummiherstellung und wird in Überzugsmitteln für Zitrusfrüchte zur besseren Haftung verwendet [44].

2.1.7 Verfahren

Es gibt etliche Verfahren und Mechanismen, die zur Produktion von Mikrokapselformen verwendet werden. Die wichtigsten Techniken werden in den nächsten Abschnitten in der folgenden Reihenfolge beschrieben:

- Sprühtrocknung (*engl.: spray drying*)
- Sprühgefrieren/-kühlen (*engl.: spray chilling/cooling*)
- Zentrifugalkoextrusion (*engl.: centrifugal coextrusion*)
- Rotierende oder zentrifugierende Separation von Suspensionen (*engl.: rotational or centrifugal suspension separation*)
- Extrusion (*engl.: extrusion*)
- Wirbelschichttechnologie (*engl.: fluidized bed coating*)
- Koazervation (*engl.: coacervation*)
- Einschluss durch Komplexbildung (*engl.: inclusion complexation*) oder molekularer Einschluss (*engl.: molecular inclusion*)
- Alginatkugeln (*engl.: alginate beads*)
- Verkapselung durch den Einsatz überkritischer Gase (*engl.: supercritical fluid spraying*)
- Verkapselung durch Liposome (*engl.: liposome entrapment*)
- Brace-Mikrokugelformen (*engl.: Brace microcapsules technology*)
- Multiple Emulsionen (*engl.: multiple emulsions*)

Sprühtrocknung

Die Sprühtrocknung ist in der Lebensmittelindustrie die am weitesten verbreitete Methode zur Mikroverkapselung [1][4][9][10][11]. Sie wird seit 1950 für die Pulverisierung von Aromen eingesetzt [13]. Die Technologie ist ökonomisch, unkompliziert und flexibel einsetzbar [1]. Die Anlagen und Ausstattungen sind Standardprodukte und die hergestellten Partikel verfügen über eine gute Qualität [1][11].

Der Prozess der Sprühtrocknung verläuft in drei Hauptschritten ab [4]:

1. Herstellen einer Dispersion oder Emulsion aus Träger- und Kernmaterial
2. Homogenisierung der Dispersion oder Emulsion
3. Versprühen der homogenen Mischung in eine Trockenkammer bzw. in einem Sprühturm

Durch den Kontakt mit der heißen Luft verdampft das Wasser der Tröpfchen und durch den Wasserentzug bildet sich mit Hilfe des Hüllmaterials außen um die Tröpfchen eine Membran [11]. Das Kernmaterial wird in der Kapsel aufgrund seiner größeren Molekülgröße gegenüber den Wassermolekülen zurückgehalten und angereichert [11]. Mit der Sprühtrocknung können nur Matrixkapseln produziert werden. Wegen des Wasserentzugs sind die meisten Sprühtrocknungspulver gut wasserlöslich [4].

Um eine gewünschte Partikelgrößenverteilung zu erreichen, müssen die Prozesskonditionen optimiert werden. Die Entwicklung neuer Wandmaterialien, Trockner und Düsen ermöglicht eine immer engere Verteilung der Partikelgröße [9].

Der limitierende Faktor bei der Sprühtrocknung ist die begrenzte Anzahl an geeigneten Trägerstoffen; die Entwicklung neuer Träger stagniert in den letzten Jahren [13]. Ideale Eigenschaften für Träger in der Sprühtrocknung sind gute filmbildende Eigenschaften, eine niedrige Viskosität bei hohem Feststoffanteil und eine geringe Hygroskopizität.

Nachteile der Sprühtrocknung sind die sehr kleinen Partikel und die limitierte Haltbarkeit [45]. Weiter ist sie für Substanzen mit sehr niedrigen Siedetemperaturen ungeeignet [45]. Um größere Partikel herstellen zu können, könnten Verfahren angehängt werden. Das ist zum einen die Kompaktierung, hier wird das Sprühtrocknungsprodukt unter hohem Druck in Blöcke gepresst und dann in Partikel von 0,7 bis 3 mm zerbrochen. Zum anderen können die Partikel mit Hilfe eines Bindemittels sich zu größeren Partikeln formieren bzw. agglomerieren. Die Porosität der Partikel wird bei der Kompaktierung verkleinert und bei der Agglomeration vergrößert. Eine andere Modifikation der Sprühtrocknung ist die Entwicklung zu Doppelverkapselungen durch wässrige Zweiphasensysteme und doppelte oder dreifache Emulsionen [13].

Sprühgefrieren/-kühlen

Das Sprühgefrieren und die Sprühkühlung gehören nach GOUIN 2004 [13] zu den kostengünstigsten Verfahren. Es gibt inzwischen zahlreiche Anwendungen bei der Verkapselung von Salzen, Enzymen und Aromen [13]. Oft werden diese in Backprodukten verwendet.

Die Verkapselungsprozesse sind vergleichbar mit der Sprühtrocknung. Hier wird der Kern ebenfalls in flüssiges Trägermaterial dispensiert und dann über eine erhitzte Düse in eine kontrollierte Umgebung zerstäubt. Im Gegensatz zur Sprühtrocknung wird nicht erhitzte Luft genutzt, um das Lösungsmittel des Wandmaterials zu verflüchtigen, sondern es wird gekühlte Luft zugeführt, um eine Aggregatzustandsänderung der Matrix herbeizuführen und die Kapsel zu verfestigen [4]. Typische Träger für die Sprühkühlung sind Derivate von pflanzlichen Fetten, die Schmelztemperaturen bewegen sich zwischen 45 – 122 °C. Beim Sprühgefrieren werden hydrogeniertes oder fraktioniertes Pflanzenöl als Wandmaterial genutzt, mit Schmelzbereichen zwischen 32 – 42 °C [4].

Die Kapseln dieser Verfahren sind relativ groß und wasserunlöslich. Die kontrollierte Freisetzung ist aufgrund der Fettmatrix nur bedingt einstellbar, da die Fetthülle nicht nur durch Temperaturen über ihrer Schmelztemperatur zerstört wird, sondern – wie unter 2.1.6 erwähnt – durch den Kontakt mit dem Lebensmittel. Es wird versucht, durch kristalline Formen z. B. von Glyceridestern aus Fettsäuren, die Releasekinetik besser zu beeinflussen. Es gibt auch Verfahren in denen statt Fett geschmolzene Emulgatoren verwendet werden oder Sprühtrocknungsprodukte nochmals mit der Sprühkühlung verkapselt werden. Der Nachteil der Techniken sind die geringe Beladung und die damit verbundene Erhöhung an Fett im Lebensmittel. Außerdem ist die Materialwahl eingeschränkt und eine gekühlte Lagerung notwendig. [13]

Zentrifugalkoextrusion

Bei der Zentrifugalkoextrusion werden doppelwandige Düsen eingesetzt. Im äußeren Kanal befindet sich das Wandmaterial und im Inneren die aktive Komponente. Mehrere Düsen sitzen auf einem Bauteil, das sich dreht. Durch die Zentrifugalkraft wird der austretende Strahl in Tröpfchen zerrissen und es entstehen die Mikrokapseln. Die Kapseln werden dann in einem Bad aus fein vermahlender Stärke aufgefangen. Die Partikel haben Durchmesser von 150 – 2000 μm . [1]

Diese Art der Düsen kann außerdem in vorhandene Sprühtürme für Sprühtrocknung oder Sprühkühlung eingebaut werden. Ein Nachteil ist, dass bei Ausweitung der Produktion auf industriellen Maßstab leicht Probleme auftreten können, z. B. die Verstopfung der Düsen [13].

Rotierende oder zentrifugierende Separation von Suspensionen

Der Prozess „rotierende Separation von Suspensionen“ ähnelt der Zentrifugalkoextrusion, auch hier werden Partikel durch Rotation gebildet und der Einbau in vorhandene Sprühtürme ist ebenfalls möglich [13].

Bei diesem Verfahren wird zuerst das Kernmaterial in dem Wandmaterial suspendiert. Die Mischung wird auf einen rotierenden Teller gegeben und es bildet sich ein Film. Durch die Rotation wird die Schicht über den Kernen immer dünner, bis die umhüllten Kerne den Rand des Tellers erreichen und mit dem flüssigen Rückstand den Teller als Tröpfchen verlassen. Der Rückstand des Wandmaterials kann wiederverwertet werden; die Kapseln werden getrocknet oder eingefroren. Der Prozess dauert einige Sekunden bis Minuten. Feststoffe, Flüssigkeiten oder Suspensionen von 30 μm bis zu zwei mm können verkapselt werden. Die Überzüge aus Fetten, Polyethylenglykol (PEG), Diglyceriden und anderen schmelzbaren Substanzen sind ein bis 200 μm dick. [9]

Diese Technik ist unter anderem durch den kontinuierlichen Betrieb und den hohen Durchsatz so kostengünstig wie Sprühkühlung [13].

Extrusion

Die Extrusion wird hauptsächlich genutzt, um Aromen in eine glasartige Kohlenhydratmatrix einzuschließen [13].

Die Extruder werden durch Einfülltrichter mit einer Dispersion aus Kernmaterial und Wandmaterialien beschickt. Das Material wird erwärmt, homogenisiert und von der Schnecke transportiert. Am Schluss wird es im Spritzkopf durch eine formgebende Düse mit hohen Temperaturen und Drücken gepresst. Die entstehenden Pellets werden in einem kalten Lösungsbad verfestigt und das Kernmaterial wird von der Oberfläche abgewaschen [10].

Eine typische Emulsion besteht z. B. aus einem Aroma mit festem Maissirup oder Dextroseäquivalent und Glycerin [1].

Bei dieser Technik ist die außergewöhnlich lange Haltbarkeit von bis zu fünf Jahren hervorzuheben, die aus den hervorragenden Barriereigenschaften der glasartigen Kohlenhydratmatrix herrührt. Die Matrix könnte theoretisch auch in der Wirbelschicht angewendet werden, aber die Extrusion ist der beste Prozess dafür. Die Partikel zeichnen sich durch ihre gute Wasserlöslichkeit aus. Doch können die relativ großen Partikel von 500 – 1000 μm das Mundgefühl beeinträchtigen. Die gut sichtbaren Kügelchen können im Marketing ein Vorteil sein [45].

Ein großer Nachteil ist die sehr geringe Beladung mit maximal 8 %, die einen hohen Zusatz von Kohlenhydraten im Lebensmittel bedeutet. Eine Erhöhung der Beladung mit Hilfe hydro-

phob-modifizierter Stärke wird erforscht. Bei höheren Beladungen wird das System durch Lecks instabil. Ferner sind die Produktionskosten hoch und es stehen nur sehr wenige Träger zur Auswahl [13].

Nach Quellet 2001 [46] kann durch die Optimierung der Trägerstoffmischung und die zeitverzögerte Zugabe von Aroma in den Extruder eine niedrigere Prozesstemperatur erreicht werden. Im Patent von Schleifenbaum 2000 [47] wird das Lösungsmittelbad durch eine Behandlung mit inertem Gas ersetzt.

Wirbelschichttechnologie

Eingesetzt wird die Technik für funktionale Lebensmittel und Lebensmittelzusätze wie Salz, Backtreibmittel, Säuerungsmittel [9].

Bei der Wirbelschichttechnologie werden feste oder flüssige Kernmaterialien in einer temperatur- und feuchtigkeitskontrollierten Kammer zerstäubt. Im aufsteigenden Luftstrom ist das Wandmaterial suspendiert und überzieht die Partikel durch die Verwirbelung gleichmäßig. Bei der Wurster-Technologie strömt die Luft mit dem dispergierten Wandmaterial und den Kernen in die gleiche Richtung. Die Partikel durchlaufen mehrere Zyklen bis zur gewünschten Verkapselung. Der Prozess dauert zwischen zwei bis zwölf Stunden. Als Überzüge können fast alle Materialien angewendet werden, z. B. geschmolzene oder gelöste Fetten, Cellulosen, Stärken, Proteine oder Kohlenhydrate. [1]

Durch die breite Auswahl der Materialien können die Kapseln mit unterschiedlichsten Eigenschaften und Freisetzungsmechanismen hergestellt werden [13].

Es gibt zwei wesentlich unterschiedliche Überzüge. Einerseits gibt es Überzüge wie hydrogenierte Pflanzenfette, Stearine, Fettsäuren, Emulgatoren und Wachse. Hier wird kalte Luft zum Härten genutzt und der Release des Kernmaterials erfolgt bei ansteigenden Temperaturen oder physischem Druck. Andererseits gibt es Überzüge auf Lösungsmittelbasis wie Stärken, Gummen und Maltodextrine. Das Lösungsmittel verdunstet in der Anwesenheit von heißer Luft und die Kapseln werden so gehärtet. Die Inhaltsstoffe werden durch Lösungsmittel wie Wasser wieder freigesetzt. [9]

Ein großer Vorteil von heißschmelzenden Trägern ist die lösungsmittelfreie Herstellung, die eine kürzere Prozesszeit ermöglicht [13]. Bei allen Überzügen muss beachtet werden, dass die Tröpfchen signifikant kleiner sind als der Kern [13].

Bei einer Fortentwicklung des Prozesses, der Wirbelschicht-Sprühgranulation, ist die Korngrößenverteilung präziser einstellbar; sie findet unter anderem Anwendung bei der Verkapselung von Aromen [48].

Koazervation

Diese Methode wurde in den 50ern für das kohlefreie Durchschlagpapier patentiert. Mit dieser Technik können sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von wenigen μm hergestellt werden [1].

Bei der Koazervation wird durch Phaseseparierung aus einer Polymerlösung das suspendierte Kernmaterial mit dem flüssigen Wandmaterial umhüllt. Die Bildung einer Wand wird durch die Änderung der Temperatur, des pH-Wertes oder Zugabe einer ionischen Salzlösung initiiert. Die Hülle wird durch Hitze, Vernetzung oder Lösungsmittelentzug verfestigt. Die ausfallenden Mikrokapseln werden durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und schließlich durch Sprüh- oder Wirbelschichtbettverfahren getrocknet. Die Herstellung kann mit einer kolloidalen Substanz wie Gelatine oder mit komplexen Systemen erfolgen. [1]

Der herausragende Vorteil dieser Methode ist die sehr hohe Beladung bis zu 90 % [13]. Daneben kann der Prozess bei niedrigen Temperaturen erfolgen und die Freisetzung kann gut kontrolliert werden. Nachteilig wirken sich die hohen Kosten der Technik aus [13].

Im Lebensmittelbereich gibt es viele neue Ansätze für dieses Verfahren, aber insgesamt nimmt die Anzahl der Patente ab [12]. Gründe für die geringe Verbreitung sind die teure Ausrüstung sowie die geringe Auswahl an lebensmittelechten Materialien [1] [49].

Ein Beispiel für die Verkapselung von Lebensmittelinhaltsstoffe ist die Produktion von Kaffeeöl. [14]

Einschluss durch Komplexbildung – Cyclodextrine

Cyclodextrine bieten die Möglichkeit, mit anderen Substanzen Einschlusskomplexe zu bilden (s. 2.1.6). Diese Eigenschaft wird ausgenutzt, um auch Aromen einzuschließen bzw. zu verkapseln.

Als Kapsel werden meist β -Cyclodextrine verwendet [1]. Die Komplexbildung findet nur in Anwesenheit von Wasser statt, d. h. die Cyclodextrine sind in Wasser gelöst, wenn die zu verkapselnden Stoffe zugegeben werden. Die Wassermoleküle in den Cyclodextrinen werden dann durch die neuen, weniger polaren Moleküle ersetzt. Die neu gebildeten Komplexe fallen aus und werden getrocknet.

Die Kapseln sind chemisch und thermisch bis 200 °C sehr stabil [1]. Hervorzuheben bei dieser Art der Verkapselung sind auch die einheitlichen Release-Eigenschaften. Die Feuchte und Wärme im Mund ermöglichen die Freisetzung der eingeschlossenen Materialien.

Nachteilig sind die geringe Beladung und die hohen Kosten, die eine kommerzielle Anwendung unwahrscheinlich machen [13]. Weiter werden die Aromen ebenfalls freigesetzt, wenn bessere (Stabilitätserhöhende) Substrate zur Komplexbildung zur Verfügung stehen [13].

Alginatkugeln

Alginatkugeln sind in der Mikroverkapselung sehr beliebt. Es ist ein schonender Prozess der einfach im Labormaßstab durchzuführen ist. In eine wässrige Alginate-Lösung wird das Kernmaterial gemischt und die sich bildenden Tröpfchen werden in einem Kalziumbad vernetzt. Die Mikrokapseln können dann abfiltriert werden. Es besteht keine Einschränkung bei dem Kernmaterial, es kann hydrophil, hydrophob, flüssig, zäh oder fest sein. Die großtechnische Umsetzung ist jedoch schwierig und es entstehen enorme Kosten. Weiter sind die Kapseln sehr porös, so dass die Inhaltsstoffe leicht diffundieren. Die Anwendung ist bei lebenden Zellen und Enzymen sinnvoll. [13]

Verkapseln durch Einsatz überkritischer Gase

Supercritical fluid spraying ist eine relativ neue Technik, die für die Pharmazie entwickelt wurde. [10]

Der Prozess ist ähnlich der Sprühtrocknung, es werden ebenfalls eine Düse und ein Sprühturm genutzt. Das Wandmaterial wird jedoch in überkritischen Fluiden statt in Wasser gelöst bzw. angeschwollen [13].

Es gibt zwei geringfügig unterschiedliche Verfahren.

Die Gruppe „Centre de Microencapsulation“ in Angers mischt den Träger mit den festen Kernen und gibt die Mischung in einen Autoklaven. Dort wird mit Hilfe überkritischer Flüssigkeit der Träger gelöst [50]. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, wird das überkritische Gemisch durch eine kleine Düse sehr schnell entspannt (RESS, Rapid Expansion of Supercritical

tical Solutions) [13]. Durch den plötzlichen Druckverlust bildet sich ein Überzug über die Kerne. In einer Weiterentwicklung dieses Verfahren wird das überkritische Gemisch kontrolliert entspannt und so eine gleichmäßige Filmbildung erreicht [13].

Der andere Ansatz von Shine 1998 [51] besteht darin, die Trägermatrix nicht in einem überkritischen Fluid zu lösen, sondern hydrophile Polymere anschwellen zu lassen. Durch die Penetration mit einem überkritischen Fluid wird die Glasübergangstemperatur herabgesetzt und das Polymer somit verflüssigt [13]. Durch die plötzliche Entspannung lagert sich das Wandmaterial dann an die Kerne und bildet eine Kapsel.

Bei beiden Verfahren müssen spezielle Materialien ausgewählt werden, die in den überkritischen Gasen lösbar bzw. schwellbar sind. Das Kernmaterial muss fest und unlöslich in dem überkritischen Fluid sein. Mit Temperaturen um die 35 °C ist dieser Prozess sehr mild [13].

Verkapselung durch Liposome

Kapseln aus Liposomen finden vor allem Anwendung in der Pharmazie [13]. Die Liposome dienen als Vehikel zur Einkapselung von Arzneistoffen. Dabei wird die Effektivität teilweise um den Faktor 1000 erhöht [52].

Liposome sind künstlich geschaffene kugelförmige Gebilde mit einem Durchmesser von 25 nm bis ein μm . Sie bestehen aus einer oder mehreren geschlossenen Lipid-Doppelschichten mit wässrigem Innenraum. Die Wanddicke beträgt, abhängig von der Kohlenwasserstoff-Kette, etwa fünf bis sechs nm. Die Herstellung ist ein einfacher Prozess. Die Lipidvesikel lassen sich mit geeigneten Lipiden durch Ultraschall in wässrigen Medien herstellen. Als Lipide eignen sich z. B. Phosphatidylcholine, -ethanolamine oder -serine. Die Vesikel lassen sich ebenfalls durch Einspritzen von einer ethanolischen Lipid-Lösung in Wasser erzeugen. Große Vesikel können durch langsames Verdampfen von organischen Lösungsmitteln aus einer Phospholipid-Wasser-Lösungsmittel-Suspension erzeugt werden. In den definierten wässrigen Lösungen können die Substanzen dann in die Liposome eingebaut werden. [52]

Das Kernmaterial kann wasser- oder öllöslich sein wie zum Beispiel omega-3 Fettsäuren, Hefen, Impfstoffe, Hormone, Vitamine und Enzyme [9]. Durch die Größe und die Fett-Zusammensetzung der Lipide kann die Permeabilität, Stabilität, Oberflächenaktivität und Affinität variiert werden [8].

Für die Liposome sprechen die hohe Verkapselungseffizienz und die exzellente Stabilität in Wasser [13]. In der Lebensmittelindustrie kann sie durch einfache, kontinuierliche Verfahren und große Produktionsmengen rentabel werden. Die Freisetzung durch Temperatur erfolgt bei allen Liposomen bei circa 50 °C. Es gibt viele Versuche, die Liposome zu trocknen, um sie besser handhaben zu können und die Haltbarkeit zu erhöhen. Dadurch entstehen natürlich höhere Kosten. Weiter gibt es Arbeiten, in denen Phospholipide durch Emulgatoren ersetzt werden oder die Phospholipide in CO₂ gelöst werden. Bis jetzt ist nur eine 15 %ige Beladung möglich [13]. Nachteilig wirken sich auch die „flüssige“ Natur der Liposome und das geringe Rückhaltevermögen aus [6].

Brace-Mikrokugelverfahren

Das Brace-Mikrokugelverfahren kann Matrix- sowie Reservoirmikrokapseln mit einer sehr engen Korngrößenverteilung produzieren. In diesem Prozess wird der Flüssigkeitsstrahl aus Matrixmaterial durch eine vibrierende Düse zerlegt, so dass kleine Kügelchen entstehen. Als Hüllmaterial kommen flüssige bzw. verflüssigbare Materialien in Frage wie z. B. Alginate, Gelatine, Wachse, Oxide und Polyethylenglykole (PEG). Je nach Verfahren und Material muss ein Nachbehandlungsschritt wie Trocknung oder Kalzination angeschlossen werden. [53]

Multiple Emulsionen

Multiple Emulsionen werden für alle Matrixverfahren erforscht.

Wasser-in-Öl-in-Wasser Emulsionen werden zum Beispiel erfolgreich in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie für die kontrollierte Freisetzung von Arzneimitteln eingesetzt [10].

2.1.8 Vergleich der Verfahren

Die Wahl des Verfahrens ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- den Eigenschaften des Kern- und Hüllmaterials
- der notwendigen Stabilität während des Prozesses und der Lagerung
- den Eigenschaften des Lebensmittels, in das die Kapseln eingebracht werden
- dem gewünschten Freisetzungsmechanismus
- der geforderten Beladung
- den vorgegebenen Produktionskosten.

Jeder Prozess ist für verschiedene Problemlösungen geeignet und hat bestimmte Vor- und Nachteile. Kommerziell genutzt werden vor allem Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Extrusion und Wirbelschicht [6].

In der Tabelle 3 sind die verschiedenen Eigenschaften der gängigen Verfahren – basierend auf der Publikation von Gouin 2004 [13] – in knapper Form gegenübergestellt. Die Tabelle wurde durch Daten aus anderen Literaturquellen ergänzt und erweitert. Die Angaben in der Literatur unterscheiden sich teilweise stark, aus diesem Grund gibt die Tabelle nur einen Ausschnitt aus dem unübersichtlichen Markt der Mikroverkapselung wieder. Die Gegenüberstellung zeigt jedoch die grundlegenden Merkmale und Unterschiede der Verfahren auf.

Es werden die möglichen Formen der Kernmaterialien verglichen. Dabei wird differenziert, ob es möglich ist hydrophile bzw. lipophile Materialien zu verkapseln sowie welchen Aggregatzustand das Kernmaterial haben kann oder wie groß die Kerne sein dürfen. Die Ergebnisse des Vergleichs sind sowohl durch Kommentare als auch durch Farben dargestellt: **Grün** steht für gut möglich oder geeignet. **Gelb** bedeutet schwierig und **rot** unmöglich. Für die unbeschrifteten weißen Felder konnten keine Angaben gefunden werden.

Weiter werden in der Tabelle 3 die übliche und maximale Beladung mit Aroma in % sowie die Kapselgröße gegenübergestellt. Dann folgt der Vergleich der möglichen Kapselformen: Reservoir und/oder Matrixkapseln. Außerdem werden gegenübergestellt die Bandbreite der einsetzbaren Hüllmaterialien, die möglichen Freisetzungsmechanismen durch Temperatur, pH-Wert usw. sowie die Prozesstemperaturen. Denn niedrige Prozesstemperaturen sind für die Verkapselung von Aromen aufgrund der niedrigen Siedepunkte von Vorteil. Zum Schluss werden die Haltbarkeit sowie die Herstellungskosten verglichen.

Die Herstellungskosten sind stark abhängig von den Rohstoffen, der Produktionsmenge, der Betriebsart und dem Markt, so dass hier nur eine grobe Kategorisierung basierend auf der Literaturrecherche vorgenommen wurde. In dem Brace-Verfahren werden zum Beispiel die Produktionskosten bei einer Jahreskapazität von 50 t mit 2,66 Euro/t angegeben, wenn die Jahreskapazität auf 1000 t steigt, kann ein Preis von 0,31 Euro/t erreicht werden [53].

Tabelle 3: Vergleich der Verfahren

Verfahren		Wirbelschicht	Koazervation	Sprühtrocknung	Sprühkühlung	Extrusion
Parameter						
Art des Kernmaterials	hydrophil	möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	möglich ^[14]	nicht möglich ^[3]	
	lipophil	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[3]	
	fest	möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13] ^[14]	bedingt möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13] ^[14]	nicht möglich ^[13]
	flüssig	möglich ^[11]	möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13] ^[14]	bedingt möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13]
	> 100 µm	möglich ^[13]	möglich ^[13]		möglich ^[13]	
	< 100 µm	möglich ^[11]	möglich ^[13]		möglich ^[13]	
übliche Beladung mit Aroma [%]		20 ^[11]	40 ^[11]	20 ^[11] ^[13]	10 ^[11]	6 ^[11] – 8 ^[13]
maximale Beladung an Aroma [%]		50 ^[11]	90 ^[3]	50 ^[11]	20 ^[11] ^[3]	20 ^[11] ^[3]
Größe der Kapseln [µm]		35 – 5000 ^[1] ^[14]	2 – 2000 ^[14]	1 – 50 ^[3] ^[14]	20 – 200 ^[11]	200 – 2000 ^[11]
Matrixkapseln		möglich ^[11]		möglich ^[11] ^[54]	möglich ^[11]	möglich ^[11] ^[54]
Reservoirkapseln			möglich ^[11] ^[54]			
mögliche Hüllmaterialien		kaum eingeschränkt ^[1]	stark eingeschränkt ^[11]	eingeschränkt ^[11]	eingeschränkt ^[11]	stark eingeschränkt ^[11]
gezielte Freisetzung	wasserlöslich	möglich ^[11]	nicht möglich ^[13]	möglich ^[11]	möglich ^[11]	möglich ^[11]
	thermisch	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[11] ^[13]	bedingt möglich ^[13]
	zeitlich	möglich ^[13]	möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[13]
	mechanisch	bedingt möglich ^[13]	möglich ^[11] ^[13]	bedingt möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]
	digestiv	möglich ^[13]	möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	nicht möglich ^[13]	nicht möglich ^[13]
Prozesstemperatur [°C]				100 – 200 ^[1] ^[11]		100 – 125 ^[1] ^[14]
Herstellungskosten		mittel ^[13]	hoch ^[13]	niedrig ^[13]	niedrig ^[13]	mittel ^[13]

2.1.9 Filmbildungsmechanismen in der Mikroverkapselung

Die Begriffe Filmbildung und Härtung werden vorwiegend im Bereich der Lacke genutzt. Damit wird der Übergang eines Beschichtungsstoffs vom flüssigen in den festen Zustand bezeichnet. Synonym zur Härtung wird auch der Begriff Trocknung genutzt. Es gibt zwei grundsätzliche Arten von Filmbildung bzw. Härtung – die physikalische und die chemische [55].

Bei der **physikalischen Härtung** erfolgt die Filmbildung zum einen durch die Abgabe von Lösungsmitteln und zum anderen durch Koaleszenz von Bindemittelteilchen. Bei beiden Prozessen kommt es zu keinen chemischen Vernetzungen, sondern der Film entsteht durch Verschlaufungen der Polymere.

Die Vernetzung bei der **chemischen Härtung** erfolgt überwiegend durch chemische Reaktionen. Meist führt die Vernetzung zu einer Molekülvergrößerung. Es werden vier verschiedene Typen unterschieden:

- Die Filmbildung bei der oxidative Härtung erfolgt unter Einfluss von Sauerstoff über Sauerstoffbrücken an aliphatischen Verbindungen der Filmbildnermoleküle. Zu diesen Filmbildnern gehören Alkyharze, Epoxidharzester mit ungesättigten Fettsäuren oder ölmodifizierte Phenolharze.
- Die Vernetzung durch Polymerisation findet zwischen Oligomeren mit aliphatischen Doppelbindungen und Monomeren aus copolymerisationsfähigen Lösungsmitteln statt.
- Bei der Polykondensation werden die Moleküle durch Abspaltung niedermolekularer Komponenten wie Wasser oder Alkohole erreicht. Dabei wird die Reaktion durch Wärme oder Säure initiiert.
- Die Molekülvergrößerung bei der Polyaddition erfolgt unter Umsetzung der im Bindemittel vorhandenen Isocyanat- oder Epoxy-Gruppen.

In der Lackindustrie werden auch oft Kombinationen der beschriebenen Härtungstypen genutzt.

In der Lebensmittelindustrie werden nach GREENER DONHOWE 1994 [49] die Filmbildner in drei Kategorien eingeteilt: Hydrokolloide, Lipide und Komposita aus diesen beiden. Als Hydrokolloide werden alle (teilweise) wasserlöslichen Polymere bezeichnet, die in wässrigen Systemen Gele oder viskose Lösungen bilden. Darunter fallen z. B. Alginate, Pektine, Gummen sowie Celluloseether. Diese Filmbildner sind in Abschnitt 2.1.6 detailliert aufgeführt. Des Weiteren gibt es noch Zusatzstoffe um die Filmeigenschaften zu beeinflussen, dazu gehören Glycerin, Polyethylenglykol oder Saccharose. Die Filmbildung wird durch:

- Koazervation,
- Lösungsmittelentzug oder
- Verfestigung von Schmelzen erreicht.

Der Prozess der **Koazervation** ist ein physikochemisches Verfahren und ist unter Abschnitt 2.1.7 beschrieben. Die Filmbildung entsteht durch Überführen eines lyphilen Kolloids aus dem Solzustand in den eines festen Präzipitats [56]. Koazervate bilden sich meist, wenn zwei entgegengesetzt geladene, hydrophile Sole gemischt werden. Koazervat-Tröpfchen bilden sich durch Salz- oder Fällungsmittelzugabe, Verdünnen oder pH-Veränderung. Die Tröpfchen koaleszieren zu größeren Tropfen bis schließlich eine zusammenhängende Koazervat-Phase aus den Polymeren entsteht. Die Koazervat-Tröpfchen neigen dazu, feste Teilchen wie z. B. Farbstoffe, die im Sol vorhanden sind, einzuschließen.

Bei dem **Entzug von Lösungsmitteln** handelt es sich in erster Linie um die Abtrocknung von Wasser, dieses Prinzip wird bei der Sprühtrocknung und Wirbelschicht-Technologie ange-

wendet. Die physikalische Härtung oder Trocknung erfolgt durch Abgabe von Lösungsmittel. Dabei wird die Bildung eines Netzwerks der Kettenmoleküle erreicht. Unverändert bleibt dabei deren Polymerisationsgrad bzw. die Molmasse.

Die **Verfestigung von Schmelzen** wird bei den Verfahren Sprühkühlung, Sprühgefrieren und Extrusion genutzt. Beim Erstarren oder Gefrieren geht ein Stoff durch Entzug von thermischer Energie vom flüssigen in den festen Aggregatzustand über. Dabei ordnen sich die Teilchen entweder in einem Kristallgitter mit Fernordnung an oder sie gehen in den Glaszustand über. Der Glaszustand ist ein fester Aggregatzustand ohne Fernordnung mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Nahordnung [57]. In diesem Zustand ist die Schmelze so zähflüssig, dass man sie als amorphen Festkörper betrachten kann.

Kennzahlen

Um die Eigenschaften von verzehrbaren Filmen zu beschreiben, gibt es einige Kennzahlen, die auch zur Beschreibung von synthetischen Filmen verwendet werden. Die wichtigste ist die Permeabilität.

Die Permeabilität (von lateinisch permeare = durchgehen, durchwandern, passieren) bezeichnet allgemein die Durchlässigkeit von Festkörpern für Stoffe wie Gase, Flüssigkeiten oder Moleküle. Die Permeation eines Stoffes durch ein nicht poröses Wandmaterial wird durch eine Kombination des ersten Fickschen Gesetzes der molaren Diffusion und des Henryschen Gesetzes beschrieben [49].

Das erste Fickschen Gesetz der molaren Diffusion erfasst quantitativ den Diffusionsstrom J , der abhängig von dem Diffusionskoeffizient D , der Konzentrationsabnahme dC und der Strecke dX ist.

$$J = -D \frac{dC}{dX}$$

Das Henrysche Gesetz besagt, dass die Konzentration C des Permeats im Film gleich dem Produkt aus Löslichkeitskoeffizient S und dem Partialdruck P des Permeats über der Lösung ist. Für kleine und mäßige Drucke ($p < 5$ bar) ist der Stoffmengenanteil C gegeben durch:

$$C = SP.$$

Aus den beiden Formeln ergibt sich:

$$J = -DS \frac{dP}{dX}.$$

Die Permeabilität ist definiert als Produkt aus D und S , also ergibt sich:

$$\text{Permeabilität} = DS = -\frac{JdX}{dP}.$$

Weitere Kennzahlen sind z. B. die Durchlässigkeit (Permeance) und die Transmissionsrate, sie werden bei Vergleichsmessungen angewendet. In beiden wird die Schichtdicke vernachlässigt. Bei der Transmissionsrate wird auch der Partialdruck des Permeats vernachlässigt.

Um die Permeabilität von Wasserdampf, Gasen oder anderen Stoffen zu bestimmen, gibt es eine Anzahl an Testmethoden. Dazu gehören gravimetrische, kolorimetrische, volumetrische oder gaschromatographische Methoden, sie werden zum Beispiel im Artikel von McHugh 1994 [58] beschrieben. Für das in dieser Arbeit entwickelte Konzept wurde eine rationalisierte

Variante gewählt, um die Barriereigenschaften des Kapselmaterials zu bestimmen, die Methode wird im Abschnitt 4.3 beschrieben.

Einfluss auf Permeabilität

Die chemischen Eigenschaften der Kapselmaterialien haben einen erheblichen Einfluss auf die Permeabilität. Sehr polare Polymere weisen eine hohe Anzahl an Wasserstoffbindungen auf, dadurch ist die Gaspermeabilität bei geringer Luftfeuchtigkeit sehr gering. Jedoch besitzen diese polaren Polymere auch Hydroxylgruppen, so dass sie nur eine schwache Barriere für Feuchtigkeit bilden. Dagegen schützen Lipide gut vor Feuchtigkeit, jedoch bilden sie keine effektive Barriere gegenüber Gasen. Den Einfluss von funktionellen Gruppen auf die Sauerstoff-Permeabilität von Plastikverpackungen hat z. B. Ashley 1985 [Quelle] untersucht. Dabei bilden bestimmte funktionelle Gruppen starke Interaktionen in der Polymerkette aus, so dass die Mobilität des Moleküls eingeschränkt wird und die Permeabilität sinkt. Eine hohe Luftfeuchtigkeit wirkt sich auf die Interaktionen insofern aus, dass eher das Wasser absorbiert und die intermolekulare Ketteninteraktionen gestört wird, so dass die Durchlässigkeit steigt. Weiter sollen Doppelbindungen die Permeabilität von Filmen erhöhen [58].

Zudem beeinflusst die Struktur des Polymers die Permeabilität des Films. Dabei ist die räumliche Anordnung der Polymere wichtig, denn lineare Polymere können sich dichter anordnen als kubische. Weiter haben kristalline Formen Vorteile, da sie sehr eng gepackt werden können. Dabei können verschiedene kristalline Strukturen hergestellt werden, die alle einen anderen Einfluss auf die Permeabilität haben. Generell kann gesagt werden: je höher die Kristallinität desto geringer die Permeabilität.

Die Glasübergangstemperatur des Films hat ebenfalls Einfluss auf die Permeabilität. Unterhalb dieser Temperatur liegen die Polymere in geordneten, starren Strukturen vor, so dass die Permeabilität der Filme gering ist. Oberhalb des Punktes liegt das Polymer in einem weichen und plastischen Zustand vor, so dass die Mobilität der Ketten gegeben ist und damit nur geringe Barriereigenschaften. Für verkapselte Aromen in glasartigen Polymerstrukturen bedeutet dies, dass sie bei erhöhter Temperatur freigesetzt werden. Die Freisetzung kann auch durch Wasser initiiert werden, da die Glasübergangstemperatur mit erhöhtem Wassergehalt herabgesetzt wird [54].

Die Vernetzung der Polymere auf enzymatischen oder chemischen Weg kann ebenfalls zur Reduzierung der Permeabilität führen.

Natürlich spielen auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Permeats bei der Diffusion eine Rolle. Kleine Moleküle diffundieren schneller als große und gerade Ketten schneller als kompakte Moleküle mit demselben Molekulargewicht. Weiter diffundieren polare Moleküle schneller als unpolare, vor allem in polaren Filmen.

Die Eigenschaften des Films werden zudem durch äußere Bedingungen beeinflusst. Dabei stehen Temperatur und Luftfeuchtigkeit im Vordergrund. Bei oxidationsanfälligen Substanzen spielt Licht eine Rolle.

2.2 Stabilitätscharakterisierung von Dispersionen und Emulsionen

Als Dispersion oder disperse Systeme werden Systeme definiert, die aus zwei oder mehreren nicht mischbaren Phasen bestehen, von denen eine kontinuierlich und mindestens eine andere fein verteilt ist [59] [60]. Emulsionen sind disperse Systeme aus zwei oder mehr flüssigen nicht mischbaren Phasen, die aus einer kontinuierlichen Phase und mindestens einer weiteren flüssigen Phase bestehen [61]. Dabei ist die eine Phase in Form von kleinen Tropfen in der anderen dispergiert [59].

Disperse Systeme neigen zur Phasentrennung [62], jedoch stellen industrielle Prozesse die Anforderung an Dispersionen, innerhalb der Lebensdauer – von der Produktion bis zur Weiterverwendung oder Anwendung beim Endkunden – keine sichtbaren Veränderungen aufzuzeigen. Diese Veränderungen können verschiedene Ursachen haben. Bei Emulsionen wird in folgende Entmischungsvorgänge unterschieden:

- Aufrahmen bzw. Sedimentation,
- Aggregation und
- Koaleszenz [63][64].

Die Migrationsphänomene „Aufrahmen“ und „Sedimentation“ sind in der Abbildung 2 grafisch dargestellt.

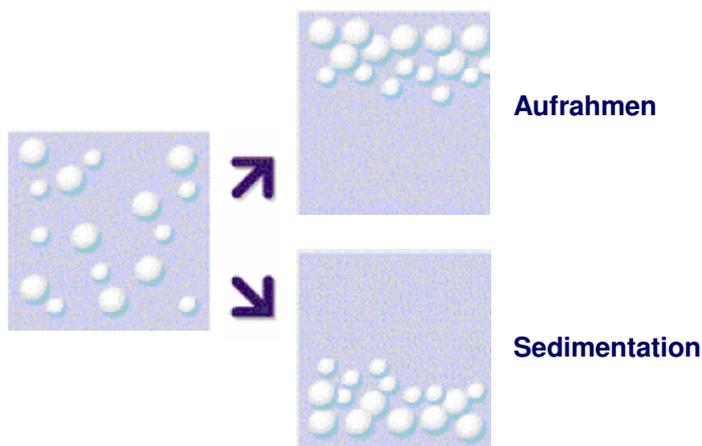


Abbildung 2: Aufrahmen und der Sedimentation [65]

Zum **Aufrahmen** der Emulsion oder Dispersion kommt es, wenn die Dichte der dispergierten Phase kleiner ist als die der kontinuierlichen. Die Trennung der Phasen erfolgt durch das Aufsteigen der dispergierten Phase.

Die **Sedimentation** ist ein ähnliches Phänomen wie das Aufrahmen. Hier ist die Dichte der dispergierten Phase größer als die der kontinuierlichen, so dass sich die dispergierte Phase am Boden absetzt.

Die **Aggregation** oder Flockung bezeichnet die Zusammenlagerung von dispergierten oder suspendierten Teilchen zu Aggregaten bzw. Flocken. Dagegen versteht man unter **Koaleszenz** die Vereinigung disperser Teilchen zu größeren Partikeln. In Abbildung 3 sind beide Phänomene graphisch dargestellt.

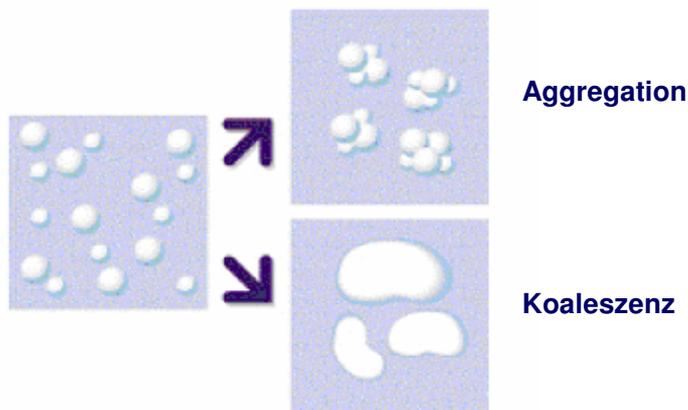


Abbildung 3: Aggregation und Koaleszenz [65]

Die Entmischung von Dispersionen und Emulsionen werden zum Teil immer noch phänomenologisch bzw. visuell beurteilt. Dabei wird die Probe in einen Zylinder gefüllt und die Veränderungen über lange Zeiträume hinweg beobachtet. Weitere Methoden zur Charakterisierung der Stabilität von Dispersionen sind photometrische Messungen, die Turbiditäts-Wellenlängen-Methode, Ultramikroskopie oder Photonen-Korrelations-Spektroskopie [64].

Auf dem Markt gibt es weitere Messmethoden zur Charakterisierung der Stabilität von Dispersionen, wie z. B.:

- Charakterisierung nanoskaliger Dispersionen und Emulsionen mit einer speziellen Lichtstreuungstechnik – Weiterentwicklung der Photon-Korrelations-Spektroskopie (3-D Kreuz-Korrelationstechnik; Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung – Klebtechnik und Oberflächen, Bremen) [66]
- Stabilitätsvorhersagen bezüglich Entmischung mittels Ultrazentrifuge (LUMiFuge[®]; L.U.M. GmbH, Berlin) [67]
- Stabilitätsvorhersagen von Dispersionen mittels Leitfähigkeitsmessung (DualCON[™]; ITEC-IFAC TECHNOLOGY GmbH & Co. KG, Duisburg) [68]
- Stabilitätsvorausagen und Diagnosen von Instabilitäten mittels Transmission und Rückstreuung (Turbiscan; Formulacion, l'Union, France) [69]

In dieser Arbeit wird zur Stabilitätscharakterisierung ein Turbiscan-Messgerät verwendet. Im Folgenden werden das Messprinzip und die Auswertung von Turbiscan-Messungen beschrieben.

2.2.1 Stabilitätscharakterisierung von dispersen Systemen mit der Turbiscan-Technologie

Die Turbiscan Messtechnik ermöglicht die Stabilitätscharakterisierung von Dispersionen [70]. Entmischungsphänomene können fünf bis 50 mal schneller erkannt werden als mit dem Auge [71]. Außerdem ist die Bestimmung der Phasenverhältnisse sowie des mittleren Partikeldurchmessers in transparenten und opaken Medien möglich, ohne dass die Proben aufbereitet werden müssen [65] [72].

Das Messprinzip

Das Messprinzip beruht auf der Ermittlung der Intensität der Transmission und Rückstreuung (Backscattering) des Mediums im Verhältnis zur Intensität des eingestrahltten Lichtes, sowie deren zeitlichen Veränderungen. In Emulsionen oder Dispersionen haben die emulgierten Fetttropfchen, fein verteilte Feststoffpartikel oder Gasblasen, einen starken Einfluss auf die Transmission und Lichtrückstreuung. Grund dafür sind die Unterschiede im Brechungsindex zwischen der Matrix und dem dispergierten Medium. Wenn eine Phasenseparation oder Veränderung der Phasengleichgewichte auftritt, verändert sich die Konzentration der dispergierten Phase örtlich und damit die Transmission oder/und die Rückstreuung. [65]

In der Abbildung 4 ist das Prinzip der Messung abgebildet.

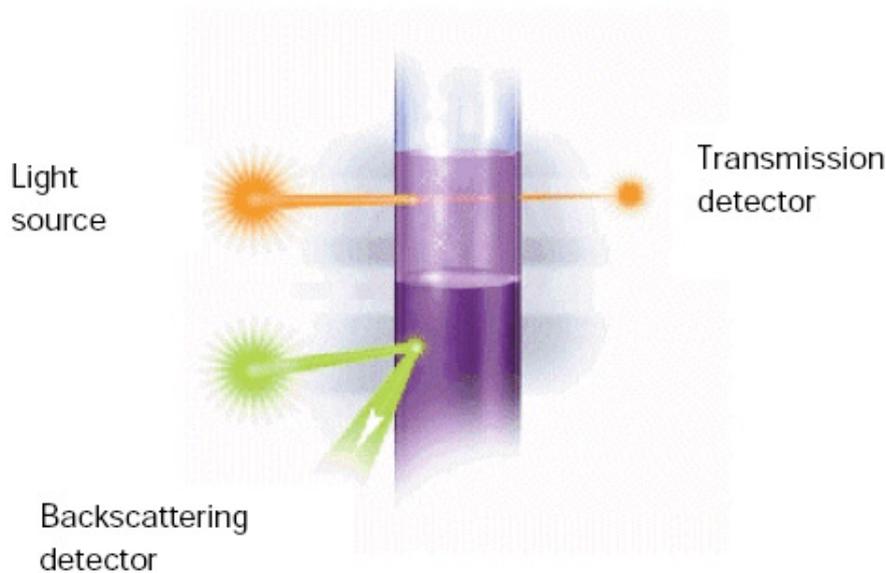


Abbildung 4: Messprinzip des Turbiscans [65]

Die Auswertung

Es gibt zwei verschiedene Messprogramme; zum einem werden im Scan-Modus die Transmission und Rückstrahlung über die gesamte Probenlänge alle 40 μm gemessen, so entsteht ein „Fingerabdruck“ der Probe. Zum anderen erfolgt in dem Modus „Fixed Position“ die Messung auf einer bestimmten Höhe, dies wird z. B. bei Schäumen angewandt. Die Messung wird nach einem gewählten Zeitplan mehrmals wiederholt. Die Auswertung erfolgt über zwei von der Turbiscan-Software erstellter Diagramme. In dem einem wird die Transmission über die Probenhöhe angezeigt, im anderen die Rückstrahlung über die Probenhöhe [65].

Im Scan Modus kann durch den Vergleich der Kurvenverläufe zu verschiedenen Zeitpunkten die Homogenität und Stabilität der Proben über die Zeit bestimmt werden. Bei einer homogenen Probe wird der Verlauf der Transmission und Rückstrahlung parallel zur Achse verlaufen und über die Zeit gibt es keine signifikante Änderung des Kurvenverlaufs. Dagegen gibt es bei inhomogenen Proben oder Entmischungen über die Zeit typische Veränderungen des Kurvenverlaufs. Die Entmischungspänomene von Dispersionen – Aufrahmen, Sedimentation, Aggregation und Koaleszenz – können mit dem Turbiscan erkannt werden. Im Folgenden werden die entsprechenden Kurven des Turbiscan für die Phänomene kurz beschrieben [65].

Aufrahmen

In der Abbildung 5 ist ein typischer Verlauf der Aufrahmung dargestellt. Auf der y-Achse ist die Rückstrahlung und auf der x-Achse die Probenhöhe aufgetragen. Die Zeitkurven sind rechts angegeben. Es startet mit der pinken Kurve über blau und grün endet mit der roten Kurve. Man sieht deutlich die Abnahme der Rückstrahlung im unteren Bereich der Probe und die optische Verdichtung am oberen Rand.

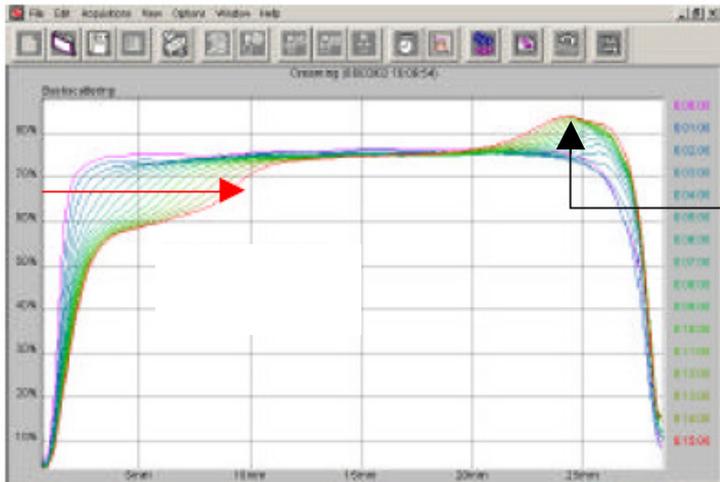


Abbildung 5: Typischer Verlauf beim Aufrahmen [65]

Bei konzentrierten Emulsionen gibt es ein anderes Bild (Abbildung 6) hier nimmt die Rückstrahlung am Probenende ebenfalls ab.

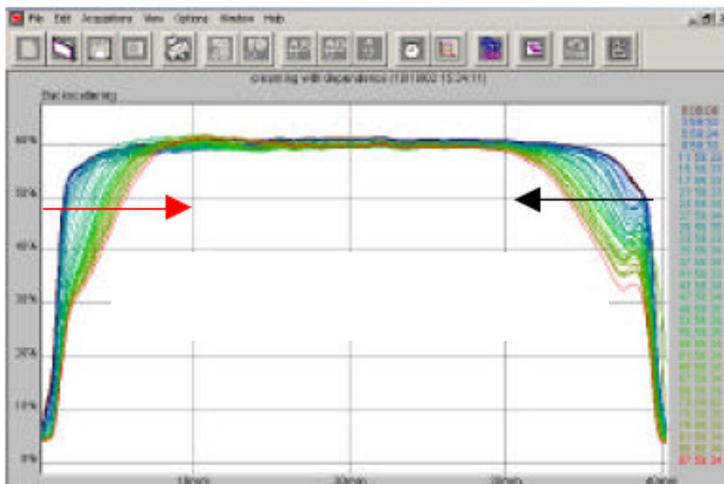


Abbildung 6: Typischer Verlauf beim Aufrahmen für konzentrierte Emulsionen [65]

Sedimentation

In der Abbildung 7 kann man das Phänomen der Sedimentation erkennen. Hier erhöht sich die optische Dichte und damit die Rückstrahlung am Boden der Probe. Gleichzeitig tritt eine Aufklärung am Kopf der Probe auf.

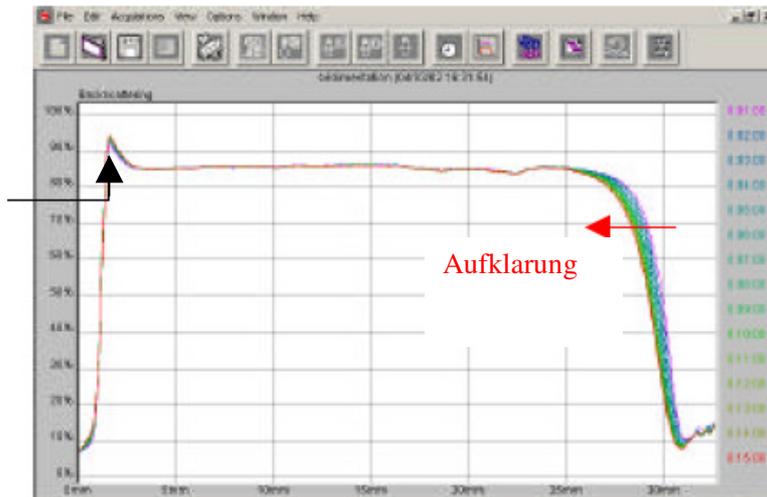


Abbildung 7: Typischer Verlauf bei der Sedimentation [65]

Aggregation und Koaleszenz

Aggregation und Koaleszenz sind sehr unterschiedliche Phänomene, führen aber beide zur Zunahme der Partikelgröße und werden so durch den Turbiscan erfasst. In der Turbiscan-Grafik, Abbildung 8, ist die Vergrößerung der Partikel durch eine Erniedrigung der Rückstrahlung über die gesamte Probenhöhe zu erkennen.

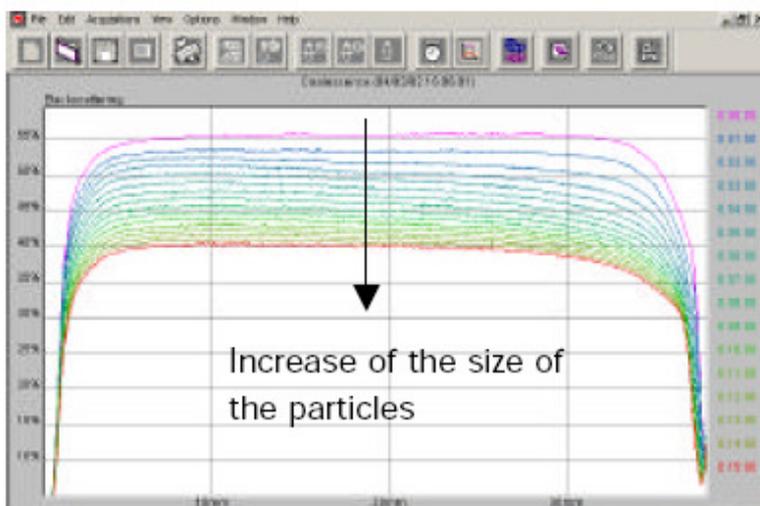


Abbildung 8: Typischer Verlauf der Aggregation und Koaleszenz [65]

2.3 Gaschromatographie

Um den Gehalt an Aromen festzustellen, werden in der Praxis gaschromatographische Analysen durchgeführt.

In diesem Abschnitt wird kurz auf die Grundlagen der Gaschromatographie sowie der Headspace-Analyse eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf dem Nachweis von leichtflüchtigen Substanzen. Die in der Arbeit verwendete Methode ist ausführlich im Abschnitt 4.6 beschrieben.

2.3.1 Headspace-Gaschromatographie (HSGC)

Die Headspace-Analyse (HS) ist seit Anfang der 60er Jahre zur Analyse leichtflüchtiger Verbindungen im Einsatz. Der Name stammt aus den Anfängen der Analytik, er bezeichnete den Kopfraum in Konserven, dessen Zusammensetzung hinsichtlich Aromastoffe analysiert wurde. Heute bezeichnet er allgemein die Analyse der Dampfphase, die sich mit einer flüssigen oder festen Phase einer Probe in einem geschlossenen System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Aus diesem Grund wird sie auch als Kopf- oder Dampfraumanalyse bezeichnet. Die flüchtigen Stoffgemische der Dampfphase werden fast ausschließlich mit der Gaschromatographie analysiert, diese Kombination wird als Headspace-Gaschromatographie (HSGC) bezeichnet [73] [74].

In den folgenden Abschnitten werden kurz die Grundlagen der Gaschromatographie sowie die Headspace-Analytik erläutert.

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine physikalische Methode zur Stofftrennung und gehört zu den Standardmethoden in der Analytik. Durch die Gaschromatographie können sowohl flüchtige Stoffe als auch durch Pyrolyse und Derivatisierung freigesetzte Stoffe analysiert werden. Jedoch dürfen sich die zu analysierenden Stoffe durch das Verdampfen nicht zersetzen. Hauptanwendungsgebiet der Gaschromatographie ist die Trennung von komplizierten niedermolekularen organischen Substanzgemischen [75].

Die stationäre Phase in der Säule wird von der mobilen gasförmigen Phase durchströmt und die einzelnen Substanzen der Probe treten in Wechselwirkung mit der stationären Phase [76]. Dadurch verlassen diese die Säule getrennt in charakteristischen Zeitabständen und können dann detektiert werden [77].

Es gibt je nach Probe verschiedene Probenaufgabesysteme. Am häufigsten werden für flüssige Proben Split/Splitless-Injektoren verwendet. Eine spezielle Form der Probenaufgabe ist das Headspace-Verfahren.

Headspace-Methoden

Es gibt zwei verschiedene Headspace-Methoden, sie unterscheiden sich in der Probennahme. Bei der **statischen HSGC** wird nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mit einer gasdichten Spritze aus der Gasphase einmalig eine Probe entnommen und mittels GC analysiert. Bei der **dynamischen HSGC** ("purge and trap"-Technik) wird ein Gasstrom durch die Probe geleitet und damit werden die flüchtigen Verbindungen der Gasphase kontinuierlich ausgetrieben. Sie werden an einen Träger adsorbiert und angereichert, bis alle flüchtigen Bestandteile der Probe entfernt sind. Nach einer thermischen oder Lösungsmittel-Desorption erfolgt dann die GC-Analyse [78].

Der Vorteil der dynamischen HSGC ist ihre bessere Nachweisgrenze von Spurenbestandteilen. Die statische HSGC ist dagegen einfach, schnell und gut automatisierbar. Infolgedessen wird sie in der Qualitätssicherung vielfältig angewendet [78].

Für qualitative Analysen ist die Headspace-Analyse gut anwendbar. Bei den quantitativen Bestimmungen gibt es jedoch einiges zu beachten, denn die Headspace-Analyse ist ein indirektes Verfahren. Es muss von der geringen Konzentration in der Dampfphase auf die gesamte Probe rückgeschlossen werden. Dabei müssen die Einflüsse der Matrix beachtet werden. Aus diesem Grund werden die Eichkurven mit der Analysenmatrix aufgestellt oder die Gleichgewichtskonzentration im Dampfraum wird durch die Zugabe von Salz vergrößert [73].

Die Headspace-Analyse wird unter anderem zur Identifizierung von Aromastoffen aus Tee, Kaffee, Wein oder Früchten eingesetzt. Dabei wird oft ein sogenannter „Fingerprint“ oder ein Aromagramm erstellt und mit einer Referenz verglichen. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Blutalkoholbestimmung [74].

Headspace-Analysen von leichtflüchtigen Substanzen in der Literatur

Im Folgenden werden einige in der Literatur veröffentlichte Studien beschrieben, in denen flüchtige Substanzen mit der statischen HSGC nachgewiesen werden. Dies war Grundlage für die Entwicklung einer statischen Headspace-Methode zur Quantifizierung von flüchtigen Substanzen in dieser Arbeit.

Romeu-Nadal et al. stellen eine Methode vor, um flüchtige Komponenten in Milchpulver zu analysieren. Ziel war eine schnelle Methode, um die Haltbarkeit bzw. Oxidationsprodukte von pulverförmiger Säuglingsmilch nachzuweisen [79]. Es wurden verschiedene Tests durchgeführt, um die optimalen Messparameter festzustellen. Die wichtigsten Systemgrößen der Methode sowie der nachfolgenden Methoden sind in Tabelle 4 dargestellt. Weel et. al. bestimmen den Einfluss von Emulsionseigenschaften wie Tropfengröße auf die Freisetzung von Estern [80]. Mit dem Vergleich der Analysemethoden Festphasenmikroextraktion (SPME) und HS bei der Analyse von Bierkomponenten beschäftigen sich Jelen et. al. [81]. Mori et. al. bestimmen Fluoracetat in wässrigen Proben [82].

Tabelle 4: Parameter der verschiedenen HSGC-Methoden

Autor	Romeu-Nadal [79]	Weel [80]	Jelen [81]	Mori [82]
Thema	Analyse von flüchtigen Komponenten in Milchpulver	Einfluss von Emulsionseigenschaften auf die Freisetzung von Estern	Bestimmung von Alkoholen und Estern in Bier	Fluoracetat in wässrigen Proben
Analyten	Propanal, Pentanal, Hexanal	Ethylacetat, Buttersäure, Hexansäure, Geranylacetat	Ethylacetat, Isobutylacetat, Ethylbutyrat, Butylacetat, Isoamylacetat...	Fluoracetat
Lösungsmittel	Wasser	-	-	-
Interner Standard	Butylacetat	-	1-Pentanol	Toluene
Inkubationstemperatur	60 °C	30 °C	50 °C	60 °C

Inkubationszeit	15 min	20 min	30 min	15 min
Säule	Supelcowax-10 (bonded, Carbowax 20 M polyethylene glycol) 60 m × 0,32 mm i.d., 0,25 µm Filmdicke	CPSIL 5 CB (low-bleed column, Varian Chrom-pack) 44 m × 0,32 mm i.d., 1,2 µm Filmdicke	Stabilwax (Restec, USA, capillary column) 30 m × 320 µm i.d., 1 µm Filmdicke	CBP10 5% (phenylmethylpolysiloxane fused-silica capillary column) 25 m × 0,33 mm i.d., 0,5 µm Filmdicke
Detektor	FID	FID	FID	FID

2.4 Concentrated Powder Form (CPF)-Technologie

Die Concentrated Powder Form (CPF)-Technologie ist ein Hochdrucksprühverfahren mit dem Flüssigkeiten homogen auf Pulver aufgebracht werden [83] [84]. Es ist möglich, Pulver bis zu einem Flüssigkeitsgehalt von 80 % zu beladen; wobei nahezu alle Flüssigkeiten hinsichtlich Viskosität und Polarität geeignet sind. Die Technologie ermöglicht die gleichmäßige Beladung von Pulvern mit Flüssigkeiten wie Aromen, Extrakten, Verdickern o. ä..

Die Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Anlage.

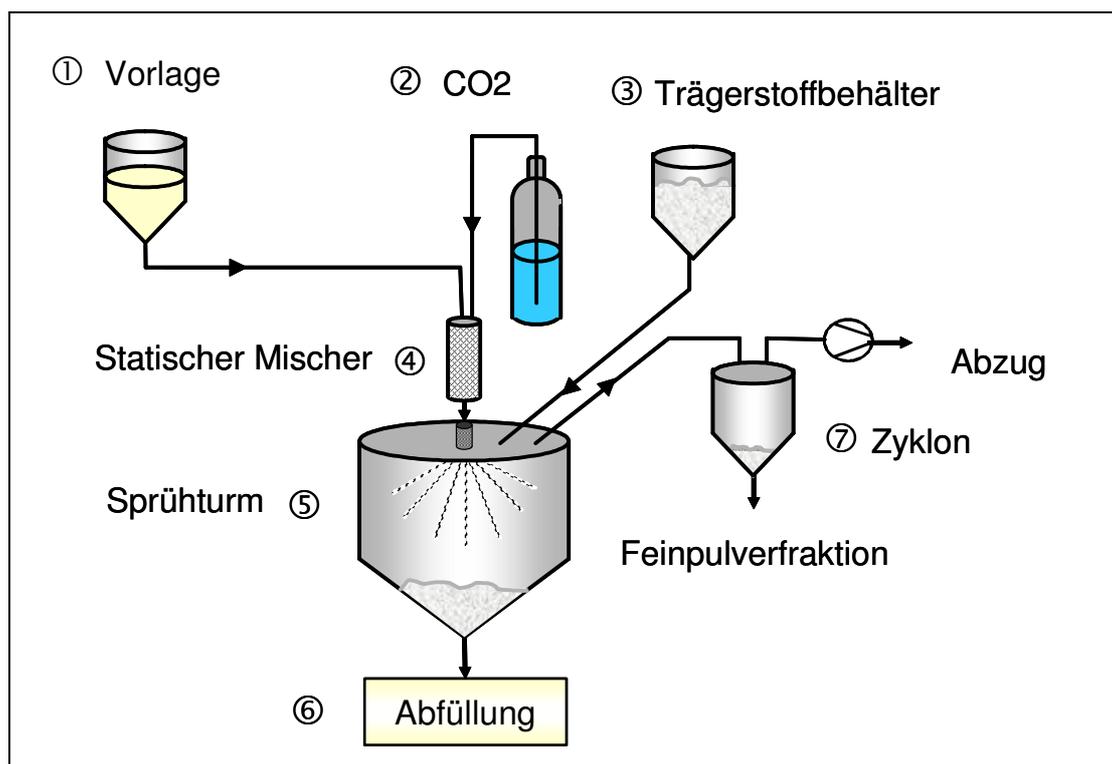


Abbildung 9: Fließschema einer CPF-Sprühanlage

Die zu pulverisierende Flüssigkeit aus der Vorlage ① wird durch Membranpumpen in den statischen Mischer ④ geleitet. Dort wird die flüssige Mischung mit überkritischem CO₂ ② vermischt. Zum einen sinkt dadurch die Viskosität der Flüssigkeit, so dass es möglich ist, auch hochviskose Flüssigkeiten bei moderaten Temperaturen zu verarbeiten; zum anderen wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt, infolgedessen erhöht sich die Dispergierbarkeit. Das Gemisch wird dann über eine Düse in einem Sprühturm ⑤ entspannt. Die Expansion

führt zur Ausdehnung des Kohlendioxides in den versprühten Tröpfchen, so dass diese nochmals in feinste Tröpfchen zerrissen werden. Dieser Flüssigkeitsnebel trifft im Sprühturm auf den pulverförmigen Trägerstoff ③, der pneumatisch in den Sprühturm gefördert wird. Durch die intensive Durchmischung der beiden Stoffströme entsteht ein homogen beladenes Pulver ⑥. Die Feinpulverfraktion wird durch einen Zyklon ⑦ abgeschieden.

2.5 Sensorische Beurteilung

Um die Qualität von Lebensmitteln und speziell von Aromen zu beurteilen, ist ein wesentlicher Bestandteil die sensorische Beurteilung der Produkte.

Die sensorische Prüfung eines Produktes erfolgt anhand verschiedener Eindrücke:

- visuell (Farbe, Form, Struktur).
- olfaktorisch (Geruchseindrücke)
- gustatorisch (Geschmackseindrücke).
- auditiv (Geräusche, die z. B. beim Kauen entstehen) [85].

In der Literatur [86] [87] werden verschiedene sensorische Prüfmethode beschrieben. Dabei wird in analytische und hedonische Methoden unterschieden. Bei den analytischen Methoden werden die Versuche im Sensoriklabor mit einem geschulten Panel durchgeführt. Übliche Tests sind Schwellenprüfungen, Unterschiedsprüfungen, Rangordnungsprüfungen, Beliebtheitstests bzw. Intensitätsbeurteilungen mittels einer Skala und deskriptive Prüfungen. Bei den hedonischen Prüfungen beim Konsumenten werden vor allem Akzeptanz und Präferenztests durchgeführt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Rangordnungs- und Beliebtheitstests gehören zu gebräuchlichen Methoden in der Praxis.

2.6 Erkenntnisse aus den vorangegangenen Projekten

In den Jahren 2000 bis 2003 wurden im Adalbert-Raps-Zentrum, TU-München² einige Projekte zur Mikroverkapselung mit der CPF-, Sprühtrocknungs- und Wirbelschichttechnologie durchgeführt. In diesem Kapitel sind die für meine Arbeit wichtigsten Ergebnisse der vorangegangenen Projekte zusammengestellt.

Die CPF-Technologie wurde konzipiert, um Flüssigkeiten zu freifließenden Pulvern zu verarbeiten, denn Pulver sind in der Produktion meist leichter zu verarbeiten als Flüssigkeiten. Bei der Entwicklung stand die Pulverisierung von öligen und viskosen Gewürzextrakten im Vordergrund.

Für die Pulverisierung leichtflüchtiger Aromen werden an diese Technologie zusätzliche Anforderungen gestellt. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe einer Auswahl an Modellaromakomponenten eine Optimierung der CPF-Technologie hinsichtlich des Versprühens leichtflüchtiger Substanzen durchgeführt. Die ermittelten Parameter für das Versprühen von Aromen sind im Abschnitt 4.4.1 angeführt. Auf die analytische Quantifizierung von den Modellaromen wird im nächsten Abschnitt 2.6.1. eingegangen.

In einem weiteren Projekt wurde in einer Verkostungsreihe Sprühtrocknungsprodukte mit Produkte der CPF-Technologie verglichen [88]. Bei den Sprühtrocknungsprodukten wurden

² Das Adalbert-Raps-Zentrum für Arznei- und Gewürzforschung ist eine Forschungskoooperation zwischen den Lehrstühlen für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie (Prof. Dr. Dr. Harun Parlar) und Maschinen- und Apparatekunde (Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer) der TU München mit der Adalbert-Raps-Stiftung, Kulmbach.

die Aromen unter gleichzeitigem Einschluss in ein schützendes Hüllmaterial pulverisiert. Dagegen wurde bei den CPF-Produkten das Aroma ohne Einschluss in einem Kapselmaterial versprüht. Hier wurde – wie unter 2.4 beschrieben – ein pulverförmiger Hilfsstoff mit dem Aroma getränkt.

Bei der Verkostung zeigte die CPF-Technologie hinsichtlich der Produktion von pulverisierten, leichtflüchtigen Aromakomponenten deutliche Vorteile gegenüber der Sprühtrocknung. In einem Rangordnungstest von frisch hergestellten Produkten stellte sich ein klarer sensorischer Vorteil für die CPF-Produkte heraus. Jedoch wiesen in einem Licht- und Lagertest die gelagerten CPF-Produkte gegenüber den Sprühtrocknungsprodukten eine geringere Lagerstabilität und höhere Lichtempfindlichkeit auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Aroma des Sprühtrocknungsproduktes verkapselt war und das Aroma auf dem CPF-Produkt dagegen ohne schützendes Kapselmaterial den äußeren Einflüssen wie Licht und Sauerstoff ausgesetzt war.

2.6.1 Quantifizierung von Aromaverlusten

Um den Verlust von Aroma bzw. eine Aromaprofilverzehrung objektiv erfassen zu können, wurde ein Modellaroma entwickelt. Durch dieses Modell können allgemeingültige Aussagen über einflussnehmende Parameter im Verfahren und der Rezeptur getroffen werden. Weiter ermöglicht es, einen Vergleich des CPF-Verfahrens mit herkömmlichen Sprühverfahren – wie der Wirbelschichttechnologie – vorzunehmen.

Für die Analyse des Modellaromas wurde ein aufwendiges und teures Verfahren entwickelt, in dem die Aromen mittels eines Perforators aus der Rezeptur bzw. dem beladenen CPF-Pulver extrahiert werden. Der gewonnene Extrakt wird dann durch Destillation eingeeengt und gaschromatographisch analysiert. Als Standards für die Analytik dienen Methyl ester der Valeriansäure und Dekansäure. Diese Methode wird in dieser Arbeit verwendet und im Abschnitt 4.5 ausführlich beschrieben.

Die Modellaroma-Mischung besteht aus einer definierten Anzahl an Substanzen aus unterschiedlichen chemischen Klassen, die in Aromen häufig auftreten und mittels instrumenteller Analytik gut nachweisbar sind. Zuerst umfasste das Modellaroma bis zu 13 Substanzen (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11), doch haben sich in den vorangegangenen Arbeiten sieben Komponenten als ausreichend herausgestellt.

In der Tabelle 5 sind einige physikalische Eigenschaften der sieben Aromakomponenten dargestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften der sieben Aromakomponenten

Aromakomponenten	CAS-RN	Siedepunkt [°C]	Relative Molmasse M_R
Isoamylalkohol	123-51-3	131	88,15
Buttersäureethylester	105-54-4	121	116,16
2-Heptanon	110-43-0	150	114,19
Capronsäureethylester	123-66-0	168	144,21
Limonen	138-86-3	176	136,24
2-Ethylphenol	90-00-6	207	122,16
Caprinsäureethylester	110-38-3	245	200,32

Aus der Klasse der Alkohole wurde Isoamylalkohol (3-Methylbutan-1-ol) ausgewählt. Isoamylalkohol trägt z. B. zum Gäraroma von Weißbrot [89] und Wein bei [90] und spielt eine Rolle in Aromakompositionen für Fruchtaromen [91] [94] [95].

Die drei Ethylester der Carbonsäure mit 4, 6 und 10 C-Atomen (Buttersäure-, Capronsäure- und Caprinsäureethylester) sind stabile Verbindungen, die nur aufgrund ihrer Flüchtigkeit diskriminiert werden.

- Buttersäureethylester (Synonym: Ethylbutyrat) ist ein Fruchtester der z. B. in Apfel, Ananas, Banane, Birne und Erdbeere vorkommt [92] [93].
- Capronsäureethylester (Synonyme: Hexansäureethylester, Ethylcapronat, Ethylhexanoat) ist Bestandteil von Gärungsgetränken und deren Destillaten [92]. Mit seinem starken fruchtigen Geruch, der an Ananas erinnert, tritt er in vielen Früchten und Fruchtaromen auf [91].
- Caprinsäureethylester (Synonym: Ethyldecanoat) ist ein Bestandteil von Wein [94].

Die Komponente 2-Heptanon gehört zu den Ketonen und riecht fruchtig [95].

(+)-Limonen kommt in der Natur sehr häufig vor z. B. in Pomeranzen-, Kümmel-, Dill- und Zitronenöl [96]. Die Aromakomponente riecht nach Zitrone und ist sehr reaktiv [91]. Sie reagiert empfindlich auf Licht, Luft, Wärme, ist alkali- und säureempfindlich und autoxydiert zu Carvon [96].

Als Stellvertreter der Stoffgruppe der Phenole wurde das Phenolderivat 2-Ethylphenol ausgewählt. Phenole sind weit verbreitet als Bestandteile von etherischen Ölen sowie von Farb-, Gerb-, Riech-, Geschmacks- und Wuchsstoffen in vielen Pflanzen [97].

Lösungsmittel für das Modellaroma sind die in der Lebensmittelindustrie übliche Fette: Triacetin, Propandiol und Neutralöl.

Die Rezeptur des Modellaromas ist in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Einfluss der Polarität der Aromakomponenten und der Lösungsmittel auf die Retention

Bei der Optimierung der CPF-Technologie stellte sich heraus, dass bevorzugt unpolare Aromakomponenten ausgetrieben wurden.

In der Abbildung 10 ist die Wiederfindung der Modellaromakomponenten auf dem CPF-Pulver direkt nach der Produktion dargestellt. Die Wiederfindung bzw. der Gehalt in Prozent ergibt sich aus dem Vergleich der Aromakomponenten in der Sprühlösung mit denen im beladenen Pulver. Dieser Vergleich gibt Hinweise auf Verluste während der Pulverisierung. Die Ergebnisse für alle drei Lösungsmittel – Neutralöl, Triacetin und Propandiol – sind unten aufgeführt. Für diesen Versuch wurde ein Modellaroma mit dreizehn Aromakomponenten verwendet. Die Komponenten sind auf der Abszisse des Diagrammes und die Wiederfindung auf der Ordinate aufgeführt.

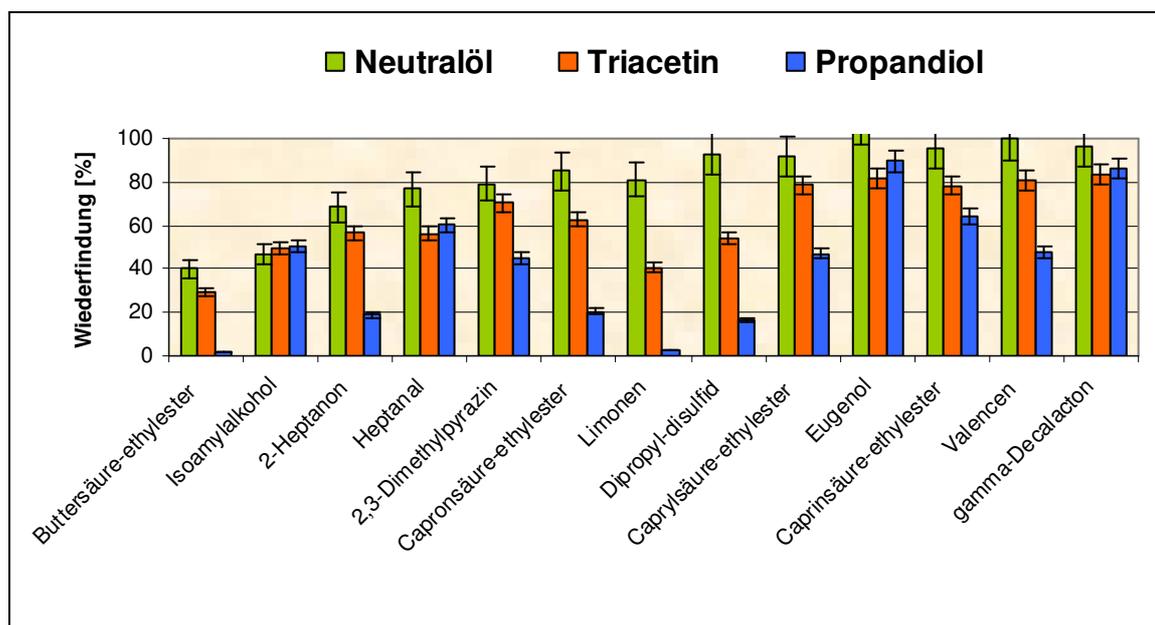


Abbildung 10: Wiederfindung der Aromakomponenten formuliert in drei verschiedenen Lösungsmitteln nach der Pulverisierung mittels des CPF-Verfahrens [98]

Es wurde beobachtet, dass die höchsten Wiederfindungsraten auf dem Pulver mit Neutralöl als Lösungsmittel erreicht werden. Bei Triacetin als Lösungsmittel ergaben sich etwas niedrigere Werte und bei Propandiol wurde von den unpolaren Substanzen wie Limonen ein deutlich niedrigerer Gehalt nachgewiesen.

Die Polarität der Komponenten sowie die Art des Lösungsmittels übte einen großen Einfluss auf die Wiederfindung der Aromakomponenten auf dem Pulver aus.

Hauptursache für diesen Verlust ist die Verwendung von CO_2 . In dem statischen Mischer der CPF-Anlage wird das Modellaroma mit dem CO_2 gemischt. Die Modelaromen sind in einem der drei oben genannten Lösungsmittel gelöst. Die Löslichkeit der Komponenten ist umso besser, je ähnlicher die Polarität ist bzw. die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes sind. Somit neigen unpolare Komponenten dazu, sich in unpolaren Lösungsmitteln zu lösen. Die unpolare Komponente Limonen wird im statischen Mischer bevorzugt in die unpolare Phase übergehen. Im Mischer sind die Phasen, das CO_2 und das Lösungsmittel des Modellaromas. Wenn das Lösungsmittel Propandiol ist und damit eine polare Phase darstellt, geht Limonen in die unpolare CO_2 -Phase über und wird ausgetragen. Wird dagegen unpolares Neutralöl als Lösungsmittel verwendet, besteht nahezu kein Polaritätsunterschied zwischen Flüssig- und Gasphase und ein Großteil des Limonens

verbleibt gelöst im Neutralöl. Triacetin liegt in der Polarität zwischen Propandiol und Neutralöl, dies zeigte sich auch in der mittleren Wiederfindung der beobachteten Aromen.

Die Verluste unpolarer Komponenten können also durch ein geeignetes Lösungsmittel, in dem das Modellaroma formuliert ist, minimiert werden. Durch die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels kann somit der Polaritätsunterschied zwischen dem Lösungsmittel und CO₂ aufgehoben werden. Für polare Aromen ergeben sich bei allen drei Lösungsmitteln gute Wiederfindungsraten, da die polaren Verbindungen in dem Prozessgas CO₂ nicht löslich sind und somit nicht ausgetrieben werden.

In der Tabelle 6 sind die Polaritäten der Modellaromakomponenten und der drei Lösungsmittel aufgeführt. Die Polarität wird als der Logarithmus des 1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) angegeben. Der 1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} dient als Modellmaß für die Polarität bzw. die Wasser- oder Fettlöslichkeit einer Chemikalie. Je höher der K_{ow} -Wert desto unpolarer sind die Substanzen. D. h. der K_{ow} steigt mit zunehmender Fettlöslichkeit und sinkender Wasserlöslichkeit.

Tabelle 6: Polaritäten der Modellaromakomponenten und der Lösungsmittel

Modellaromakomponenten	$\log K_{ow}$ *
Aromakomponenten	
Isoamylalkohol	1.223 ± 0.188
Buttersäureethylester	1.771 ± 0.205
2-Heptanon	1.968 ± 0.192
Capronsäureethylester	2.834 ± 0.205
Limonen	4.579 ± 0.243
2-Ethylphenol	2.473 ± 0.191
Caprinsäureethylester	4.959 ± 0.206
Lösungsmittel	
Triacetin	-0.238 ± 0.263
1,2-Propandiol	-1.341 ± 0.215
Neutralöl (Glycerol tricaprylate)	9.327 ± 0.264

*Quelle: Datenbank Scifinder 2004: Software Solaris V4.67, Advanced Chemistry Development (© 1994-2005 ACD/Labs)

Die Polarität der Aromakomponenten und die Polarität, der im Verfahren verwendeten Fluide haben einen großen Einfluss auf das Aromaprofil des Produktes. Um dies zu verdeutlichen, sind in der Abbildung 11 zwei Aromaprofile dargestellt, die bei Pulverisierung des gleichen Modellaromas durch das CPF- und das Sprühtrocknungsverfahren entstehen. In diesem Diagramm ist wie in der Abbildung 11 die Wiederfindung in Prozent (aus dem Vergleich der Aromakomponenten in der Sprühlösung mit denen im beladenen Pulver) aufgetragen. Hier wurde ein Modellaroma mit zwölf Komponenten verwendet, die wie oben auf der Abszisse aufgetragen sind.

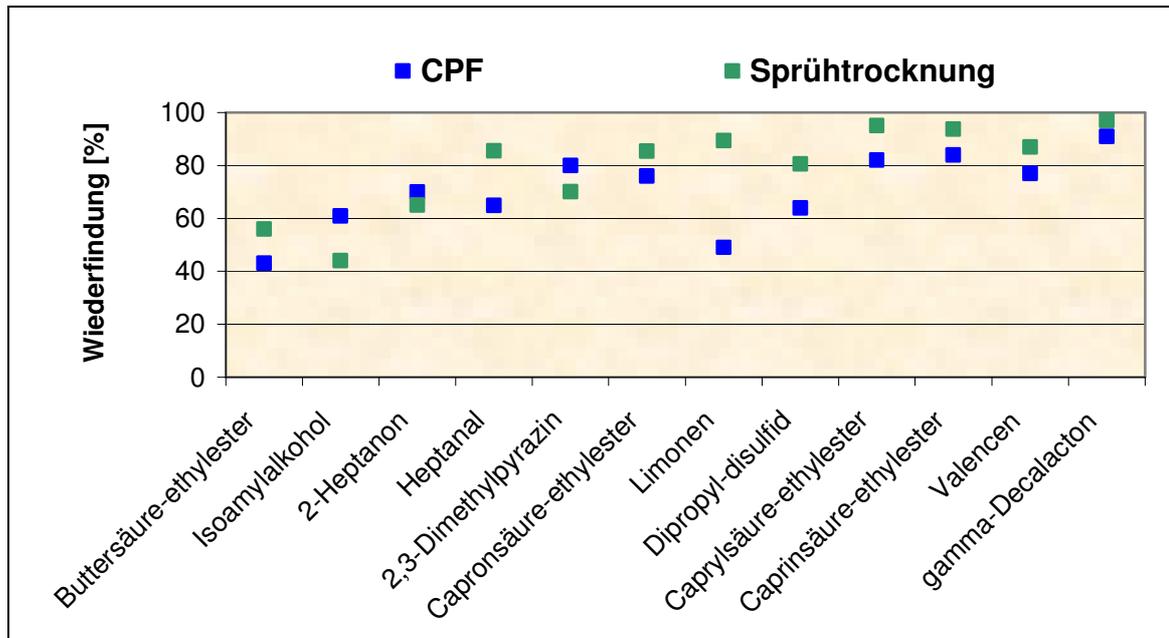


Abbildung 11: Aromaprofilverzerrung am Beispiel eines Modellaromas [99]

In dem Diagramm ist deutlich erkennbar, dass die Aromenverluste teilweise gegenläufig sind. Dies ist durch die Polarität der austreibenden Gasströme bedingt. Die Sprühtrocknung folgt dem Prinzip der Wasserdampfdestillation und treibt aufgrund der Verdampfung von Wasser verstärkt polare Aromen (z. B. Phenole) aus. Bei der CPF-Technologie dagegen werden bedingt durch die Verwendung von CO_2 als Prozessgas unpolare Aromen (z. B. Limonen) ausgetrieben.

3 Materialien und Geräte

In diesem Kapitel sind die verwendeten Geräte und Materialien unter Angabe des Herstellers oder Lieferanten aufgeführt.

3.1 Geräte und Apparaturen

Waagen

Feinwaage: Modell 3000C – 6000D; Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Schweiz.

Analysenwaage: Modell 40SM – 200A; Precisa Gravimetrics AG, Dietikon, Schweiz.

Ultraschallbad

Typ Sonorex Super RK100SH; Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Berlin.

Wasseraufbereitung

Mili-Q Plus 185 System, Serie MembraPure; Millipore GmbH, Schwalbach.

Dispergiergerät

Ultra-Turrax T25 basic; IKA-Werke, Staufen.

Dispergierwerkzeuge: S25N-25G und S25N-10G; IKA-Werke, Staufen.

Stabilitätsmessgerät nach dem Turbiscan-Prinzip

Messgerät: Turbiscan LAb Expert; Formulacion, l'Union, Frankreich.

Software: Turbiscan LAb Software Version 1.13; Formulacion, l'Union, Frankreich.

CPF

Pilot-Sprühanlage, Leistung: 1-20 kg/h, Baujahr 1999; Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach.

Kompaktierungsgefäß

Stempel: Gewicht 500 g, Durchmesser 5 cm

Zylinder: Durchmesser innen 5 cm, Höhe: 10 cm

Aufbau Perforatoranalyse

Rotations-Perforator nach Ludwig, LAT, 300 mL; Gebr. Rettberg GmbH, Göttingen.

Dimroth-Kühler, Mantellänge 250 mm; Gebr. Rettberg GmbH, Göttingen.

Vigreux-Kolonne, Durchmesser 15 mm, wirksame Höhe 200 mm; Gebr. Rettberg GmbH, Göttingen.

Destillierbrücke nach Claisen, Kühlermantellänge 300 mm; Gebr. Rettberg GmbH, Göttingen.

GPC

Gelchromatographiesäule: Länge 43 cm, Durchmesser 3 cm; ANTEC GmbH, Sindeldorf.

Gel: Bio Beads S-X3 (mit CH_2Cl_2 konditioniert); Bio-Rad Laboratories GmbH, München.

Pumpe: HPLC Pump BT 3020; Biotronik, Maintal.

Gaschromatische Analyse

Gaschromatograph: HP Series 5890 GC; Siemens AG, München.

automatische Probennehmer: Combi PAL Autosampler; CTC Analytics, Zwingen, Schweiz.

Säule: Fused-Silica-Kapillarsäule DB, 30 m x 0,25 mm; innere Beschichtung: SP-1000; J & W Scientific, Folsom, USA.

Injektor: Typ C79211-A3002-A3 split/splitless; Siemens AG, München.

Säulenofen: Typ Sichromat 1-4 mit Temperaturregelung über Kanal B / FID /WLD-Regler; Siemens AG, München.

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID); Siemens AG, München.

Datenverarbeitung: Chromeleon Client Version C.30SP8 Build 627; Dionex Corporation, Sunnyvale, USA.

Trockenschrank

Modell T6120; Heraeus, Hanau.

Lichtschrank

Typ KLT; Ehret Labor- und Pharmatechnik GmbH & Co. KG, Emmendingen.

Lichtquelle: 6 x Fluora, L 15W/77; Osram, München.

3.2 Verbrauchsmaterialien

Rundfilter für den Belastungstest

Rundfilter, aschefrei, Durchmesser 90 mm, Schwarzband, Sorte 589/1; Whatman/Schleicher & Schuell, Dassel.

Mikrofilter für die Perforatoranalyse

Multoclear-25, Filtergröße 25 mm, Porengröße 0,45µm, Polypropylen; CS - Chromatographie Service GmbH, Langerwehe.

Spritzen

	GPC	GC	HS
Modell	1010 TLL	701 N	1002-CTC
Nennvolumen	10 ml	10 µl	2,5 ml
Maße	22	26S	23
Spitzentyp	2	2	5
Sonstige Informationen	ohne Stoppfunktion, gasdicht		
Hersteller	Hamilton, Bonaduz, Schweiz	Hamilton, Bonaduz, Schweiz	Hamilton, Bonaduz, Schweiz

Septa

GC: Typ Thermogreen LB-2; 12,5 mm (1/2“); SUPELCO, Bellefonte, USA

Probengläschen

	GC	HS
Probengläschen	Rollrandgläser, braun	Rollrandgläser Typ R20/HS, klar
Nennvolumen	1,5 ml	20 ml
Kappe	Aluminiumkappe (magnetische Legierung)	Stahlkappe (magnetisch), Loch Ø 5 mm
Dichtscheibe	Naturkautschuk/PTFE, 1,0 mm	Silicon/PTFE, 3 mm
Hersteller	CS – Chromatographie Service GmbH, Langerwehe	CS – Chromatographie Service GmbH, Langerwehe

3.3 Chemikalien

Modellsubstanzen

Caprinsäureethylester, Gehalt $\geq 99\%$ (GC); Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz.
 2-Ethylphenol, Gehalt $\geq 99\%$ (GC); Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz.
 Limonen, Gehalt $\geq 99\%$ (GC); Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz.
 Capronsäureethylester, Gehalt $\geq 99\%$ (GC); Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz.
 2-Heptanon, Gehalt $\geq 99\%$ (GC); Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz.
 Buttersäureethylester, Gehalt 99%; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen.
 Isoamylalkohol, Gehalt $\geq 98\%$ (GC); Fluka Chemie GmbH, Buchs, Schweiz.
 Ethanol, Gehalt $\geq 99\%$; Merck KGaA, Darmstadt.
 Glycerintriacetat (7589 Triacetin), Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach.
 1,2-Propandiol, Gehalt 99 % (GC); Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen.
 Neutralöl (Delios V), mittelkettiges Triglycerid, Grünau, Illertissen.

Modellaroma-Mischung

Für die Herstellung von 900 g Modellaroma-Konzentrats wird in einem 1000 ml Gefäß 350 g Lösungsmittel (Triacetin, 1,2-Propandiol oder Neutralöl) vorgelegt. Dann werden gemäß der Flüchtigkeit jeweils 32,4 g der folgenden Aromen zugegeben, d. h. zuerst die Schwerflüchtigen und zum Schluss die Leichtflüchtigen:

- Caprinsäureethylester
- 2-Ethylphenol
- Limonen
- Capronsäureethylester
- 2-Heptanon
- Buttersäureethylester
- Isoamylalkohol

Schließlich wird das Gefäß mit weiteren 323,2 g Lösungsmittel aufgefüllt.

Die resultierenden Modellaroma-Mischungen – mit 36000 ppm pro Komponente – werden unterschieden in:

- Modellaroma in Triacetin (MAT),
- Modellaromen in 1,2-Propandiol (MAP) und
- Modellaromen in Neutralöl (MAN).

Für die Versuche wird meist mit einer Verdünnung von 1000 ppm pro Aroma gearbeitet. Dies erhält man durch die Zugabe von 50 g des Konzentrats zu 1750 g einer Lösungsmittel/Verdicker-Mischung. Es werden auch Verdünnungen mit 5000 ppm verwendet, sie werden als fünffachkonzentriert bezeichnet. **Standards**

Valeriansäuremethylester, Gehalt 99 %; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen.
 Decansäuremethylester, Gehalt 99 %; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen.
 Essigsäure-n-butylester, Gehalt 99 %; Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe.

Lösungsmittel

Wasser, entionisiert und durch Milipore Filtration aufbereitet
 Diethylether, Gehalt $\geq 99\%$, p.a.; Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe.
 Dichlormethan, Gehalt $\geq 99,5\%$, p.a.; Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe.
 Hexan, Gehalt $> 97\%$ (HPLC); VWR International GmbH, Darmstadt.

Gase

CPF: Kohlendioxid Standard, Reinheit $\geq 99,9$ Vol.-%; AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf.

GC-Trägergas: Wasserstoff 5.0, Reinheit $\geq 99,999$ Vol.-%; AIR LIQUIDE Deutschland GmbH, Düsseldorf.

3.4 Additive

Cellulose

Name	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Methocel E 15 FG	Hydroxypropyl-Methylcellulose (HPMC), niedrige Viskosität	Dow Chemical Company, Midland, USA

Gummen und Harze

Name	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Kolophonium WW portug. Schuppen	flüssiger Rückstand der Destillation des flüchtigen Öls vom Oleoresin verschiedener Piniusspezies	C.E. Roeper GmbH, Hamburg
Schellack SSB 57 LUNA GR	Schellack ist ein natürliches Harz, das von der Lackschildlaus abgeschieden wird	Stroever GmbH & Co. KG, Bremen
Akaziengummi-Lösung I	vorgefertigte Additivlösungen aus Akaziengummi, Wasser und Stabilisatoren, Wassergehalt: 65 %	Zehentmayer, Berg SG, Schweiz
Akaziengummi-Lösung II	vorgefertigte Additivlösungen aus Akaziengummi, Wasser und Stabilisatoren, Wassergehalt: 57 %	Zehentmayer, Berg SG, Schweiz
Quick-Soluble-Agar (QSA) Type N900	Agar aus Rotalgen, Gelstärke (Nikkan-Methode) von circa 900 g/cm ³	Setexam, Kenitra, Marokko
Xanthan 7454	extrazelluläres Heteropolysaccharid von <i>Xanthomonas campestris</i>	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach
Traganth 7538	Exsudat aus Stämmen und Zweigen von Sträuchern der <i>Astragalus</i> -Arten; es besteht zu 60–70 % aus einem in Wasser quellbaren, aber nicht löslichen Anteil Bassorin und zu 30–40 % aus einer wasserlöslichen Fraktion Tragacanthin.	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach
Johannisbrotkernmehl 7638	Hauptbestandteil Galactomannan; vermahlene Endosperm der Samen der Früchte des in den Mittelmeerländern beheimateten Johannisbrotbaumes (<i>Ceratonia siliqua</i>)	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach
CEROKON Konjak Pulver 5012/1220	Bestandteil: Glucomannan; Es wird gewonnen aus der Knolle einer Pflanze, die zur Familie der Araceen gehört. Diese stammt ursprünglich aus Südostasien und wird Konjak oder Teufelszunge genannt.	C.E. Roeper GmbH, Hamburg

Name	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Resinogum DD IRX 29130	Dammargummi	CNI - Colloïdes Naturels Interna- tional, Rouen cedex, Frankreich
Fibregum AS IRX 29830	Akaziengummi = Gummi Arabikum	CNI - Colloïdes Naturels Interna- tional, Rouen cedex, Frankreich
Instant Soluble Gum Acacia 3861	Akaziengummi = Gummi Arabikum	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach
Spray dried Gum Acacia 386A	Akaziengummi = Gummi Arabikum	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach
Marcoat 125	klare, leicht gelbliche Schellack Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 %.	Syntapharm GmbH, Mülheim an der Ruhr

Proteine

Name	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Zein F4000 Regu- lar Grade	Maisprotein	Freeman Industries LLC, New York, USA

Maltodextrine

Name	DE-Wert	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Glucidex 21 (Glu- cose-sirup)	20 – 23	sprühgetrockneter Glukosesi- rup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke	Roquette, Lestrem, Frankreich
C*Dry MD01915	18,5	sprühgetrocknetes Malto- dextrin aus der enzymatischen Konversion von Maisstärke	Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld
Glucidex 12	12	sprühgetrockneter Glukosesi- rup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke	Roquette, Lestrem, Frankreich
Glucidex 6	6	sprühgetrockneter Glukosesi- rup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke	Roquette, Lestrem, Frankreich
National M2	13 – 16	Maltodextrin aus Tapioka	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbri- tanien

Stärken

Name	Beschreibung	Hersteller / Lieferant
C*Tex-Instant 12602	stabilisierte, quervernetzte Wachsmais- stärke	Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld

Name	Beschreibung	Hersteller / Lieferant
Hi-Cap 100	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
Capsul TA	chemisch modifizierte Tapiokastärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
Textra Plus	chemisch modifizierte Tapiokastärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
Capsul	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
Novation 1900	modifizierte Kartoffelstärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
Novation 1600	modifizierte Kartoffelstärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
Hylon VII	unmodifizierte Maisstärke mit hohem Amylosegehalt (ca. 70 %)	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien
C*Gel 03402	native Maisstärke	Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld
Weizenstärke 200	native Weizenstärke	Crespel & Deiters GmbH & Co., Ibbenbüren
C*EmCap 06376	stabilisierte Wachsmaisstärke	Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld
Kartoffelstärke 7773	native Kartoffelstärke	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach
N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien

Name	Beschreibung	Hersteller / Lieferant
Crystal Tex 626	modifizierte Tapiokastärke	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien

Sonstige

Name	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Chitosan Food Grade DAC	Deacetylierungsprodukt aus Chitin	Raps GmbH & Co. KG, Kulmbach

3.5 Trägerstoffe

Name	Eigenschaften	Hersteller / Lieferant
Glucidex IT 19W	pulverförmiges Maltodextrin aus Weizen DE-Wert des Maltodextrins liegt zwischen 18 und 20	Roquette, Lestrem, Frankreich
Aero-Myl 33	physikalisch modifizierte Kartoffelstärke	Südstärke GmbH, Schrobenhausen
Fibregum AS IRX 29830	weißes, geschmacks- und geruchsneutrales Pulver aus Akaziengummi	CNI - Colloïdes Naturels International, Rouen cedex, Frankreich
VIVAPUR Mikrokristalline Cellulose Type 105	freifließender, technologischer Hilfsstoff	J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG, Rosenberg
N-Zorbit M	weißes pulverförmiges Maltodextrin, das aus Tapiokastärke hergestellt wird	National Starch and Chemical Company, Manchester, Großbritannien

3.6 Wirbelschicht-Produkte

Name	Kernmaterial	Hüllmaterial
Wirbelschicht-Produkt Nr. 1	12 % Modellaroma in Triacetin	88 % N-Lok
Wirbelschicht-Produkt Nr. 2	2,3 % Modellaroma in Neutralöl (5000 ppm) formuliert in 9,7 % Akaziengummi Lösung	88 % Stärke
WS-Standard	12 % Orangenöl	88 % Stärke
WS-Emulsion	2,3 % Orangenöl formuliert in 9,7 % Akaziengummi Lösung	88 % Stärke

4 Methoden

Die Methoden basieren auf dem – in dieser Arbeit entwickelten – Auswahlkonzept zur Charakterisierung von Additiven. In einem mehrstufigen Selektionsprozess werden Additive wie Stärken, Gummen und Dextrine auf ihre Eignung als Kapselmaterial geprüft. Das Konzept ist in Abbildung 12 grafisch dargestellt und wird anschließend beschrieben. Die eingesetzten Geräte bzw. Verfahren sind in der Abbildung rechts aufgeführt.

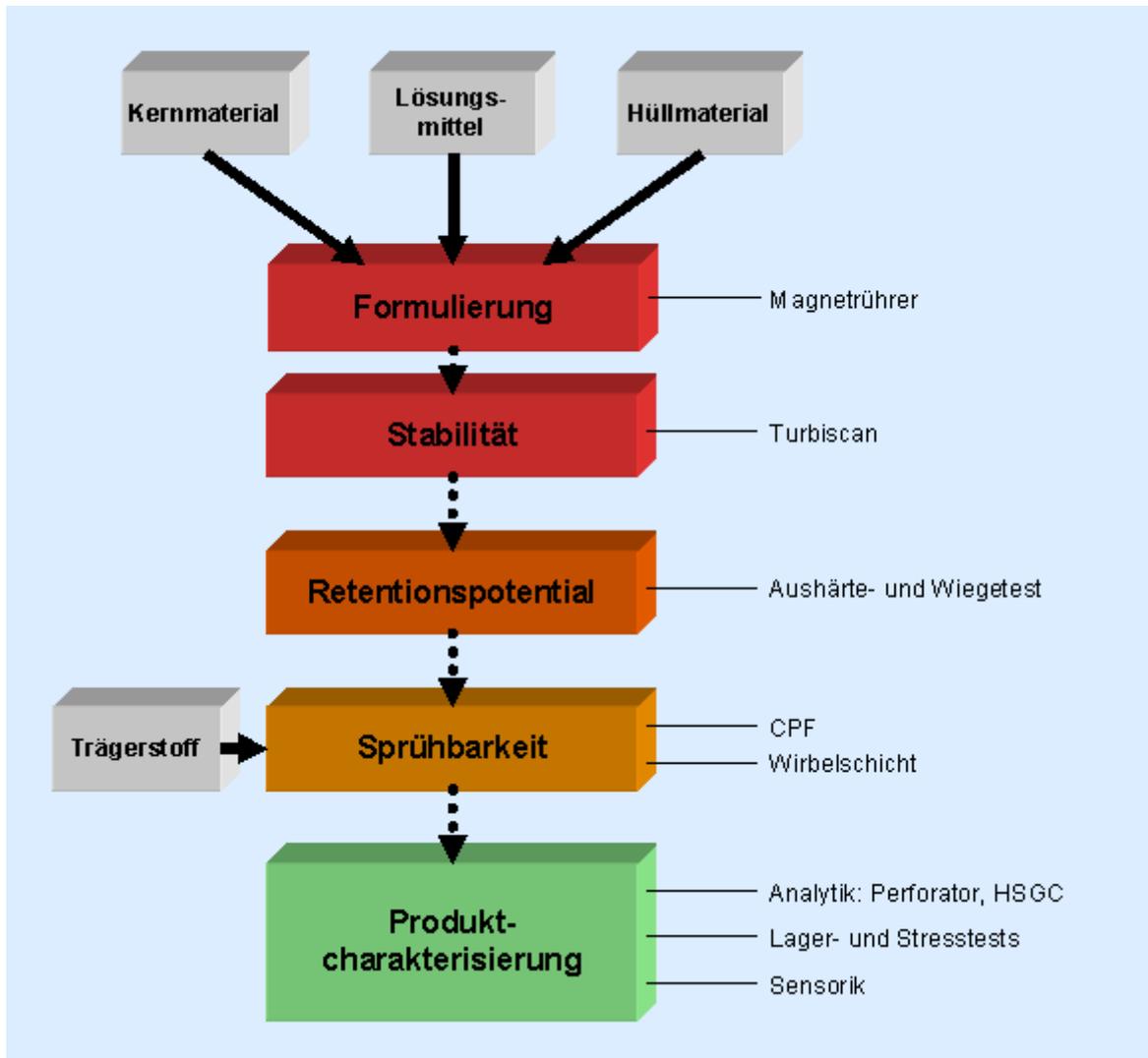


Abbildung 12: Konzept zur Charakterisierung und Auswahl von Additiven

Mit diesem Konzept werden neue Additive auf ihre Eignung als Hüllmaterial getestet. Dabei durchläuft das potentielle Kapselmaterial ein mehrstufiges selektives Testsystem. Wenn das Additiv sich in einer Teststufe als geeignet erweist, erfolgt die nächste Teststufe. Stellt sich das Additiv in einem Test als ungeeignet heraus, scheidet es aus dem Testsystem aus.

Damit eine Matrixverkapselung entstehen kann, muss das Hüllmaterial sich homogen mit dem Kernmaterial vereinen. So erfolgt als erstes die **Formulierung** einer Mischung aus einem oder mehreren Inhaltsstoffen mit einem verkapselnden Additiv oder einer Additivmischung. Als Vermittler wird ein Lösungsmittel und bei Bedarf werden Emulgatoren zugegeben. Die **Stabilität** der Mischungen wird mit dem Turbiscan bestimmt. Die Mischung sollte für eine praktikable Anwendung in der Produktion mindestens eine Stunde – besser vier Stunden – stabil bleiben.

Mischungen, die homogen und über vier Stunden stabil sind, werden in der dritten Stufe einem Aushärte- und Wiegetest unterzogen. Der Test lässt erste Rückschlüsse auf das **Retentionsvermögen** der Additive zu. Aufgrund des Gewichtsverlustes bei der Trocknung kann festgestellt werden, ob das Kernmaterial zurückgehalten wird.

Fällt der Test positiv aus, d. h. es kann eine Retention von Inhaltsstoffen nachgewiesen werden, wird in der vierten Teststufe die **Sprühbarkeit** der Mischung mit der CPF-Anlage getestet.

Wenn ein homogenes Pulver produziert werden kann, folgt die letzte Stufe des Testsystems die **analytische Prüfung** der Pulver. Die Bestimmung des Aromengehaltes bzw. der Beladung der CPF-Produkte erfolgt mittels Perforatoranalyse sowie der Headspace-Gaschromatografie (HSGC). Mit Hilfe von Modellkernen, die verschiedene Lebensmittelzusätze repräsentieren, können Verluste, Diskriminierung und Abbaureaktionen quantifizieren werden. Außerdem wird mit Hilfe von Lager- und Stressteste die Stabilität der Pulver bei der Lagerung unter Einfluss von Temperatur, Licht und Sauerstoff überprüft.

Durchläuft ein Additiv alle Tests des Konzeptes positiv, werden Pulver mit Realaromen hergestellt und sensorische Untersuchungen durchgeführt.

4.1 Formulierung der Verkapselungsmatrices und Einarbeitung des Kernmaterials

Die Herstellung der Verkapselungsmatrices erfolgt als Handversuch. Ziel ist es, aus leichtflüchtigen Kernmaterialien und einem Additiv als Hüllmaterial eine homogene Lösung herzustellen, die einen möglichst hohen Feststoffanteil enthält. Die Lösung muss jedoch noch pumpfähig für die CPF-Anlage sein.

Für die **Formulierung der Hüllmaterialien** gibt es zwei verschiedene Ansätze.

- In dem ersten Ansatz wird auf den Zusatz von Wasser verzichtet. Hier soll durch einen möglichst hohen Feststoffgehalt des Additivs eine Diffusionsbarriere für die leichtflüchtigen Stoffe geschaffen werden. Als Lösungsmittel dienen Neutralöl, Propandiol und Triacetin.
- Der zweite Ansatz verfolgt das Ziel, durch die Zugabe von Wasser und einer anschließenden Trocknung eine Filmbildung zu erreichen. Auch hier wird ein hoher Feststoffgehalt angestrebt, um die abzutrocknende Menge an Wasser gering zu halten.

Bei den Formulierungen der Hüllmaterialien werden die Einarbeitungsvorschläge aus den Spezifikationen der Additive berücksichtigt. Des Weiteren können Emulgatoren zugesetzt werden, um eine homogene und stabile Mischung zu erreichen.

Der optimale Lösungsmittelgehalt wird subjektiv bestimmt, indem die Additive portionsweise zugegeben werden. Nach jeder Zugabe wird das vollständige Lösen des Additivs abgewartet; d. h. in der Mischung sind keine Klümpchen oder andere Inhomogenitäten zu beobachten.

Außerdem dürfen bei der Formulierung keine Entmischung bzw. Phasenbildung auftreten.

Die Pumpfähigkeit der Lösung für das CPF-Verfahren wird ebenfalls subjektiv beurteilt. Durch das Rühr- und Fließverhalten bei der Herstellung der Mischungen wird die Pumpfähigkeit beurteilt. Dabei muss die Mischung bei Raumtemperatur fließfähig sein. Außerdem sollte die Lösung ein newtonsches oder strukturviskoses Fließverhalten aufweisen, damit es mit Hilfe des Druckaufsatzes in der CPF-Anlage versprüht werden kann.

In die hergestellten Verkapselungsmatrices werden **Kernmaterialien eingearbeitet**, die verschiedene Inhaltsstoffe repräsentieren. Ziel ist es, die optimalen Additive für verschiedene Inhaltsstoffgruppen zu finden z. B. für alkoholische Komponenten oder Fruchtester.

Die eingesetzten Modellkerne und die damit repräsentierten Inhaltsstoffe sind in der Tabelle 7 mit einigen Eigenschaften angeführt.

Tabelle 7: Modellkerne

Modellkerne	Repräsentierter Inhaltsstoff	Siedepunkt [°C]	relative Molmasse M_R	Polarität $\log K_{ow}^*$
Ethanol	Alkoholische Komponenten	78	46,07	-0.187
Buttersäureethylester	Fruchtester	121	116,16	1,771
Limonen	Orangenöle	176	136,24	4,579
Neutralöl	Kräuteröle	k. A.	k. A.	9,327
1,2-Propandiol	Grundlage von Aromen	188	76,10	-1.341
Modellaroma	Mischung aus sieben Aromakomponenten	k. A.	k. A.	k. A.

*Quelle: Datenbank Scifinder 2004: Software Solaris V4.67, Advanced Chemistry Development (© 1994-2005 ACD/Labs)

Im Folgenden werden Modellkerne, die aus einzelnen Substanzen bestehen, als *Modellsubstanzen* bezeichnet und die Mischung aus sieben verschiedenen Aromakomponenten als *Modellaroma*. Die Zusammensetzung des Modellaromas und die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten ist in Abschnitt 2.6.1 beschrieben.

Alle Mischvorgänge werden dokumentiert und die Anteile der Komponenten in der Mischung berechnet. Die Viskosität der Lösung wird durch das Rühr- und Fließverhalten bei der Herstellung der Mischungen ebenfalls subjektiv beurteilt. Aus Erfahrungswerten wird daraus die Pumpfähigkeit der Lösung für das CPF-Verfahren abgeschätzt.

Die Homogenität und Stabilität wird objektiv mit dem Turbiscan überprüft (s. Abschnitt 4.2). Offensichtlich unmischbare Versuchsansätze scheiden ohne weitere Untersuchungen aus dem Testsystem aus.

4.1.1 Durchführung der Mischversuche

Formulierung des Hüllmaterials

Bei den **Formulierungen ohne Wasser** werden 20 – 100 g eines der drei Lösungsmittel Neutralöl, Propandiol oder Triacetin in einem Becherglas vorgelegt und wenn nötig erhitzt. Das Additiv wird unter intensivem Rühren mit dem Magnetrührer oder Turrax portionsweise zugeben, bis eine homogene pumpfähige Lösung entsteht.

Die **Formulierungen mit Wasser** werden in verschließbaren Gefäßen (wie z. B. Schottflaschen, Vierkantbechern) angesetzt. Zuerst wird 20 – 100 g destilliertes Wasser vorgelegt und gegebenenfalls erwärmt. Dann wird portionsweise unter intensivem Rühren mit dem Magnetrührer oder Turrax das Additiv zugeben, bis eine homogene pumpfähige Mischung entsteht.

Herstellung der Mischung aus Kern- und Hüllmaterial

Die *Modellsubstanzen* werden wie folgt in die Additivlösungen eingearbeitet:

Zuerst wird in einen 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff ein Rührfisch (30 x 5 mm) gegeben und das Gefäß mit der Analysenwaage gewogen. Die Modellsubstanz-Hüllmaterial-

Mischung soll 20 % Modellsubstanz enthalten. Somit werden in den Erlenmeyerkolben vier Teile (z. B. 16 g) Additivlösung und ein Teil (z. B. 4 g) Modellsubstanz eingewogen. Dann wird der Erlenmeyerkolben mit Stopfen und Parafilm fest verschlossen und die Mischung mit Hilfe des Magnetrührers gerührt bis eine homogene Lösung entsteht. Um eventuelle Verluste beim Mischvorgang zu bestimmen, wird das Gefäß nach dem abgeschlossenen Mischprozess nochmals gewogen.

Das *Modellaroma* wird ebenfalls mit dem Magnetrührer in das Hüllmaterial eingearbeitet. In ein verschließbares Gefäß wird ein Teil des Modellaromas zu 35 Teilen Hüllmaterial gegeben. So sind in der Mischung aus Kern- und Hüllmaterial von jeder Aromakomponente 1000 ppm enthalten. Um das Testsystem zu desensibilisieren und die Analytik zu vereinfachen, können gegebenenfalls auch höher konzentrierte Lösungen angesetzt werden. In der Arbeit werden Mischungen, die mit 5000 ppm pro Aromakomponente angesetzt werden als fünffach konzentriert bezeichnet.

4.1.2 Bewertung der Mischungen

Auswertung der Hüllmaterial-Formulierungen

Für jedes Additiv werden die Mischvorgänge in einer Tabelle festgehalten. Es werden angeführt:

- Rührzeiten und -temperaturen
- Zugabemenge des Lösungsmittels
- Zugabemenge der Additive

Falls eine homogene Mischung aus Additiv und Lösungsmittel entsteht, erfolgt die Berechnung des prozentualen Lösungsmittel- bzw. Wassergehaltes der Mischung. Des Weiteren wird die Viskosität und die Pumpfähigkeit subjektiv aufgrund von Erfahrungswerten abgeschätzt.

Auswertung der Kern- und Hüllmaterial-Mischungen

Bei den getesteten Kern- und Hüllmaterial-Mischungen werden folgende Daten tabellarisch festgehalten:

- Einwaage von Kern- und Hüllmaterial
- prozentualer Lösungsmittel- bzw. Wassergehalt
- prozentualer Anteil an Kernmaterial
- Rührzeiten und -temperaturen
- Viskosität/Pumpfähigkeit
- Homogenität
- eventuelle Gewichtsverluste beim Mischprozess

4.2 Stabilitätsbestimmung mit dem Turbiscan

Damit eine Matrixverkapselung entsteht, muss das Hüllmaterial sich homogen mit den Modellsubstanzen vereinen. Das bedeutet, dass inhomogene Lösungen für eine Verkapselung mit der CPF-Technologie ausscheiden. Die Mischungen sollten aus diesem Grund mindestens eine Stunde – besser vier Stunden – stabil bleiben.

Die Stabilität der Mischungen wird mit dem Turbiscan Version Lab^{Expert} bestimmt. Die Turbiscan Messtechnik ermöglicht die Bestimmung der Phasenverhältnisse sowie des mittleren Partikeldurchmessers in transparenten und opaken Medien, ohne dass die Proben aufbereitet werden müssen.

Beim Scan-Modus wird die Transmission und Rückstrahlung über die gesamte Probenlänge alle 40 µm gemessen, so entsteht ein „Fingerabdruck“ der Probe. Die Messung wird nach einem gewählten Zeitplan mehrmals wiederholt. Die Auswertung erfolgt über die von der Turbiscan-Software erstellten Messdiagramme. Zum einen wird die Transmission über der Probenhöhe angezeigt, zum anderen die Rückstrahlung über die Probenhöhe. Durch den Vergleich der Kurvenverläufe zu verschiedenen Zeitpunkten, kann die Homogenität und Stabilität der Proben über die Zeit bestimmt werden.

Im Abschnitt 2.2.1 ist das Messprinzip sowie die Auswertung der Messungen ausführlich beschrieben. Nähere Angaben zum Gerät sind im Abschnitt 3.1 angeführt.

4.2.1 Durchführung der Turbiscan-Messung

Für eine stabile Messung wird der Turbiscan 30 Minuten vorher eingeschaltet. Dann wird die Messtemperatur direkt am Gerät auf 35 °C – die gleiche Temperatur wie im statischen Mischer der CPF-Anlage – eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wird zur Stabilisierung des Systems weitere 15 Minuten gewartet.

Probenvorbereitung

Die Proben werden in die speziellen Probengläschen des Messgerätes gefüllt. Die optimale Füllhöhe beträgt 20 ml bzw. 42 mm. Dies sollte bei allen Proben eingehalten werden. Weiterhin sollte auf einen sauberen Meniskus geachtet und Schaumbildung vermieden werden. Vor der Messung werden die Gläschen nochmals auf Verunreinigung geprüft und ggf. mit einem sauberen Tuch abgewischt. Dann werden die Probengläschen in die Messzelle gegeben und der Deckel geschlossen. Nun wird gewartet, bis die Probe die gewünschte Temperatur erreicht hat. Es besteht die Möglichkeit, die Proben vorab zu temperieren.

Programm starten

Die Messung wird mit der Turbiscan Software gestartet. Es wird der Scan-Modus gewählt. Dann wird eine automatische Messreihenfolge ausgewählt oder erstellt. Für die Matrixmischungen wurde folgendes Messreihenfolge-Programm eingestellt:

- 4 Messungen im Abstand von 30 Sekunden
- 4 Messungen im Abstand von 2 Minuten
- 2 Messungen im Abstand von 10 Minuten
- 2 Messungen im Abstand von 15 Minuten

Die Probenmessung nach vier Stunden erfolgt nach einem Programm oder per Hand, um in der Zwischenzeit weitere Proben vermessen zu können. Bei offensichtlich inhomogenen Proben wird die Messung abgebrochen.

4.2.2 Auswertung der Turbiscan-Messung

Die Probe ist homogen und stabil, wenn der Verlauf der Transmission und Rückstrahlung parallel zur Achse verläuft und es über die Zeit keine signifikante Änderung des Kurvenverlaufs gibt. Falls es Veränderungen des Kurvenverlaufs über die Zeit gibt, ist die Probe inhomogen und scheidet aus dem Testverfahren aus.

4.3 Aushärte- und Wiegetest

Um das große Angebot der Additive einzugrenzen, wurde ein Test entwickelt, der schnell das mögliche Retentionspotential der Additive prüft. In die neu formulierten Verkapselungsmatrices werden zunächst die Modellkerne eingearbeitet und dann werden die Mischungen offen gelagert. Aufgrund von Gewichtsverlusten bei der Lagerung werden Rückschlüsse auf das Verkapselungspotential der Additive gezogen werden.

4.3.1 Durchführung des Aushärte- und Wiegetests

Der Versuch wird in einer Dreifachbestimmung durchgeführt und die Gewichtsangaben werden in 10^{-3} g bestimmt.

Als erstes wird das Leergewicht m_L des Uhrglases (\varnothing 80 mm) gemessen und notiert. Dann werden mit einer Plastik-Pasteurpipette 2 g der jeweiligen Modellkern-Additiv-Lösung auf das Uhrglas gegeben und die Einwaage m_E protokolliert.

Zusätzlich werden die Lösungen fotografiert und der Verfestigungsgrad bestimmt. Die Bestimmung des Verfestigungsgrades erfolgt mechanisch, er wird mit Hilfe eines Spatels getestet. Dabei wird der Widerstand der Oberfläche, der auf dem Uhrglas befindlichen Lösung, am Rand und in der Mitte überprüft. Außerdem wird das Uhrglas angehoben, um durch den Uhrglasboden optisch den Aggregatzustand der Mischung zu beurteilen.

Nach Ablauf von sechs Stunden werden die Uhrgläser mit den Lösungen erneut gewogen und die Auswaage m_{A1} sowie der Grad der Verfestigung schriftlich notiert.

Dann werden die Gläser eine Woche täglich gewogen und die Aushärtung beurteilt. Danach werden die Uhrgläser wöchentlich bis zur Gewichtskonstanz gewogen und die Verfestigung dokumentiert. Am Ende der Versuchsreihe werden die Lösungen noch einmal fotografiert.

4.3.2 Auswertung des Aushärte- und Wiegetests

Zuerst wird aus dem Leergewicht m_L des Uhrglases und der Auswaage m_A , das Gewicht der Modellkern-Additiv-Mischung m auf dem Uhrglas berechnet.

$$m = m_A - m_L$$

Dann wird aus der Einwaage m_E und dem berechneten Gewicht der Modellkern-Additiv-Mischung m der Gewichtsverluste m_V zu den jeweiligen Messzeitpunkten bestimmt.

$$m_V = m_E - m$$

Weiter wird der Gewichtsverlust in Prozent $m_{V\%}$ berechnet.

$$m_{V\%} = \frac{m_V}{m_E} \cdot 100$$

Aus den Gewichtsverlusten in Prozent $m_{V\%}$ der Dreifachbestimmung wird der Mittelwert $\bar{m}_{V\%}$ gebildet.

Außerdem wird die Summe an flüchtigen Stoffen in Prozent $m_{F\%}$ in den Modellkern-Additiv-Mischungen berechnet. Der Anteil der flüchtigen Komponenten ergibt sich aus dem Anteil Wasser sowie aus den leichtflüchtigen Substanzen (Ethanol, Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Limonen, 2-Ethylphenol, Capronsäureethylester) in der Mischung. Propandiol und Neutralöl werden als nichtflüchtig eingestuft. Die einzelnen Anteile der Komponenten wurden in Abschnitt 4.1.2 bestimmt.

Schließlich wird aus dem Mittelwert des Gewichtsverlusts $\bar{m}_{V\%}$ und dem Anteil flüchtiger Komponenten zum Zeitpunkt der Einwaage $m_{F0\%}$ der Anteil an flüchtigen Komponenten auf dem Uhrglas zu den Zeitpunkten der Auswaagen $\bar{m}_{FA\%}$ berechnet.

$$\bar{m}_{FA\%} = m_{F0\%} - \bar{m}_{V\%}$$

Der Anteil an flüchtigen Komponenten $\bar{m}_{FA\%}$ auf den Uhrgläsern wird über die Zeit grafisch abgebildet. In der Abbildung 13 ist ein Beispiel-Diagramm dargestellt.

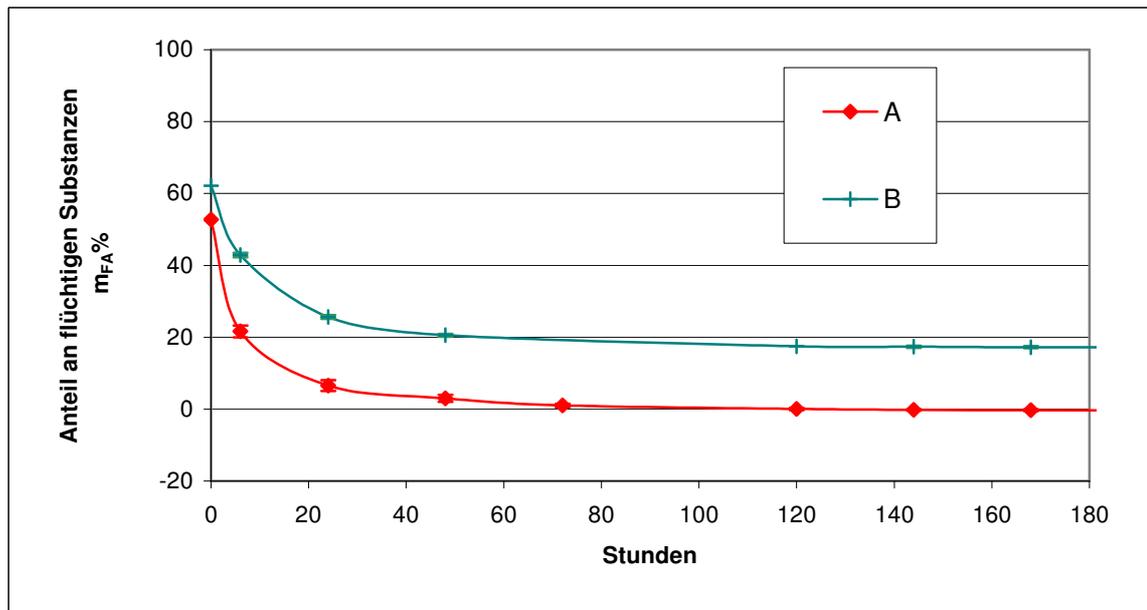


Abbildung 13: Beispiel-Diagramm Aushärte- und Wiegetest

Kurve A zeigt den Verlauf, wenn die Summe der flüchtigen Komponenten vollständig abdampft, d. h. die Mischung hat kein Retentionspotential für den getesteten Modellkern. Dieser Kurvenverlauf tritt ebenfalls bei der Nullprobe auf, die nur Wasser als flüchtige Komponente enthält und keinen Modellkern. Die Kurve B zeigt eine Mischung, bei der der Gewichtsverlust kleiner als die Summe der flüchtigen Komponenten ist. Daraus lässt sich schließen, dass der Modellkern (oder Wasser) zurückgehalten wurde.

Der bestimmte Verfestigungsgrad und die Fotos werden chronologisch in einer Tabelle festgehalten.

4.4 Sprühversuche

Mit den Matrices aus Kapsel- und Kernmaterial, die ein positives Retentionspotential im Aushärte und Wiegetest aufweisen, werden an einer CPF-Pilotanlage Pulvermuster produziert. Die CPF-Technologie ist im Abschnitt 2.4 beschrieben.

Bei den Sprühversuchen wird überprüft, ob die Lösungen homogen versprüht werden können und den Trägerstoff nicht anlösen. Des Weiteren sollte kein oder nur geringer Belag an den Wänden des Sprühturmes entstehen. Die Pulvermuster sollten keine oder nur einen geringen Anteil an Agglomeraten enthalten und es sollte bei kurzer Belastung keine Feuchtigkeit aus dem Produkt austreten.

4.4.1 Durchführung der Sprühversuche

Ein bis zwei Liter der Sprühlösungen werden in großen verschließbaren Gefäßen – wie z. B. Schottflaschen – angesetzt und danach luftdicht verschlossen. Die Mischungen werden nach dem, im Formulierungsschritt in Abschnitt 4.1, dargestellten Vorgehen hergestellt.

In der Pilotanlage werden die vorgegebenen Parameter für das Versprühen von Aromen eingestellt, sie sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Parameter für das Versprühen von Aromen

Parameter	Einstellung
Temperatur Vorlage	20 °C
Temperatur Extraktleitung 04 (von der Vorlage bis zur Pumpe)	20 °C
Temperatur Extraktleitung 06 (von der Pumpe bis zum Mischer)	35 °C
Temperatur CO ₂ -Leitung	35 °C
Temperatur Mischer	35 °C
Sprühdruck	80 bar
CO ₂ -Dosierung im Sprühturm	keine
Pulverdosierung	Mit CO ₂ (2 bar)
Düse	HK 0,3 90° mit Drallkörper
Absaugung	gedrosselt (halbe Umdrehung)

Aufgrund der sensiblen Materialien wird bei niedrigen Temperaturen und geringem Druck im überkritischen Bereich des CO₂ gearbeitet. Des Weiteren ist ein hoher Durchsatz von etwa 200 g/min optimal für das Versprühen von Aromen.

An der Anlage werden zuerst die Temperaturen eingestellt. Nach Erreichen der geforderten Temperaturen muss die Extraktventilstellung gefunden werden, die ein konstantes Versprühen der Extraktflüssigkeit ermöglicht. Danach wird der Massenstrom bestimmt, um festzustellen, in welcher Zeit die vorgegebene Trägerstoffmenge dosiert werden muss. Für das schonende Versprühen von Aromen wird der Sprühturm außerdem auf –10 °C heruntergekühlt. Anschließend kann der Sprühvorgang gestartet werden.

In der Regel werden 1 kg Muster bzw. Pulver hergestellt und luftdicht in Plastiktüten verpackt.

Bei den Sprühversuchen werden folgende Faktoren überprüft:

- **Pumpfähigkeit:** Es wird getestet, ob die Lösungen aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften durch die Pumpen der Anlage zur Düse transportiert und versprüht werden können.
- **Verträglichkeit der Sprühlösung mit dem Trägerstoff:** Es wird untersucht, ob Komponenten der Sprühlösung bestimmte Trägerstoffe anlösen. Zum Beispiel lösen wasserhaltige Sprühlösungen wasserlösliche Trägerstoffe wie Maltodextrine oder Stärken an. Dadurch entstehen Agglomerate oder zähflüssige Produkte.
- **Belagbildung an den Bauteilen der CPF-Apparatur:** Es wird auf Anlagerungen von Pulver und/oder Sprühlösung in der Apparatur geachtet – speziell auf Verkrustungen im Sprühturm. Anlagerungen, die weniger als 1 % der Gesamtmenge des produzierten Pulvers betragen, werden als gering eingestuft und akzeptiert.

4.4.2 Bewertung der Qualität der CPF-Pulver

Der Anteil an größeren Agglomeraten im Pulver sollte weniger als 1 % betragen. Wenn in dem produzierten Pulver offensichtlich große Agglomerate enthalten sind, wird der prozentuale Anteil A_g bestimmt:

$$A_g = \frac{m_R}{m_P} \cdot 100.$$

Dazu werden 100 – 500 g des Pulvers m_P gesiebt und anschließend der Rückstand im Sieb m_R gewogen. Das eingesetzte Sieb hat eine Maschenweite von 1000 μm .

Ist der Anteil an Agglomeraten größer als 1 % ist dies ein Hinweis für eine Überschreitung der maximalen Beladungsgrenze bzw. Überladung des Pulvers.

Außerdem sollte aus dem Pulver bei kurzfristigem Belasten keine Flüssigkeit austreten. Dafür wird ein Schnelltest zur Bestimmung der freien Flüssigkeit mit einem Kompaktierungsgefäß ausgeführt. In der Abbildung 14 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

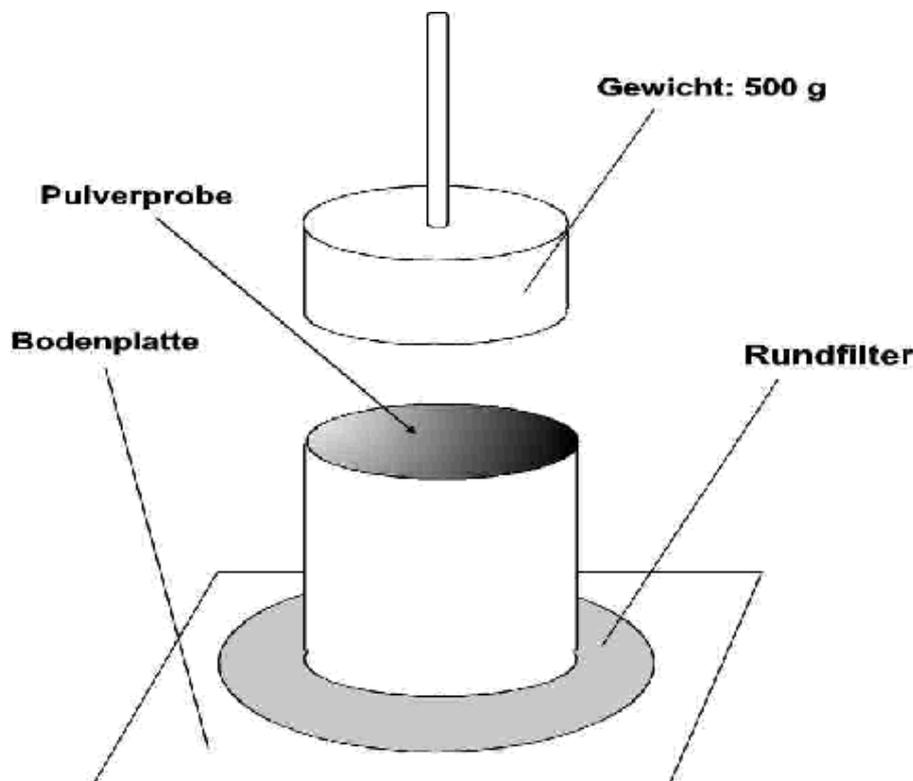


Abbildung 14: Belastungstest zum Flüssigkeitsaustritt

Zuerst wird die Masse m_F zweier Rundfilter bestimmt. Dann werden diese auf der Bodenplatte des Kompaktierungsgefäßes übereinander gelegt. Das Kompaktierungsgefäß wird auf die Filter gestellt und ca. 5 g des Untersuchungsgutes eingefüllt, so dass die Fläche des Bodens bedeckt ist. Die Einwaage m_E wird notiert. Dann wird das CPF-Pulver für eine Minute mit 500 g belastet. Freie oder nur leicht gebundene Flüssigkeit tritt durch die Gewichtsbelastung aus dem Pulver aus und wird von den Filtern aufgenommen. Der obere Filter wird anschließend vorsichtig mit einem Pinsel vom Pulver befreit und das Gewicht beider Filter m_A bestimmt.

Die freie Flüssigkeit F in % wird wie folgt bestimmt:

$$F = \frac{(m_A - m_F)}{m_E} \cdot 100$$

Für eine gute Produktqualität muss der Anteil an freier Flüssigkeit erfahrungsgemäß weniger als 0,5 % betragen.

4.4.3 Auswertung der Sprühversuche und der Qualität der CPF-Pulver

Der Sprühversuch ist erfolgreich, wenn

- die Lösungen durch die Pumpen der Anlage zur Düse transportiert und homogen versprüht werden können,
- die Sprühlösung den Trägerstoff nicht anlöst,
- kein oder nur geringer Belag an den Bauteilen der CPF-Anlage entsteht,
- der Anteil an Agglomeraten kleiner 1 % ist und
- beim Belastungstest keine Flüssigkeit ($F < 0,5 \%$) austritt.

4.5 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der Perforatoranalyse

Die Bestimmung des Aromengehaltes der CPF-Produkte erfolgt mittels Perforatoranalyse, Destillation und Gaschromatografie (GC). Es können Aromakomponenten des Modellaromas wie Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen, 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester quantifiziert werden. Die Bestimmung der Aromakonzentration in der Sprühlösung und die der Produkte geben Hinweise auf Verluste während der Pulverisierung. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Arbeitsschritte angeführt.

4.5.1 Herstellung des internen Standards

Zur Herstellung des internen Standards (IS) werden in einen 25 ml Messkolben zuerst 0,1 g Dekansäuremethylester und dann 0,1 g Valeriansäuremethylester eingewogen. Der Messkolben wird anschließend mit Hexan bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.2 Probenaufbereitung der Modellaromalösung in Triacetin oder Propandiol

Bei der Aufbereitung der Modellaromalösung mit 1000 ppm pro Komponente werden 1 g der Modellaromalösung in 10 ml Triacetin oder 0,2 g der Modellaromalösung in 10 ml Propandiol in einen 10 ml-Messkolben eingewogen. Nach Zugabe von etwa 5 ml Ether werden 250 μ l des internen Standardgemischs mit einer Hubkolbenpipette zugegeben. Der Messkolben wird nun bis zur Eichmarke mit Ether aufgefüllt.

Nach kurzem Aufschütteln kann das Gemisch unverdünnt in den Gaschromatograph eingespritzt werden.

4.5.3 Probenaufbereitung des Modellaromas in Triacetin oder Propandiol auf Trägerstoffen

Zum Vorkühlen bzw. Vorwärmen werden Kühler und Heizpilz eingeschaltet.

In einen 100 ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff wird das CPF-Produkt eingewogen und mit einem Glasstopfen gut verschlossen. Die Einwaage richtet sich nach der Beladung des Pulvers. Bei einer Beladung des Pulvers von 10 % mit einer Modellaromalösung, die eine Konzentration von 1000 ppm pro Komponente aufweist, werden z. B. 15 g eingewogen. Aus dem Erlenmeyerkolben wird das Pulver zunächst trocken in den Perforator gefüllt. Anschließend

wird zur vollständigen Überführung der Probe der Erlenmeyerkolben zweimal mit Wasser nachgespült und dieses Spülwasser in den Perforator gegeben.

Der Perforator wird bei der Untersuchung wasserlöslicher Trägerstoffe (z. B. Maltodextrine) mit ca. 400 – 450 ml Wasser gefüllt. Bei Untersuchung quellender Trägerstoffen wie Fibregum muss die Wassermenge auf 250 – 300 ml begrenzt werden, da sich ein gallertartiger Schaum bilden kann, der in den Vorlagekolben überlaufen kann. Die Perforatoren werden mit Ether bis zur Mitte des Halses aufgefüllt und der mittlere Glasstutzen mit dem Rührer eingesetzt, die Öffnung des Überlaufes wird dabei vom Vorlagegefäß weggedreht. Als Vorlage wird ein 100 ml-Rundkolben angeschlossen, der zur Hälfte mit Ether gefüllt ist. Nun wird der Magnetprüher eingeschaltet und auf etwa 750 Upm gestellt. Danach wird der Perforator bis zum Überlauf mit Ether aufgefüllt. Der Kähler und der Heizpilz (niedrigste Stufe) werden positioniert und der Magnetprüher auf 1000 Upm gestellt, so dass der Pegel im kleinen Rohr in der Mitte des Halses liegt. Nachdem der Kreislauf geschlossen ist, die Vorlage siedet und die Lösung am Kähler kondensiert, erfolgt eine dreistündige Extraktion bzw. Perforation. Nach beendeter Perforation wird der Heizpilz abgenommen und der Rührer abgeschaltet. Wenn die Apparatur abgekühlt ist, wird der Vorlagekolben entnommen und fest verschlossen. Die Etherphase aus dem Perforator wird mit Hilfe eines Scheidetrichters von der wässrigen Phase getrennt und in einen 250 ml-Rundkolben gegeben. Um eine bessere Phasengrenze zu erhalten, kann Natriumchlorid zugegeben werden.

Die Etherphasen aus dem Perforator werden über eine Vigreux-Kolonne mit Claissen-Brücke vorsichtig abdestilliert. Es wird ein 250 ml-Kolben zum Auffangen des Ethers angebracht und als Wärmequelle für die Etherphase dient ein ca. 50 – 80 °C heißes Wasserbad oder ein Heizpilz auf Stufe 1. Die Etherphase aus dem Perforator wird angeschlossen und bis auf etwa 2 – 3 ml eingengt. Nach dem Abkühlen des Kolbens wird die Vigreux-Kolonne mit 2 – 3 ml Ether kurz durchgespült und der Inhalt des 250 ml-Kolbens im 100 ml-Kolben mit der anderen Etherphase vereinigt. Diese Lösung wird ein weiteres Mal auf 2 – 3 ml eingengt und in ein 24 ml-Probenglas gegeben. Der Kolben wird noch zwei Mal mit 1 – 2 ml Ether sorgfältig gespült, die Spüllösung wird gleichfalls in das Probenglas gegeben.

Zur Quantifizierung der Proben werden 250 µl interner Standard zugegeben. Das große Endprobenvolumen ist erforderlich, da in einigen Proben Triacetin in hohen Konzentrationen enthalten ist. Der breite Peak des Triacetins könnte dann den Peak des Dekansäuremethylesters verdecken. Durch das Verdünnen der Proben kann diesem Effekt entgegengewirkt werden.

Das Gemisch kann unverdünnt in den GC eingespritzt werden.

4.5.4 Probenaufbereitung des Modellaromas in Neutralöl

Bei den Proben mit Neutralöl muss vor der GC-Analyse eine Reinigung durch eine Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) erfolgen, damit die Fette nicht die GC-Säule beschädigen.

Es wird 1 g der Modellaromalösung in einen 10 ml-Messkolben eingewogen und dann bis zur Eichmarke mit Dichlormethan aufgefüllt. Die Probe wird vollständig in die Probenschleife des GPC-Systems ($V = 5$ ml) injiziert. Die Fraktion von 0 – 127 ml enthält nach der Injektion die Fette und wird verworfen, die Elution der Fette kann über einen UV-Detektor bei 280 nm verfolgt werden. Die Fraktion von 127 – 182 ml enthält die Aromen und wird gesammelt. Zum Spülen werden etwa 30 ml des Lösungsmittels Dichlormethan durch die Säule gepumpt.

Die Aromafraktion (127 – 182 ml) wird durch erneute Destillation über eine Vigreux-Kolonne mit Claissen-Brücke auf ca. 1 – 2 ml eingengt. Nach dem Abkühlen des Kolbens wird die Vigreux-Kolonne mit ca. 2 – 3 ml Ether kurz durchgespült und der Inhalt des Kolbens in ein 10 ml-Probenglas gegeben. Der Kolben wird noch zwei Mal mit 1 – 2 ml Ether

sorgfältig gespült, die Spüllösung wird gleichfalls in die Probenflasche gegeben. Zum Schluss werden noch 250 µl des internen Standards zugegeben.

Das Gemisch kann unverdünnt in den GC eingespritzt werden.

4.5.5 Probenaufbereitung des Modellaromas in Neutralöl auf Trägerstoffen

Bei CPF-Proben mit etwa 10 % Ölgehalt erfolgt eine Einwaage von 15 g was 1,5 g Öl entspricht. Die weitere Aufbereitung erfolgt wie bei den anderen Pulvern mit dem Perforator und der Vigreux-Kolonnen bis die Probe auf 3 – 4 ml eingeeengt ist. Bei dieser Analysemethode wird zunächst kein Interner Standard zugesetzt, sondern der Inhalt des Kolbens in einen 10 ml-Messkolben überführt. Der Kolben und die Vigreuxkolonne werden mit Dichlormethan nachgespült und der Messkolben bis zur Eichmarke mit Dichlormethan aufgefüllt.

Danach erfolgt, wie unter Abschnitt 4.5.4 beschrieben, die Aufreinigung der Probe mit der GPC und abschließend die Zugabe des internen Standards.

4.5.6 GC-Messung

Nach der Probenaufbereitung und der Zugabe des internen Standards werden ca. 1 ml der Proben in Vials gefüllt und in den GC eingespritzt.

In der Tabelle 9 sind die wichtigsten Daten für die GC-Methode dokumentiert. Die Messung erfolgt als Dreifachbestimmung.

Tabelle 9: Daten zur GC-Methode – Perforatoranalyse

Komponente	Daten
GC	HP Series II 5890 GC / Siemens GC
Injektor	Siemens split/splitlos Split: circa 1:30 Temperatur: 250 °C
Säule	Typ: DB L = 30m ID = 0,25mm Fluss: 1,23 ml/min.
Trägergas	Wasserstoff
Detektor	FID Temperatur: 280 °C
Messbereich	5
Range	1
Temperaturprogramm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ von 40 °C auf 165 °C mit 4 °C/min ▪ von 165 °C auf 250 °C mit 20 °C/min ▪ die 250 °C werden 5 min gehalten ▪ Abkühlung auf 40 °C.
Dauer der Messung	50 min
Proben	Injektions-Volumen: 1 µl Lösungsmittel: Ether
Matrix	Modellaroma
Analyten	Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen, 2-Ethylphenol
Quantifizierung	Interner Standard: Valeriansäuremethylester und Decansäuremethylester in Hexan

Die Erfassung der Daten und Berechnung der Peakflächen erfolgt mit der Chromeleon-Software (s. Abschnitt 3.4).

4.5.7 Auswertung der GC-Analyse

Die Quantifizierung der Proben erfolgt über die internen Standards Dekansäuremethylester (IS1) und Valeriansäuremethylester (IS2). Die Standards liegen in einer Konzentration von 0,1 g/25 ml Hexan vor.

In Tabelle 10 sind die zu den Modellaromen zugehörigen Methodenfaktoren (Mf) mit Bezug zu den internen Standards und die Retentionszeiten (Tr) aufgeführt. Die internen Standards sind orange dargestellt. Die leicht flüchtigen Substanzen (blau) werden mit Valeriansäuremethylester und schwer flüchtige Substanzen (grün) mit Dekansäuremethylester quantifiziert.

Tabelle 10: Methodenfaktoren (Mf) der Aromakomponenten mit den jeweiligen internen Standards (IS1 und IS2) und den dazugehörigen Retentionszeiten (Tr)

Komponente	Tr [min]	Mf IS1	Mf IS2	Bereichsgrenzen [ppm]
Isoamylalkohol	3,4	0,819		4 – 3000
Buttersäureethylester	4,7	1,008		4 – 3000
Valeriansäuremethylester	5,2	1,000		4 – 3000
2-Heptanon	7,1	0,743		4 – 3000
Capronsäureethylester	10,9	0,865		4 – 3000
Limonen	12,0	0,5285		4 – 3000
2-Ethylphenol	15,0		0,931	4 – 3000
Dekansäuremethylester	24,2		1,324	4 – 3000
Caprinsäureethylester	25,5		1,038	4 – 3000

Die Konzentration w in % der Komponente ergibt sich wie folgt:

$$w(\%) = \frac{Mf \cdot A(\text{Komponente}) \cdot m(\text{interner Standard})}{A(\text{interner Standard}) \cdot m(\text{Probe})} \cdot 100.$$

Dabei ist Mf der Methodenfaktor, A die ermittelte Peakfläche und m die eingesetzte Masse.

Die Masse des internen Standards ist:

$$m(\text{interner Standard}) = \frac{V(\text{interner Standard}) \cdot m(\text{Standard})}{V(\text{Standard})}.$$

Hier steht m ebenfalls für die eingesetzte Masse und V für das eingesetzte Volumen.

Die Wiederfindung $W(\%)$ ist definiert als Quotient der Konzentration des Modellaromas im Pulver $w_p(\%)$ und der Sprühlösung $w_s(\%)$ bezogen auf die Beladung des Pulvers $B(\%)$.

$$W(\%) = \frac{w_p(\%)}{w_s(\%) \cdot B(\%)} \cdot 100$$

4.6 Bestimmung der Aromakomponenten des Modellaromas mit der qualitativen HSGC-Methode

Mit der qualitativen Headspace-Analyse wird bestimmt, ob CPF-Pulver die Aromakomponenten des Modellaromas enthalten. Die Aromakomponenten des Modellaromas sind Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen, 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester. Die Bestimmung der Aromakomponenten der CPF-Pulver geben Hinweise auf Verluste bei den Stresstests (s. Abschnitt 4.8 Stressen der CPF-Mikrokapseln). Die einzelnen Arbeitsschritte der qualitativen HSGC-Methode werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

4.6.1 Probenaufbereitung

In Headspacegläsern werden exakt 100 mg des CPF-Produktes eingewogen und fest mit einer Bördelkappe verschlossen.

4.6.2 HSGC-Messung

Die Bestimmung wird fünffach durchgeführt. Das Austreiben der Aromen aus der Probe erfolgt durch einen Agitator - mit dem in Tabelle 13 dargestellten HS-Autosampler-Programm. Anschließend wird die Probe im GC nach dem in der Tabelle 12 angeführten Programm vermessen. In der Tabelle sind die grundlegenden Daten für die GC-Messung aufgeführt.

Tabelle 11: Parameter des HS-Autosampler-Programms – qualitative HSGC-Methode

Parameter	Einstellung
Cycle	HS-Inj
Syringe	2,5 ml – HS
Sample Volume	1 ml
Incubat Temp	120 °C
Incubat Time	45 min
Agi Speed	500 rpm
Agi On Time	10 s
Agi Off Time	10 s
Syringe Temp	150 °C
Fill Speed	250 µl/s
Pullup Del	2,0 s
Inject to	GC Inj1
Pre Inj Del	500 ms
Pst Inj Del	500 ms
Syr Flushing	3,0 min
GC-Runtime	44 min

Tabelle 12: Daten zum Gaschromatographen – qualitative HSGC-Methode

Komponente	Daten
GC	HP Series II 5890 GC / Siemens GC
Injektor	Siemens split/splitlos Split: circa 1:30 Temperatur: 250 °C
Säule	Typ: DB L = 30m ID = 0,25mm Fluss: 1,23 ml/min.
Trägergas	Wasserstoff
Detektor	FID Temperatur: 280 °C
Messbereich	5
Range	1
Temperaturprogramm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ von 40 °C auf 165 °C mit 4 °C/min ▪ von 165 °C auf 250 °C mit 20 °C/min ▪ die 250 °C werden 5 min gehalten ▪ Abkühlung auf 40 °C.
Dauer der Messung	50 min
Proben	Injektions-Volumen: 1 ml Kein Lösungsmittel
Matrix	Modellaroma
Analyten	Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen, 2-Ethylphenol

Die Erfassung der Daten erfolgt mit der Chromeleon-Software.

4.6.3 Auswertung der qualitativen HSGC-Analyse

Mit der qualitativen HSGC-Methode werden die Aromakomponenten des Modellaromas vor und nach dem Stresstest Stufe I (s. 4.8.1) bestimmt. Durch den Vergleich der Ergebnisse bzw. der Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten werden Verluste beim Stressen ermittelt. Die Ergebnisse geben Hinweise auf die Güte der Verkapselung. Es ist eine Verkapselung gegeben, wenn Verringert gegenüber der unverkapselten Vergleichsprobe eine höhere Anzahl an Komponenten wiedergefunden.

4.7 Bestimmung des Aroma- und Alkoholgehaltes der Pulver mit der quantitativen HSGC-Methode

In dieser Arbeit wurde die quantitative Headspace-Analyse entwickelt, um die Alkohol- und Aromengehalt von CPF-Produkten zu quantifizieren. Sie ersetzt die qualitative HSGC-Analyse aus dem vorherigen Abschnitt. In dieser Methode wird die Probe in Wasser gelöst und mit einem internen Standard versetzt. Als interner Standard wird Essigsäure-n-butylester verwendet. Das Austreiben der Aromen erfolgt durch einen Agitator, anschließend wird die Probe im GC vermessen. Es können folgende Komponenten nachgewiesen werden:

- Ethanol
- Isoamylalkohol
- Buttersäureethylester
- 2-Heptanon
- Capronsäureethylester

- Limonen

Die einzelnen Arbeitsschritte werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

4.7.1 Herstellung des internen Standards

In einen 100 ml-Messkolben wird bidestilliertes Wasser vorgelegt. Dann erfolgt die Einwaage des Standards Essigsäure-n-butylester. Die Konzentration des Standards wird je nach Messbereich (0,25 bis 300 ppm) gewählt. Die Konzentration des Standards sollte der Konzentration der zu quantifizierende Substanz in der Probenlösung entsprechen. Nun wird der Messkolben bis zur Eichmarke mit bidestillierten Wasser aufgefüllt. Der Messkolben wird mit Stopfen und Parafilm fest verschlossen und 15 Minuten im Ultraschallbad gelöst.

4.7.2 Probenaufbereitung

Die Einwaage der Probe kann je nach Konzentration der Probe variiert werden, die Einwaage von Pulvern sollte jedoch zwischen 0,001 und 0,1 g betragen; damit sich die Probe homogen löst. Die Einwaage in ein Headspacegläschen wird notiert. Dann wird 3 ml bidestilliertes Wasser und der Standard zugeben. Die Zugabe des Standards sollte zwischen 100 und 500 µl betragen und der Konzentration der Probe angepasst werden. Schließlich wird die Probe mit einer Bördelkappe fest verschlossen.

4.7.3 HSGC-Messung

Die Messung mit der quantitativen HSGC-Methode erfolgt als Fünffachbestimmung. Die Parameter des Programms für den HS-Autosampler sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Parameter des HS-Autosampler-Programms – quantitative HSGC-Methode

Parameter	Einstellung
Cycle	HS-Inj
Syringe	2,5 ml – HS
Sample Volume	1 ml
Incubat Temp	60 °C
Incubat Time	60 min
Agi Speed	500 rpm
Agi On Time	10 s
Agi Off Time	10 s
Syringe Temp	100 °C
Fill Speed	250 µl/s
Pullup Del	2,0 s
Inject to	GC Inj1
Pre Inj Del	500 ms
Pst Inj Del	500 ms
Syr Flushing	5,0 min
GC-Runtime	31 min

Die Daten der GC-Methode sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Daten zum Gaschromatographen – quantitative HSGC-Methode

Komponente	Daten
GC	HP Series II 5890 GC / Siemens GC
Injektor	Siemens split/splitless Split: 1:30 bis 1:300 ist der Beladung der Probe anzupassen Temperatur: 250 °C
Säule	Typ: DB L = 30 m ID = 0,25 mm Fluss: 1,23 ml/min.
Trägergas	Wasserstoff
Detektor	FID Temperatur: 280 °C
Messbereich	5
Range	1
Temperaturprogramm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ von 40 °C auf 100 °C mit 4 °C/min ▪ von 100 °C auf 250 °C mit 20 °C/min ▪ die 250 °C werden 5 min gehalten ▪ Abkühlung auf 40 °C
Dauer der Messung	31 min
Proben	(Gas-) Injektions-Volumen: 1 ml Lösungsmittel: 3 ml Wasser
Analyten	Ethanol, Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen
Quantifizierung	Interner Standard: Essigsäure-n-butylester in Wasser

Die Erfassung der Daten und Berechnung der Peakflächen erfolgt mit der Chromeleon-Software.

4.7.4 Auswertung der quantitativen HSGC-Analyse

Die Quantifizierung der Proben erfolgt über den internen Standard Essigsäure-n-butylester. In Tabelle 15 sind die Modellsubstanzen mit zugehörigen Methodenfaktoren im Bezug zum internen Standard und die Retentionszeiten aufgeführt.

Tabelle 15: Die Methodenfaktoren (*Mf*) der Modellsubstanzen und des Standards sowie die dazugehörigen Retentionszeiten (*Tr*), Bereichsgrenzen und Splitteinstellungen

Komponente	Retentionszeiten <i>Tr</i> [min]	Methodenfaktoren <i>Mf</i>	Bereichsgrenzen [ppm]	Split
Ethanol	1,4	29,83	15 – 300	1:30
Isoamylalkohol	2,9	6,139	0,5 – 5	1:30
Buttersäureethylester	4,0	0,676	0,25 – 5	1:30
Essigsäure-n-butylester	4,4		0,25 – 5	1:30
Essigsäure-n-butylester	4,4		6 – 300	1:300
2-Heptanon	6,3	1,207	0,25 – 5	1:30
Capronsäureethylester	1,0	0,691	0,25 – 5	1:30
Limonen	11,2	0,638	0,25 – 5	1:30
Limonen	11,2	0,147	1 – 20	1:300

Die Berechnungen werden wie bei der Perforatoranalyse in Abschnitt 4.5.7 durchgeführt.

4.8 Stressen der CPF-Mikrokapseln

In Stressversuchen wird die Lagerstabilität der CPF-Pulver überprüft. Mit den hergestellten Pulvern wurden verschiedene Stresstests durchgeführt. Die erste Stressteststufe diente als Indikator für die Lagerstabilität, in der zweiten Stufe wurde der Einfluss von Licht getestet und in der dritten Stufe wurde der Einfluss der Temperatur sowie das Langzeitverhalten überprüft. Aus den Ergebnissen der Stresstests lassen sich Rückschlüsse auf die Güte der Verkapselung ziehen. Insbesondere können Aussagen über den Schutz der Modellkerne vor Sauerstoff und Licht getroffen werden. Die Analyse der Pulver erfolgt mit der Perforatoranalyse (s. Abschnitt 4.5) oder der quantitativen HSGC-Methode (s. Abschnitt 4.7). Mit diesen Methoden können die Verluste durch das Stressen der Pulver quantifiziert werden. Verliert ein Pulver in diesem Test vollständig sein Modellkernmaterial, ist das Pulver für den Einsatz in der Praxis ungeeignet und das Additiv scheidet als Hüllmaterial in dieser Formulierung aus.

4.8.1 Durchführung des Stresstest Stufe I: ‚Indikator für die Lagerstabilität‘

Um einen ersten Eindruck über die Lagerqualität der Pulver zu gewinnen, werden Pulverproben bei 50 °C drei Stunden gestresst. Dazu werden 10 bis 20 g Pulver in 100 ml-Erlenmeyerkolben eingewogen und offen in einen auf 50 °C vorgeheizten Trockenschrank gestellt. Nach drei Stunden werden die Kolben entnommen und mit Stopfen und Parafilm verschlossen. Es wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

4.8.2 Durchführung des Stresstest Stufe II: ‚Licht-Test‘

Im Rahmen des Licht-Tests werden die Proben vier, acht und zwölf Tage bei 40 °C offen und unter Lichtausschluss sowie im Lichtschrank mit Tageslichtstrahler gestresst. In 250 ml-Weithalsflaschen werden ca. 25 g Pulver eingewogen. Für die hell gelagerten Proben werden Klarglasflaschen verwendet und für die dunkel gelagerten Braunglasflaschen. Die Bestimmung wird dreifach durchgeführt.

4.8.3 Durchführung des Stresstest Stufe III: ‚Lagertests‘

Die Proben des Lagertests werden vier, acht und zwölf Wochen bei drei verschiedenen Temperaturen (4, 20 und 40 °C) gelagert. Jeweils ca. 25 g der Pulver werden in unverschlossenen 250 ml-Weithalsflaschen unter Lichtausschluss aufbewahrt. Es wird eine dreifach Bestimmung durchgeführt.

4.8.4 Analyse der gestressten Pulver

Die gestressten Proben werden mit der Perforatoranalyse (s. Abschnitt 4.5) oder der quantitativen HSGC-Methode (s. Abschnitt 4.7) auf den verbliebenen Gehalt an Kernmaterial analysiert.

4.8.5 Auswertung der Stresstests

Wenn das Pulver in diesen Tests vollständig seinen Gehalt an Kernmaterial verliert, ist das Pulver für den Einsatz in der Praxis ungeeignet. Die eingesetzte Formulierung scheidet als Hüllmaterial aus.

4.9 Sensorische Prüfung der CPF-Mikrokapseln

Durchläuft ein Additiv alle Tests des Konzeptes positiv, werden CPF-Mikrokapseln mit Realaromen hergestellt. Mit diesen Produkten werden Verkostungen durchgeführt. Die dabei durchzuführenden verschiedenen Tests werden in die den nächsten Abschnitten erläutert.

4.9.1 Rangordnungstest

Bei der Rangordnungsprüfung werden den Prüfpersonen gleichzeitig mehrere Proben ungeordnet vorgelegt. Die Proben sind nach der Stärke eines bestimmten Merkmals oder einer Merkmalseigenschaft in eine Rangfolge zu bringen. In dieser Arbeit werden die Proben nach Geschmacksintensität geordnet. Außerdem wird der Geruchseindruck bewertet.

Durchführung des Rangordnungstests

Die zu verkostenden Pulver sowie die Aromen und die Sprühlösung werden in der gleichen Endkonzentration in Wasser angesetzt. Zum Ansetzen wird das Wasser im Wasserkocher erhitzt. Den Proben wird das entsprechende Volumen an Wasser zugegeben, danach werden die Lösungen filtriert und abgekühlt. Die Proben werden den Probanden verschlüsselt zur Verkostung gegeben, die diese Proben nach Geschmacksintensität ordnen sollen.

Für den Geruchseindruck werden die Pulver abgerochen.

Auswertung des Rangordnungstest

Die Ergebnisse der Verkostungen werden schriftlich in einem Verkostungsprotokoll (s. Anhang 9.3) festgehalten.

4.9.2 Stresstests

In den Stressversuchen wird die Lagerstabilität der CPF-Pulver überprüft. Beim Licht-Test wird der Lichteinfluss auf die Pulver beurteilt und bei den Lagertests der Einfluss der Lagertemperatur sowie das Langzeitverhalten der Proben. Für die Stresstests (Licht- und Lagertests) werden die Pulver, wie in Abschnitt 4.8.2 und 4.8.3 dargestellt, gelagert. Für die Verkostungen werden die Proben in gleicher Weise wie für den Rangordnungstest angesetzt.

Die Proben werden beurteilt nach Geschmack (frisch oder alt) und Geruch (frisch oder alt). Für den Geruchseindruck werden die Pulver abgerochen und für die Geschmacksprüfung in Lösung gebracht (s. Rangordnungstest). Für jede Probe ist eine Gesamtnote von 1 bis 5 (1 = sehr gut; 5 = sehr schlecht) zu vergeben. Zusätzlich wird die Frage nach der bevorzugten Probe gestellt.

Auswertung der Licht- und Lagertests

Der Geschmacks- und der Geruchseindruck des Panels – mit den Merkmalen frisch und alt – werden in einem Diagramm dargestellt. Auf der Ordinate ist der prozentuale Anteil des Verkostungspanels, die für ein Merkmal gestimmt haben (die Prozentzahl der Verkoster), aufgetragen. Auf der Abszisse sind die zu verkostenden Proben angegeben (s. Abbildung 37 in Abschnitt 5.7.1).

Die Mittelwerte aus der Benotung der Pulver sind tabellarisch aufgelistet. In dieser Tabelle wird ebenfalls der prozentuale Anteil der Verkoster für die bevorzugte Probe angegeben. Die von der Mehrheit der Verkoster bevorzugte Probe wird farblich markiert (s. Tabelle 32 in Abschnitt 5.7.1).

4.9.3 Olfaktorischer Beliebtheitstest

Bei dem olfaktorischen Beliebtheitstest werden die Proben in Bezug auf den Geruch nach der Beliebtheit geordnet.

Durchführung des olfaktorischer Beliebtheitstests

Die Pulver werden in Schottflaschen eingewogen und mit heißem Wasser übergossen. Dazu wird das Wasser erhitzt und nach dem Kochen drei Minuten abgekühlt.

Für die Probanden werden die Lösungen in 4 ml wiederverschließbaren Gläschen abgefüllt und verschlüsselt.

Die Beliebtheitsprüfung erfolgt mit Benotung der Qualität (5 = typisch bis 0 = untypisch), der Frische (5 = frisch bis 0 = alt) und der Intensität (5 = intensiv bis 0 = nicht intensiv).

Auswertung des olfaktorischer Beliebtheitstests

Aus den Noten für die einzelnen Merkmale werden der Mittelwert und das Konfidenzintervall mit einem Vertrauensniveau von 95 % berechnet. In der grafischen Aufbereitung der Ergebnisse in der die Benotung der einzelnen Merkmale der Proben dargestellt ist, kann die Beliebtheit der Proben sowie die Signifikanz der Ergebnisse abgelesen werden (s. Abbildung 38 in Abschnitt 5.7.2).

4.9.4 Beliebtheitstest mit Referenzprobe

Die Verkostung kann auch als Beliebtheitstest mit einer Probe als Referenz durchgeführt werden.

Durchführung des Beliebtheitstests mit Referenzprobe

Die Proben werden wie für die olfaktorische Beurteilung aufbereitet und zusätzlich mit einem Faltenfilter filtriert.

Für die Verkostung werden die Proben in Bechergläsern abgefüllt. Es soll beurteilt werden, ob und wieviel die Proben besser oder schlechter als die Referenz schmecken. Die Testpersonen bewerten die Vergleichsmuster auf einer Linie – einer sogenannten unstrukturierten Skala. Die Skala ist 20 mm lang und die Mitte nimmt den Wert der Referenz ein.

Zur Ergebniserfassung dient der in Abbildung 15 dargestellte Verkostungsbogen.

Prüfer.....	Datum.....	Prüfplatz.....	
Proben-Nr.			
Sie erhalten 4 verschlüsselte Proben, die ebenfalls Orangenaroma enthalten			
Beurteilen Sie jeweils den Geschmack der Proben verglichen zur Probe A			
	Schmeckt schlechter	Schmeckt gleich	Schmeckt besser
B	-----	-----	-----
C	-----	-----	-----
D	-----	-----	-----
Sonstige Bemerkungen zu den Proben			
A		
B		
C		
D		

Abbildung 15: Verkostungsbogen Beliebtheitstest mit Referenzprobe

Auswertung des Beliebtheitstests mit Referenzprobe

Die Auswertung der unstrukturierten Linienskala erfolgt über die Messung der Abstände der eingetragenen Bewertungen zur Referenzprobe, dem Punkt Null. Die Abstände werden in mm gemessen und der Mittelwert der Abstände gebildet. Außerdem wird das Konfidenzintervall berechnet. Die Mittelwerte mit den Konfidenzintervallen für die einzelnen Proben werden grafisch aufbereitet. Auf der Ordinate sind die Proben angeführt und auf der Abzisse – wie im Verkostungsbogen – die Abstände zur Referenzprobe (s. Abbildung 39 und Abbildung 40 in Abschnitt 5.7.2).

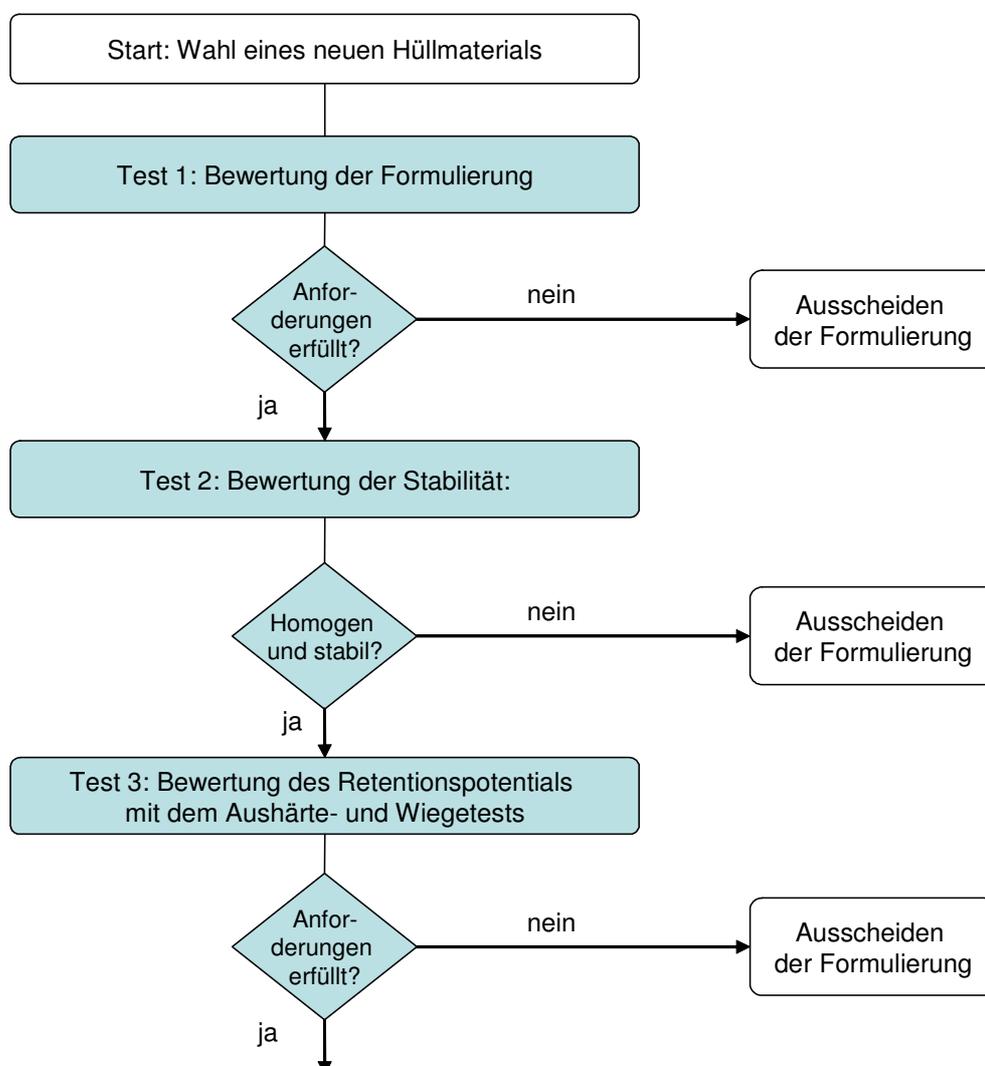
4.10 Statistik

Die Konfidenzintervalle (Vertrauensbereiche) wurden mit Hilfe der Student- bzw. t-Verteilung berechnet und mit einem Vertrauensniveau von 95 % angegeben. In der Regel wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt, andernfalls ist dies kenntlich gemacht.

5 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind nach den Teststufen bzw. den Methoden des „Auswahlkonzeptes zur Charakterisierung von Additiven“ aus Kapitel 4 geordnet. Im ersten Abschnitt wird kurz auf die Vorauswahl der Hüllmaterialien eingegangen und im nächsten Abschnitt die Formulierung der Kapselmatrices sowie die Homogenitätsbestimmung zusammengefasst. Im dritten Abschnitt folgen die Ergebnisse des Aushärte- und Wiegetests. Die Resultate der Sprühversuche werden im Abschnitt 5.4 erläutert. Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der Beladung mit der Perforatoranalyse sind im Abschnitt 5.5 dargestellt und die der mit der quantitativen HSGC-Methode im Abschnitt 5.6. Zum Schluss werden die Resultate der durchgeführten Verkostungen vorgestellt.

In dem Auswahlkonzept zur Charakterisierung von Additiven werden neue Additive auf ihre Eignung als Hüllmaterial getestet. Der Entscheidungsprozess des Konzeptes ist grafisch in der Abbildung 16 als Ablaufdiagramm dargestellt. Die Materialien durchlaufen im Konzept ein mehrstufiges Testsystem, in dem in jeder Stufe geeignete Hüllmaterialien selektiert und ungeeignete aussortiert werden.



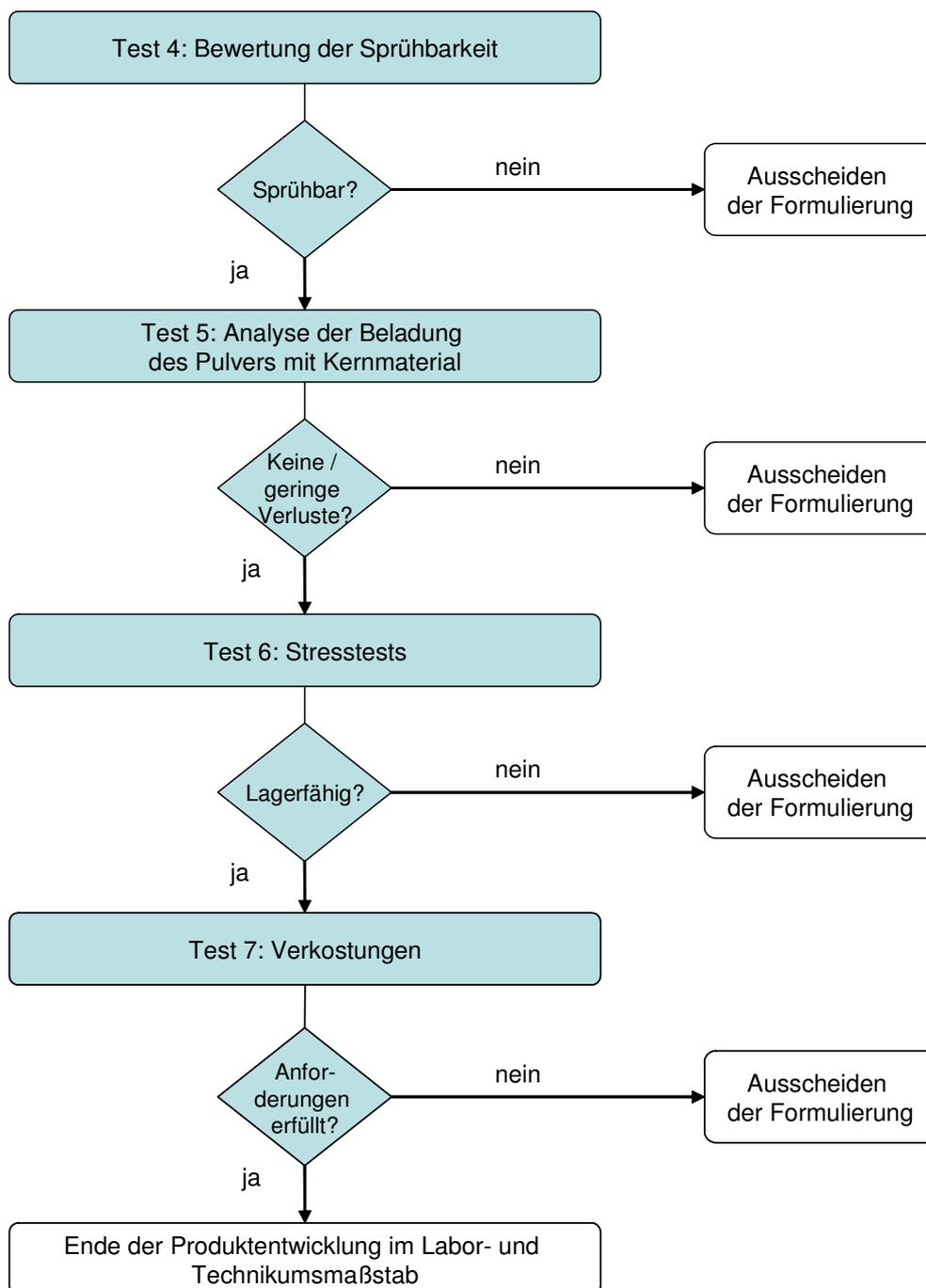


Abbildung 16: Selektionsprozess des Auswahlkonzeptes zur Charakterisierung von Additiven

Als erstes wird aus Literaturrecherche und Produktspezifikationen von Zulieferfirmen eine Vorauswahl an geeigneten Hüllmaterialien getroffen. Um das ausgewählte Additiv auf die Eignung als Kapselmaterial für die Verkapselung mit der CPF-Technologie zu evaluieren, wird es mittels des Konzeptes schnell, objektiv und effektiv bewertet.

In der **ersten Teststufe** erfolgen die Formulierung einer Mischung aus einem oder mehreren Inhaltsstoffen mit einem verkapselnden Additiv oder einer Additivmischung sowie die Bewertung der Formulierung. Für eine Matrixverkapselung muss das Hüllmaterial sich homogen mit dem Kernmaterial vereinen. Falls keine homogene Mischung hergestellt werden kann, scheidet das Additiv aus.

Lässt sich eine Mischung formulieren, erfolgt der **zweite Test** auf die Stabilität der Probe. Aufgrund möglicher Standzeiten in einem späteren Produktionsprozess sollten die Formulie-

runge mindestens eine Stunde – besser vier Stunden – stabil bleiben. Inhomogene bzw. instabile Formulierungen werden von den nächsten Tests ausgeschlossen

Mischungen, die homogen und über mindestens eine Stunde stabil sind, werden in der **dritten Stufe** mit dem Aushärte- und Wiegetest auf ihr Retentionsvermögen überprüft. Wenn aufgrund des Gewichtsverlustes bei diesem Test festgestellt wird, dass kein Kernmaterial zurückgehalten wurde, scheiden diese Mischungen aus dem Konzept aus.

Fällt der Test für eine Mischung positiv aus bzw. kann das Kernmaterial zurückgehalten werden, wird im **vierten Test** die Sprühbarkeit der Formulierung mit der CPF-Anlage getestet. Sofern es bei dem Sprühprozess zu Problemen kommt, z. B. wenn die Sprühlösung nicht pumpfähig ist, wird diese Formulierung aussortiert.

Wenn ein homogenes, freifließendes Pulver produziert werden kann, erfolgt die analytische Prüfung des Pulvers. In dem **fünften Teststufe** wird das Pulver hinsichtlich der Beladung mit dem Kernmaterial untersucht.

Entstehen keine oder geringe Verluste bei dem Sprühprozess, werden die Pulver in der **sechsten Teststufe** Stresstests unterzogen. Hier wird die Stabilität der Pulver bei der Lagerung unter Einfluss von Temperatur, Licht und Sauerstoff überprüft. Das Pulver scheidet aus, wenn das Kernmaterial unter diesen Bedingungen schlecht oder nicht zurückgehalten werden kann.

Wenn das Pulver die Tests positiv durchläuft, werden in der **letzten Teststufe** Sensorik- und Lagertests mit Realaromen durchgeführt. Dabei werden die CPF-Produkte mit Stärkekapselformulierungen verglichen, die mit der Wirbelschichttechnologie hergestellt werden.

Da die Ergebnisse in der Reihenfolge der Teststufen bzw. der Methoden des „Auswahlkonzeptes zur Charakterisierung von Additiven“ geordnet sind, sind in den folgenden Ausführungen zum besseren Verständnis am Anfang jedes Abschnittes die entsprechenden Ausschnitte der Entscheidungsmatrix aus der Abbildung 16 angeführt.

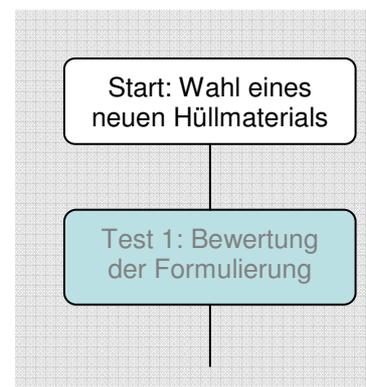
5.1 Vorauswahl an geeigneten Kapselmatrices

Die Vorauswahl an geeigneten Hüllmaterialien wurde mittels Literaturrecherchen und Produktspezifikationen potentieller Zulieferfirmen getroffen. Dabei wurden Hüllmaterialien aus verschiedenen Stoffklassen ausgewählt, die zurzeit in der Mikroverkapselung verwendet werden. Dazu gehören z. B. Stärken, Gummen und Maltodextrine. Die Hüllmaterialien sind in dieser Arbeit im Abschnitt 2.1.6 beschrieben.

In der Tabelle 16 sind die ausgewählten Kapselmatrices aufgelistet.

Tabelle 16: Vorauswahl der Kapselmatrices

Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Cellulose	Methocel E 15 FG	Hydroxypropyl-Methylcellulose (HPMC)
Gummen und Harze	Kolophonium WW portug. Schuppen	Kolophonium, natürliches Harz, das aus dem Rohharz von Koniferen gewonnen wird
	Schellack SSB 57 LUNA GR	Schellack, natürliches Harz, das von der Lackschildlaus abgeschieden wird



Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Gummen und Harze	Akaziengummi-Lösung I	vorgefertigte Additivlösungen aus Akaziengummi, Wasser und Stabilisatoren; Wassergehalt: 65 %
	Akaziengummi-Lösung II	vorgefertigte Additivlösungen aus Akaziengummi, Wasser und Stabilisatoren; Wassergehalt: 57 %
	Quick-Soluble-Agar (QSA) Type N900	Agar aus Rotalgen
	Xanthan	extrazelluläres Heteropolysaccharid, wird mit Hilfe von Bakterien (<i>Xanthomonas campestris</i>) gewonnen
	Traganth	Exsudat aus Stämmen und Zweigen von Sträuchern der <i>Astragalus</i> -Arten
	Johannisbrotkernmehl	vermahlene Endosperm der Samen der Früchte des in den Mittelmeerländern beheimateten Johannisbrotbaumes (<i>Ceratonia siliqua</i>)
	CEROKON Konjak Pulver 5012/1220	Konjak Pulver wird aus der Knolle einer Pflanze gewonnen, die zur Familie der Araceen gehört. Diese stammt ursprünglich aus Südostasien und wird Konjak oder Teufelszunge genannt.
	Resinogum DD IRX 29130	Dammargummi, natürliches Harz, das aus dem südostasiatischen Dammarbaum (wichtigste Quelle: <i>Shorea wiesneri</i>) gewonnen wird
	Fibregum AS IRX 29830	Akaziengummi = Gummi Arabikum
	Instant Soluble Gum Acacia 3861	Akaziengummi = Gummi Arabikum
	Spray dried Gum Acacia 386A	Akaziengummi = Gummi Arabikum
Marcoat 125	klare, leicht gelbliche Schellack-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 %.	
Maltodextrine	Glucidex 21 (Glucose sirup)	DE-Wert 20 – 23 sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke
	C*Dry MD01915	DE-Wert 18,5 sprühgetrocknetes Maltodextrin aus der enzymatischen Konversion von Maisstärke
	Glucidex 12	DE-Wert 12 sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke
	Glucidex 6	DE-Wert 6 sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke
	National M2	DE-Wert 13 – 16 Maltodextrin aus Tapioka
Proteine	Zein F4000 Regular Grade	Zein, Maisprotein
Sonstige	Chitosan Food Grade DAC	Deacetylierungsprodukt von Chitin
Stärken	C*Tex-Instant 12602	stabilisierte, quervernetzte Wachsmaisstärke
	Hi-Cap 100	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke

Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Stärken	Capsul TA	chemisch modifizierte Tapiokastärke
	N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Textra Plus	chemisch modifizierte Tapiokastärke
	Capsul	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Novation 1900	modifizierte Kartoffelstärke
	Novation 1600	modifizierte Kartoffelstärke
	Hylon VII	unmodifizierte Maisstärke mit hohem Amylosegehalt (ca. 70 %)
	C*Gel 03402	native Maisstärke
	Weizenstärke 200	native Weizenstärke
	C*EmCap 06376	stabilisierte Wachsmaisstärke
	Kartoffelstärke 7773	native Kartoffelstärke
	N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Crystal Tex 626	modifizierte Tapiokastärke

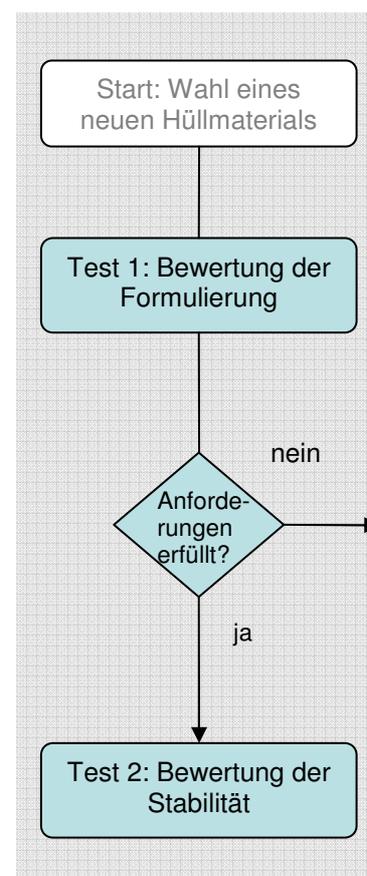
5.2 Formulierung sowie Bestimmung der Homogenität und Stabilität von Kapselmatrices

Für eine Matrixverkapselung muss das Hüllmaterial sich homogen mit dem Kernmaterial vereinen. Die Formulierung aus Kern- und Hüllmaterial erfolgte als Handversuch wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Diese Mischungen wurden den ersten Tests des Konzeptes zur Auswahl von Additiven unterzogen. Mit dem Turbiscan wurden die Homogenität und die Stabilität der Mischungen beurteilt. Außerdem wurde die Pumpfähigkeit bzw. die Konsistenz der Lösung durch das Rühr- und Fließverhalten bei der Herstellung der Mischungen subjektiv bestimmt.

Bei der Formulierung der Verkapselungsmatrices wurden zwei Ansätze verfolgt.

- Zum einen wurden Formulierungen **ohne Wasser** mit den Lösungsmitteln Triacetin, Propandiol und Neutralöl gebildet. Durch einen möglichst hohen Feststoffgehalt des Additivs soll eine Diffusionsbarriere für die leichtflüchtigen Stoffe geschaffen werden.
- Zum anderen wurden Additivlösungen **mit Wasser** hergestellt. Mit Hilfe der Zugabe von Wasser und dem anschließenden Abdampfen des Wassers soll eine Filmbildung erreicht werden. Auch hier wird ein hoher Feststoffgehalt angestrebt, um die abzutrocknende Menge an Wasser gering zu halten

Anhand zweier Beispiele werden die Ergebnisse und die Auswertung der Homogenitätstests beschrieben.



5.2.1 Ansatz ohne Wasser

Als ein Beispiel für die Formulierung ohne Wasser werden Mischungen mit dem Additiv Kolophonium angeführt.

Das Harz Kolophonium löste sich unter Rühren und Erhitzen in allen drei Lösungsmitteln (Triacetin, Propandiol und Neutralöl). Es wurden auch Formulierungen mit verschiedenen Massenanteilen an Kolophonium hergestellt. Die Konsistenz aller Formulierungen war bei Raumtemperatur flüssig. Die hergestellten Ansätze sind in der Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Homogenitätstests HT1019 bis HT1023

Homogenitätstest-Nr.	Rezeptur	Konsistenz bei Raumtemperatur	Vorgehen
HT1019	90 % Triacetin + 10 % Kolophonium	flüssig	Löst sich langsam unter Rühren bei 100 °C
HT1020	90 % Neutralöl + 10 % Kolophonium	flüssig	Löst sich langsam unter Rühren bei 50 °C
HT1021	90 % Propandiol + 10 % Kolophonium	flüssig	Löst sich langsam unter Rühren bei 50 °C
HT1022	70 % Neutralöl + 30 % Kolophonium	flüssig	Löst sich langsam (< 3 h) unter Rühren bei 50 °C
HT1023	60 % Neutralöl + 40 % Kolophonium	flüssig	Löst sich langsam (< 3 h) unter Rühren bei 50 °C

Damit eine Matrixverkapselung entstehen kann, muss das Hüllmaterial sich homogen mit den Modellsubstanzen vereinen. Aus diesem Grund scheiden inhomogene Lösungen für eine Verkapselung mit der CPF-Technologie aus. Für eine praktikable Anwendung in der Produktion sollten die Formulierungen mindestens eine Stunde – besser vier Stunden – stabil bleiben. Offensichtlich inhomogene Versuchsansätze wurden nicht weiter getestet. Bei allen anderen Mischungen wurden die Homogenität und Stabilität objektiv mit dem Turbiscan überprüft.

In der Abbildung 17 ist die Turbiscanmessung des Tests HT1019 aus Tabelle 17 dargestellt. Die Transmission bzw. das Backscattering (Rückstrahlung) ist über die Probenhöhe aufgetragen. Die Probenhöhe betrug etwa 38 mm. Um die Messungen über die Zeit verfolgen zu können, ist jedem Messzeitpunkt eine andere Farbe zugeordnet. Die Messzeitpunkte sind rechts in der Grafik aufgeführt.

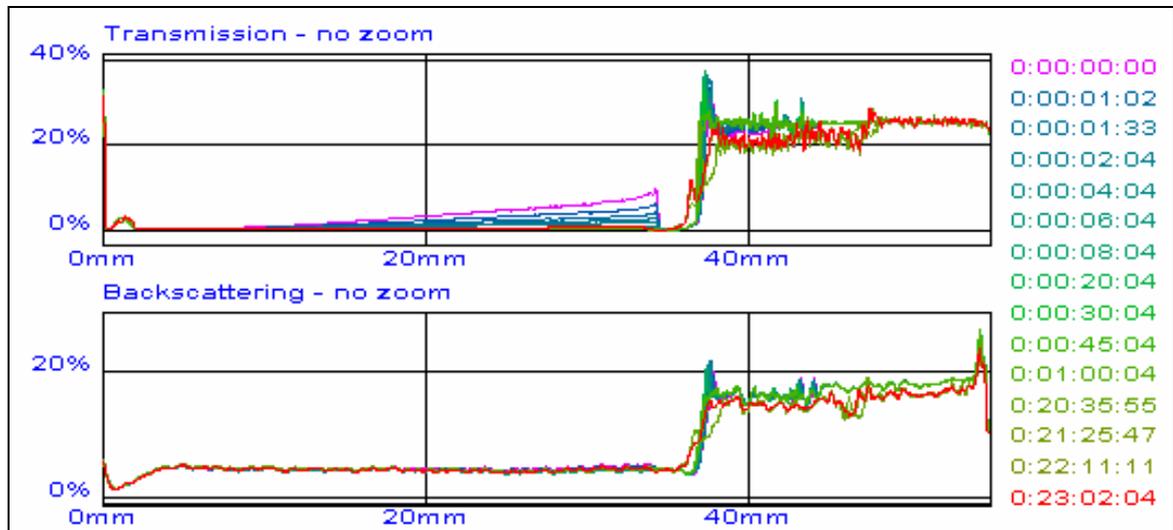


Abbildung 17: Turbiscanmessung von HT1019 (90% Triacetin + 10% Kolophonium)

Abhängig vom Messzeitpunkt ergaben sich über die Probenhöhe unterschiedliche Messwerte für die Transmission. Das heißt, bei dieser Probe kam es zur Bildung von zwei Phasen. Da die Probe offensichtlich inhomogen war, wurde die Messung nach 23 Minuten abgebrochen.

Die Messwerte des Homogenitätstests HT1021 (s. Tabelle 17) sind in der Abbildung 18 dargestellt.

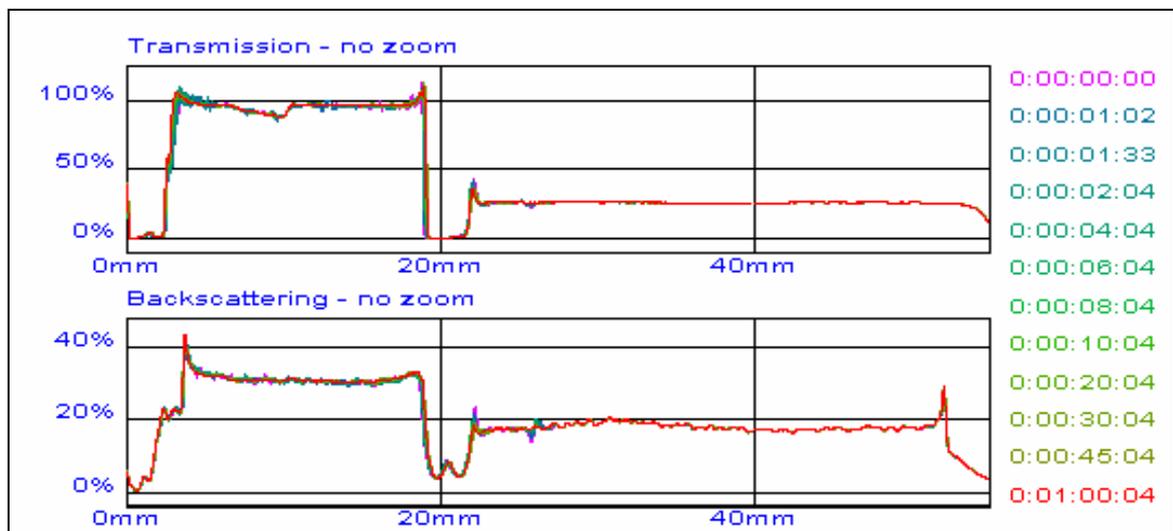


Abbildung 18: Turbiscanmessung von HT1021 (90% Neutralöl + 10% Kolophonium)

Hier betrug die Probenhöhe knapp 20 mm. Bei diesem Versuch wurde über die Zeit keine Veränderung der Transmission oder der Rückstrahlung festgestellt. Diese Probe ist homogen.

In der Tabelle 18 sind die Ergebnisse der weiteren Turbiscanmessungen aufgelistet.

Tabelle 18: Ergebnisse der Homogenitätstest mit Kolophonium

Homogenitätstest-Nr.	Rezeptur	Ergebnis
HT1019	90 % Triacetin + 10 % Kolophonium	inhomogen
HT1020	90 % Neutralöl + 10 % Kolophonium	homogen
HT1021	90 % Propandiol + 10 % Kolophonium	inhomogen
HT1022	70 % Neutralöl + 30 % Kolophonium	homogen
HT1023	60 % Neutralöl + 40 % Kolophonium	homogen

Aus den Versuchen ging hervor, dass nur mit Neutralöl eine stabile Lösung gebildet wurde.

Nun konnte für weitere Tests das Modellaroma in die 30%ige Kolophonium-Neutralöl-Lösung eingearbeitet werden. Durch eine weitere Turbiscanmessung bestätigte sich die Stabilität dieser Lösung. Diese Kolophonium-Mischung absolvierte die erste Stufe des Selektionsprozesses erfolgreich.

In der Tabelle 19 sind die Additiven aufgelistet mit denen homogene Mischungen hergestellt werden konnten.

Tabelle 19: Liste der Additive, die mit einem der drei Lösungsmitteln (Neutralöl, Triacetin, Propandiol) eine homogene Mischung ergaben

Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Gummen und Harze	Kolophonium WW portug. Schuppen	Kolophonium, natürliches Harz, das aus dem Rohharz von Koniferen gewonnen wird
	Schellack SSB 57 LUNA GR	Schellack, natürliches Harz, das von der Lackschildlaus abgeschieden wird.
	Resinogum DD IRX 29130	Dammargummi, natürliches Harz, das aus dem südostasiatischen Dammarbaum (wichtigste Quelle: Shorea wiesneri) gewonnen wird
Maltodextrine	Glucidex 21 (Glucose-sirup)	DE-Wert 20 – 23 sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke
	C*Dry MD01915	DE-Wert 18,5 sprühgetrocknetes Maltodextrin aus der enzymatischen Konversion von Maisstärke
	Glucidex 12	DE-Wert 12 sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke
	Glucidex 6	DE-Wert 6 sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke
	National M2	DE-Wert 13 – 16 Maltodextrin aus Tapioka

Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Proteine	Zein F4000 Regular Grade	Zein, Maisprotein
Stärken	Capsul TA	chemisch modifizierte Tapiokastärke
	N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Hi-Cap 100	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Textra Plus	chemisch modifizierte Tapiokastärke
	Capsul	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	C*EmCap 06376	stabilisierte Wachsmaisstärke
	N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke

Zu keiner homogenen Formulierung führten die Mischversuche mit den Additiven, die in der Tabelle 20 aufgeführt werden.

Tabelle 20: Liste der Additive, die mit keinem der drei Lösungsmitteln (Neutralöl, Triacetin, Propandiol) eine homogene Mischung ergaben

Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Cellulose	Methocel E 15 FG	Hydroxypropyl-Methylcellulose (HPMC)
Gummen und Harze	Quick-Soluble-Agar (QSA) Type N900	Agar aus Rotalgen
	Xanthan	extrazelluläres Heteropolysaccharid, wird mit Hilfe von Bakterien (<i>Xanthomonas campestris</i>) gewonnen
	Traganth	Exsudat aus Stämmen und Zweigen von Sträuchern der Astragalus-Arten
	Johannisbrotkernmehl	vermahlene Endosperm der Samen der Früchte des in den Mittelmeerländern beheimateten Johannisbrotbaumes (<i>Ceratonia siliqua</i>)
	CEROKON Konjak Pulver 5012/1220	Konjak Pulver wird aus der Knolle einer Pflanze gewonnen, die zur Familie der Araceen gehört. Diese stammt ursprünglich aus Südostasien und wird Konjak oder Teufelszunge genannt.
Sonstige	Chitosan Food Grade DAC	Deacetylierungsprodukt von Chitin
Stärken	C*Tex-Instant 12602	stabilisierte, quervernetzte Wachsmaisstärke
	Novation 1900	modifizierte Kartoffelstärke
	Novation 1600	modifizierte Kartoffelstärke
	Hylon VII	unmodifizierte Maisstärke mit hohem Amylosegehalt (ca. 70 %)
	C*Gel 03402	native Maisstärke
	Weizenstärke 200	native Weizenstärke
Kartoffelstärke 7773	native Kartoffelstärke	

Alle getesteten Additive sowie hergestellten Formulierungen wurden in einer Datenbank erfasst. Dabei wurden die Rezepturen und die Homogenitätstests festgehalten. Eine vollständige Liste der hergestellten Mischungen, deren Rezepturen sowie ihre Eignung als Kapselmaterial nach der ersten Selektionsstufe ist im Anhang 9.1.1 dargestellt.

5.2.2 Ansatz mit Wasser

Fibregum AS IRX 29830 ist ein Akaziengummi. Anhand dieses Additivs werden die Formulierungen mit Wasser und deren Test auf Homogenität beschrieben.

Zuerst wurde eine wässrige Additivlösung mit möglichst hohem Feststoffanteil hergestellt. Der optimale Wassergehalt wurde subjektiv bestimmt in dem die Additive portionsweise zugegeben wurden. Nach jeder Zugabe wurde bis zum vollständigen Lösen des Additivs gewartet.

In der Abbildung 19 ist die Dokumentation der Formulierung der Additivlösung aus Fibregum und Wasser dargestellt.

Lsg.-Nr. 2	
<u>Fibregum AS IRX 29830</u>	
	[g]
Leergewicht Becherglas	178,20
Einwaage Wasser	100,00
temperiert auf 50 °C	
Einwaage Additiv	50,00
einrühren mit dem Magnetrührer, Lösung trüb	
Einwaage Additiv	25,00
einrühren mit dem Magnetrührer, Lösung trüb	
Auswaage	336,82
in Kühlschrank ruhen lassen, wird klar	

Abbildung 19: Dokumentation der Formulierung einer Additivlösung aus Fibregum und Wasser

Unter Berücksichtigung des Wasserverlustes während des Mischvorganges wurde nach der Auswaage ein Wassergehalt von 52,72 % berechnet. Außerdem wurde eine Turbiscanmessung durchgeführt. Die Messung ergab, dass die Formulierung homogen sowie über eine Stunde stabil ist. Nun konnten in diese Formulierung die Modellsubstanzen Ethanol, Buttersäureethylester, Limonen, Neutralöl und 1,2-Propandiol eingearbeitet werden. Einige physikalische Eigenschaften der Modellsubstanzen sind im Abschnitt 4.1 angeführt. Je Ansatz wurden 20 % an Modellsubstanz zugesetzt.

In der Tabelle 21 sind die Mischvorgänge sowie die Homogenität der Formulierungen aufgelistet.

Tabelle 21: Mischvorgänge sowie die Homogenität der Formulierungen mit Fibregum Lösung Nr. 2

Modellsubstanz	Anteil Wasser gesamt [%]	Anteil Zusatz [%]	Beschreibung des Mischvorgang	Homogenität	Viskosität
Ethanol	42,16	20,03	Magnetrührer, 10 min	homogen	hochviskos
Buttersäureethylester	42,17	20,01	Magnetrührer, 4 h	homogen	viskos
Limonen	42,15	20,05	Magnetrührer, 24 h	homogen	hochviskos
Neutralöl	42,18	19,99	Magnetrührer, 24 h	inhomogen	viskos
Propandiol	41,85	20,62	Magnetrührer, 2 min	homogen	viskos

Die Modellsubstanzen ließen sich bis auf Neutralöl homogen in die Fibregum Lösung Nr. 2 einrühren.

In der Tabelle 22 sind die Additive aufgeführt, die mit Wasser eine homogene Mischung ergaben.

Tabelle 22: Additive, die mit Wasser eine homogene Mischung ergaben

Stoffklasse	Bezeichnung	Beschreibung
Cellulose	Methocel E 15 FG	Hydroxypropyl-Methylcellulose (HPMC)
Gummen und Harze	Akaziengummi-Lösung I	vorgefertigte Additivilösungen aus Akaziengummi, Wasser und Stabilisatoren; Wassergehalt: 65 %
	Akaziengummi-Lösung II	vorgefertigte Additivilösungen aus Akaziengummi, Wasser und Stabilisatoren; Wassergehalt: 57 %
	Fibregum AS IRX 29830	Akaziengummi = Gummi Arabikum
	Instant Soluble Gum Acacia 3861	Akaziengummi = Gummi Arabikum
	Spray dried Gum Acacia 386A	Akaziengummi = Gummi Arabikum
	Marcoat 125 : HPMC	klare, leicht gelbliche Schellack-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 % : Hydroxypropyl-Methylcellulose
	Marcoat 125 : HPMC : Triacetin	klare, leicht gelbliche Schellack-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 % : Hydroxypropyl Methylcellulose : Triacetin
Maltodextrine	National M2	DE-Wert 13 – 16 Maltodextrin aus Tapioka
	National M2 : Hi-Cap 100	Maltodextrin aus Tapioka : chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
Stärken	Hi-Cap 100	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Capsul TA	chemisch modifizierte Tapiokastärke
	N-Lok	chemisch modifizierte Wachsmaisstärke
	Hylon VII	unmodifizierte Maisstärke mit hohem Amylosegehalt (ca. 70 %)
	Crystal Tex 626	modifizierte Tapiokastärke
	Crystal Tex 626 : National M2	modifizierte Tapiokastärke : Maltodextrin aus Tapioka

Als ungeeignet stellten sich die Formulierungen mit Xanthan heraus, da kein hoher Feststoffgehalt erreicht werden konnte.

Im Anhang 9.1.2 ist eine vollständige Liste der hergestellten Mischungen mit den Modellsubstanzen sowie der Anteil an Wasser, der Anteil Modellsubstanz, die Rührzeit und die Homogenität dargestellt.

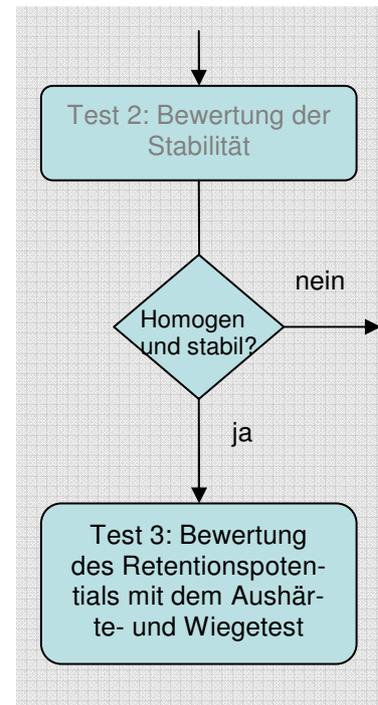
Mit den Lösungen, die in der ersten Teststufe als geeignet bewertet wurden, wurden die Tests der Stufe 2 durchgeführt

5.3 Aushärte- und Wiegetest

Nach der Bewertung der Homogenität werden die positiv getesteten Mischungen dem Aushärte- und Wiegetest unterzogen. Mit dem Test wird das mögliche Retentionspotential der Mischungen überprüft, so kann das große Angebot der Additive vor dem Sprühprozess weiter eingegrenzt werden. In dem Test wurden zuerst Modellsubstanzen in die potentiellen Verkapselungsmatrices eingearbeitet, dann wurden die Mischungen offen gelagert. Aufgrund der Gewichtsverluste bei der Lagerung wurden Rückschlüsse auf das Verkapselungspotential der Additive gezogen. Die Methode ist im Abschnitt 4.3 ausführlich beschrieben.

Die unterschiedlichen Trocknungs- und Abdampfverläufe bei diesem Test werden an den Beispielen Fibregum Lösung Nr. 2, Hi-Cap 100, Marcoat 125 und Methocel E 15 FG dargestellt. In den Diagrammen ist der Verlust der flüchtigen Bestandteile über die Zeit aufgetragen. Als flüchtige Bestandteile werden Wasser sowie die flüchtigen Modellsubstanzen Ethanol, Buttersäureethylester und Limonen eingestuft. Dagegen werden die Modellsubstanzen Propandiol und Neutralöl als nicht flüchtig eingeordnet. Somit setzten sich bei den Mischungen mit Alkohol oder Aromen die flüchtigen Substanzen aus dem Anteil an Wasser und den flüchtigen Modellsubstanzen zusammen. Bei der Nullprobe und den Mischungen mit Propandiol und Neutralöl bestand der Anteil an flüchtigen Substanzen nur aus Wasser.

Im Anschluss an die Beispieldiagramme wird eine Übersicht der durchgeführten Aushärte- und Wiegetests gegeben. Außerdem werden die Ergebnisse über die Überprüfung des Wiegetest mit gaschromatografischen Methoden aufgeführt.



5.3.1 Aushärte- und Wiegetest mit Fibregum Lösung Nr. 2

Wiegetest mit Fibregum Lösung Nr. 2

Wie in der Tabelle 21 im Abschnitt 5.2.2 nachzuvollziehen, ließen sich nur Ethanol, Limonen und 1,2-Propandiol homogen in die Fibregum Lösung Nr. 2 einarbeiten. Mit Neutralöl und Buttersäureethylester dagegen konnten keine stabilen Lösungen hergestellt werden. Außerdem wurde der Gewichtsverlust der reinen Additivlösung – der Nullprobe – gemessen. Der Wasseranteil der Nullprobe betrug ca. 53 %.

In der Abbildung 20 ist der Verlust der flüchtigen Bestandteile über die Zeit in der ersten Woche (168 Stunden) dargestellt.

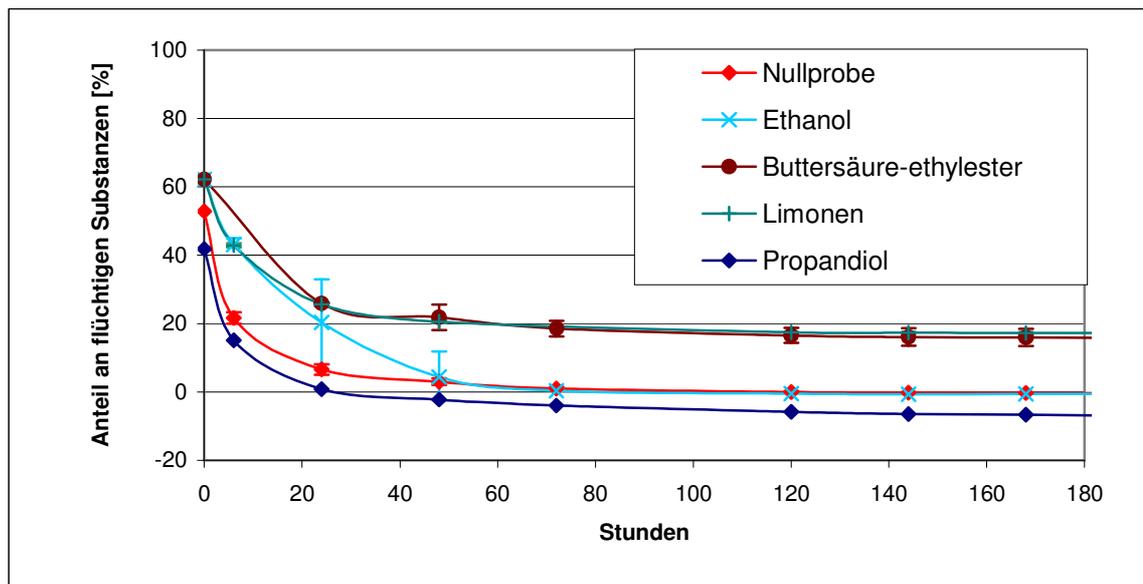


Abbildung 20: Verlust an flüchtigen Substanzen – Fibregum Lösung Nr. 2, 1 Woche

Innerhalb von 48 Stunden dampften alle flüchtigen Stoffe aus der Nullprobe und der ethanolhaltigen Mischung ab. Dagegen wurde bei den Proben mit Limonen und Buttersäureethylester nach einer Woche mehr als 17 % flüchtige Substanzen festgestellt. Bei der propandiolhaltigen Mischung verflüchtigt sich das Wasser innerhalb der ersten 24 Stunden und es kommt durch das langsame Abdampfen des Propandiols zu weiteren Gewichtsverlusten.

In der Abbildung 21 ist der Verlust an flüchtigen Substanzen über fünf Wochen (35 Tage) aufgetragen.

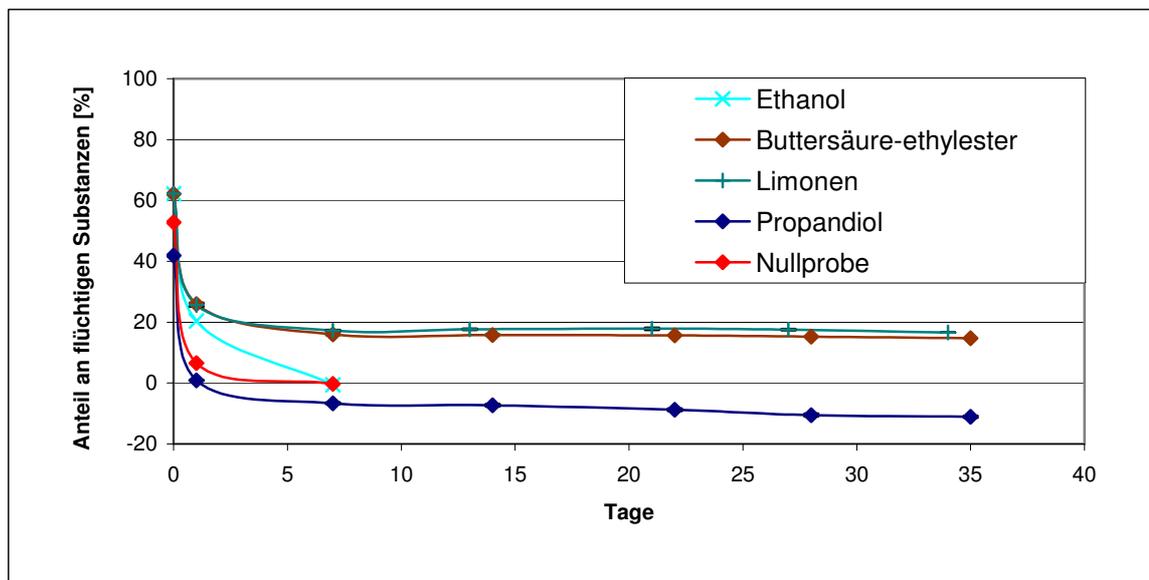


Abbildung 21: Verlust an flüchtigen Substanzen – Fibregum Lösung Nr. 2, 5 Wochen

Nach den hohen Verlusten in den ersten Tagen dampften nur noch wenig flüchtige Stoffe ab. In den Limonen- und Buttersäureethylester-Mischungen wurden nach fünf Wochen circa 17 % der flüchtigen Substanzen wiedergefunden. Dagegen nahm der Gewichtsverlust bei der

Propandiol-Mischung weiter zu, dies führt zu negativen Werten in der Grafik, da Propandiol nicht als flüchtige Substanz eingeordnet wurde.

Der Gewichtverlust bei Limonen und Buttersäureethylester bleibt kleiner als die Summe der flüchtigen Komponenten, somit wurde für die Fibregum-Lösung. Nr. 2 ein Potential für die Retention dieser Aromen festgestellt.

Aushärtetest mit Fibregum Lösung Nr. 2

Neben dem Verlust an flüchtigen Substanzen wurde die Aushärtung über die Zeit beobachtet und photographisch festgehalten. Ziel ist es durch eine Aushärtung bzw. Filmbildung die Diffusion der Modellkerne aus der Matrix zu verhindern bzw. zu verzögern.

In der Abbildung 22 ist ein Ausschnitt der Dokumentation der Aushärtung der Fibregum-Lösung. Nr. 2 dargestellt. In der Tabelle sind pro Zeitstufe ein Foto, die Farbe sowie die Konsistenz bzw. der Verfestigungsgrad der jeweiligen Lösung dargestellt.

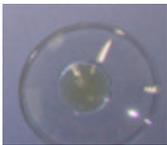
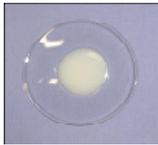
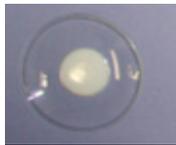
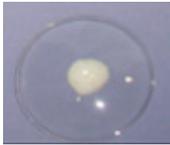
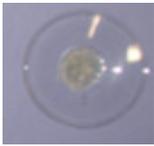
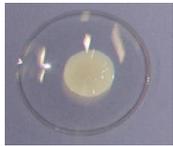
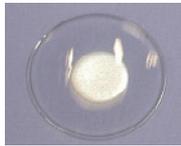
Referenz-substanz	Nullprobe	Limonen	Buttersäure-ethylester	Propandiol	Ethanol
0 h	 klar, gelblich viskos	 milchig, gelblich hochviskos	 milchig, gelblich viskos	 milchig, schaumig, weiss viskos	 milchig, weiss hochviskos
24 h	 glasig, rissig durchgehärtet	 beige feste Haut innen flüssig	 beige feste, rissige Haut innen flüssig	 schaumig, feste Haut	 Weiss feste Haut löst sich ab

Abbildung 22: Dokumentation der Aushärtung der Fibregum-Lösung. Nr. 2

In der Tabelle 21 ist die Formulierung der Fibregum-Lösung. Nr. 2 mit den Modellschubstanzen dargestellt. Das Ergebnis zeigt, dass Neutralöl und Buttersäureethylester sich nicht homogen in die Fibregum-Lösung einarbeiten ließen. In der Dokumentation der Aushärtung sind deswegen nur die stabilen Lösungen mit Ethanol, Limonen und 1,2-Propandiol sowie die Nullprobe dargestellt. Direkt nach der Formulierung weisen die Mischungen mit den Modellschubstanzen unterschiedliche Konsistenzen und Färbungen auf. Über die Zeit bildeten die Mischungen unterschiedliche Filme aus. Nach 24 Stunden bildete sich bei allen Mischungen eine Haut. Die Nullprobe härtete innerhalb 24 Stunden durch.

5.3.2 Wiegetest mit Hi-Cap 100

Ein Beispiel für ein Additiv das Ethanol zurückhält, ist Hi-Cap 100. Bei Hi-Cap 100 handelt es sich um eine chemisch modifizierte Wachsmaisstärke. Bis auf Neutralöl ließen sich alle Modellsubstanzen homogen in die Hi-Cap 100 Lösung einarbeiten. In der Abbildung 23 ist der Verlust der flüchtigen Bestandteile über die Zeit in der ersten Woche (168 Stunden) dargestellt.

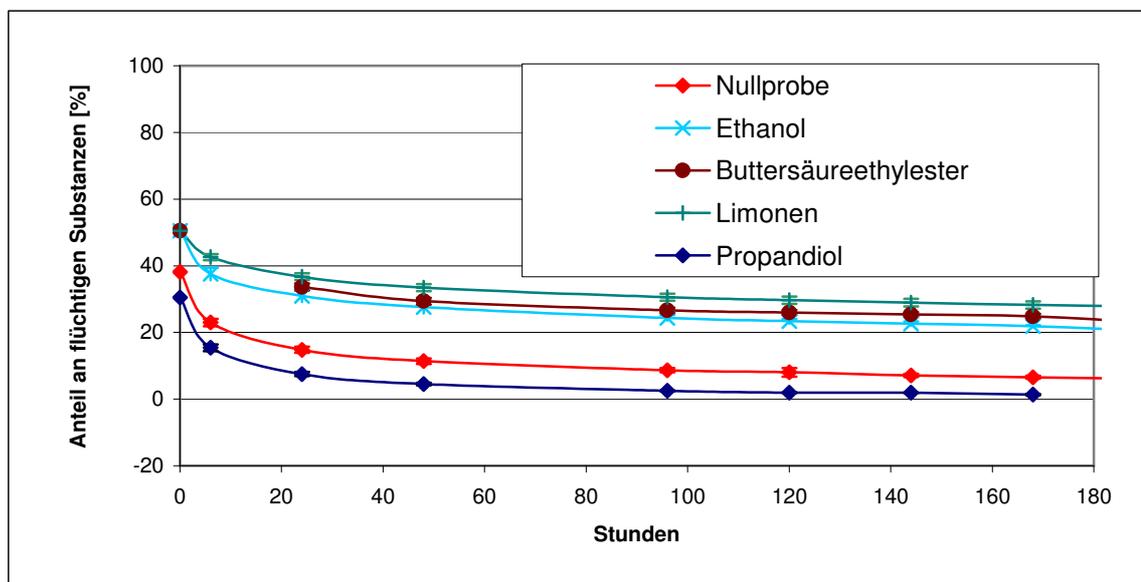


Abbildung 23: Verlust an flüchtigen Substanzen – Hi-Cap 100, 1 Woche

Die Substanzen verflüchtigten sich langsam aus der Matrix. Innerhalb der ersten Woche sank der Anteil an flüchtigen Stoffen in der Nullprobe auf 6 %. In den Aromamischungen und der ethanolhaltigen Mischung konnten dagegen flüchtige Substanzen länger zurückgehalten werden. Nach einer Woche befanden sich noch 22 bis 28 % in der Matrix. Bei der propandiolhaltigen Mischung verflüchtigten sich in diesem Zeitraum die flüchtigen Bestandteile vollständig.

5.3.3 Wiegetest mit Marcoat 125

Limonen wurde am besten von der Schellack-Lösung zurückgehalten. Die Additiv-Lösung bestand aus Marcoat 125, einer Schellacklösung sowie HPMC. Die Mischung enthielt 25 % Schellack und 25 % HPMC. In der Abbildung 24 ist der Verlust an flüchtigen Substanzen über fünf Wochen (35 Tage) aufgetragen.

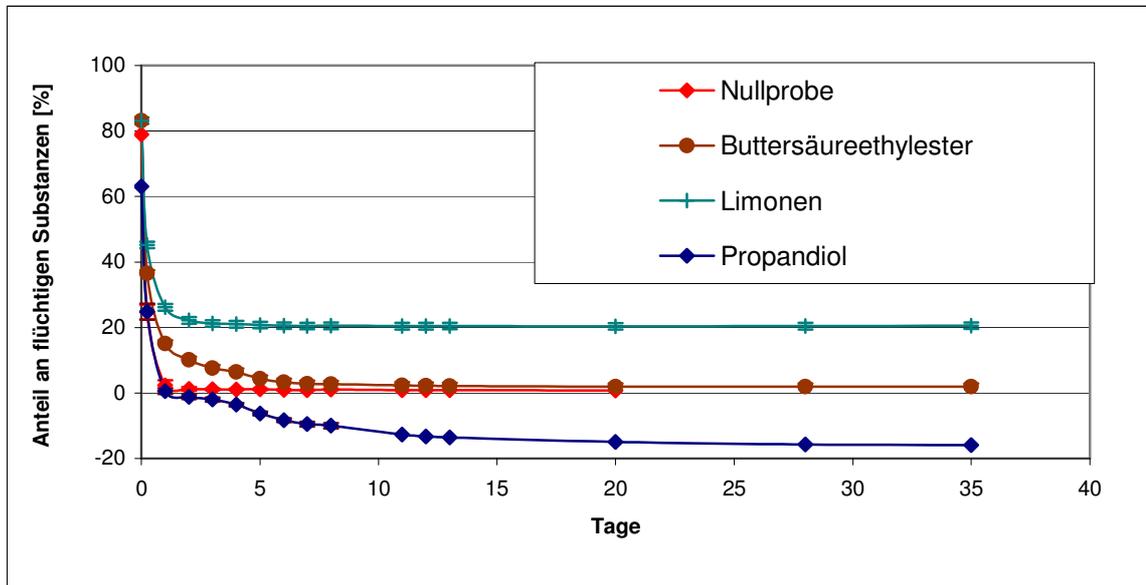


Abbildung 24: Verlust an flüchtigen Substanzen – Marcoat 125, 5 Wochen

Innerhalb von 24 Stunden dampften alle flüchtigen Stoffe aus der Nullprobe und den Ethanol-Mischungen ab. In der Buttersäureethylestermischung verflüchtigten sich die flüchtigen Substanzen innerhalb der ersten Woche. Nach fünf Wochen wurden in der Buttersäureethylestermischung noch etwa 2 % flüchtige Substanzen wiedergefunden. Bei der propandiolhaltigen Probe nahm der Gewichtsverlust weiter zu. Dagegen wurden in der Limonenmischung über fünf Wochen die flüchtigen Substanzen konstant 20 % zurückgehalten.

5.3.4 Wiegetest mit Methocel E 15 FG

Ein Beispiel für ein Additiv, das keine Modellsubstanzen zurückhielt, ist Methocel E 15 FG – eine Hydroxypropyl-Methylcellulose (HPMC). In der Abbildung 25 ist der Verlust der flüchtigen Bestandteile bei den Modellsubstanz-Methocel-Mischungen in der ersten Woche dargestellt. Die Aromen Buttersäureethylester und Limonen sowie Neutralöl bildeten mit dem Additiv keine homogene Mischung.

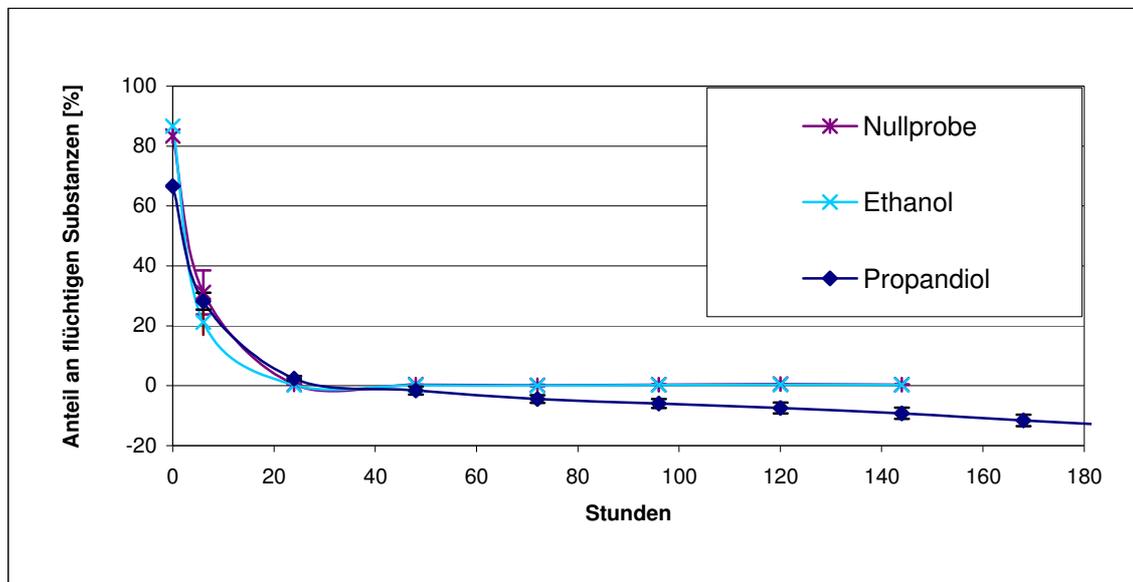


Abbildung 25: Verlust an flüchtigen Substanzen – Methocel, 1 Woche

Innerhalb 24 Stunden dampften alle flüchtigen Stoffe aus den Lösungen ab. In der propandiolhaltigen Mischung nahm der Gewichtsverlust weiter zu.

5.3.5 Übersicht der Aushärte- und Wiegetests

Die Aushärte- und Wiegetests wurden nur bei den homogenen Formulierungen mit Wasser aus 5.2.2 (s. Ergebnistabellen im Anhang 9.1.2) durchgeführt. Bei den homogenen Formulierungen ohne Wasser wurde als Merkmal nur die Viskosität beobachtet und dokumentiert.

Eine Übersicht der durchgeführten Aushärte- und Wiegetests mit den verwendeten Kern- und Hüllmaterialien sowie die festgestellte Homogenität der Formulierungen ist in Tabelle 23 dargestellt. Bei den Tests wurde bei verschiedenen Additiven ein Potential zur Retention von Modellsubstanzen beobachtet. Die Ergebnisse über das Retentionspotential der Additiven sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 23: Verwendete Kern- und Hüllmaterialien beim Aushärte- und Wiegetests

Hüllmaterial	Eingearbeitete Kernmaterialien ergaben eine		Retentionspotential für
	homogene Lösung mit	inhomogene Lösung mit	
Akaziengummi-Lösung I	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Buttersäureethylester Limonen Neutralöl Propandiol		Limonen

Hüllmaterial	Eingearbeitete Kernmaterialien ergaben eine		Retentionspotential für
	homogene Lösung mit	inhomogene Lösung mit	
Akaziengummi-Lösung II	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Limonen Propandiol	Buttersäureethylester Neutralöl	Limonen
Crystal Tex 626 [modifizierte Tapiokastärke, Dextrin]	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Neutralöl Propandiol	Limonen Buttersäureethylester	keine Modellsubstanz
Fibregum Lösung Nr. 2 [Akaziengummi]	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Limonen Propandiol	Buttersäureethylester Neutralöl	Buttersäureethylester Limonen
Hi-Cap 100 [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Buttersäureethylester Limonen Propandiol	Neutralöl	Ethanol
Capsul TA [chemisch modifizierte Tapiokastärke]	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Buttersäureethylester Limonen Neutralöl Propandiol		keine Modellsubstanz
Methocel E 15 FG [HPMC]	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Propandiol	Buttersäureethylester Limonen Neutralöl	keine Modellsubstanz
Marcoat [Schellack]-HPMC	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Buttersäureethylester Limonen Propandiol	Neutralöl	Limonen
Marcoat [Schellack]-HPMC-Triacetin	Ethanol Ethanol-Wasser (50:50) Buttersäureethylester Neutralöl Propandiol	Limonen	keine Modellsubstanz
National M2 [Maltodextrin aus Tapioka, DE: 13 – 16]	Ethanol	Buttersäureethylester Limonen Neutralöl	Ethanol
N-Lok [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	Ethanol	Buttersäureethylester Limonen Neutralöl	keine Modellsubstanz
Crystal Tex 626 [modifizierte Tapiokastärke, Dextrin] + National M2 [Maltodextrin aus Tapioka, DE: 13 – 16]	Buttersäureethylester Ethanol		keine Modellsubstanz
National M2 [Maltodextrin aus Tapioka, DE: 13 – 16] + Hi-Cap 100 [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	Ethanol	Buttersäureethylester	Ethanol

Hüllmaterial	Eingearbeitete Kernmaterialien ergaben eine		Retentionspotential für
	homogene Lösung mit	inhomogene Lösung mit	
Instant Soluble Gum Acaciam 3861 [Akaziengummi]	Ethanol	Buttersäureethylester	keine Modellsubstanz
Spray dried Gum Acacia 386A [Akaziengummi]	Ethanol	Buttersäureethylester	keine Modellsubstanz

5.3.6 Überprüfung des Wiegetests mit gaschromatografischen Methoden

Beim Wiegetest wird der Anteil leichtflüchtiger Bestandteile bestimmt – dieser Anteil setzt sich aus Wasser und der leichtflüchtigen Modellsubstanz zusammen. Die Ergebnisse des Wiegetests wurden mit denen der Perforatoranalyse und der Headspace-Analyse verglichen. Diese gaschromatografischen Verfahren analysieren den Aromen- bzw. Ethanolgehalt direkt.

Mit der Perforatoranalyse wurden die Aromengehalte von Buttersäureethylester und Limonen auf den Uhrgläsern bestimmt. Für den Vergleich wurden einige Proben des Wiegetests nach 35 Tagen der Perforatoranalyse unterzogen. In der Tabelle 24 sind die ermittelten Daten des Wiegetests und der Perforatoranalyse gegenübergestellt. Die Zusammensetzung der Mischungen ist in Abschnitt 9.1.2 angeführt.

Tabelle 24: Vergleich der ermittelten Anteile an leichtflüchtigen Substanzen mit dem Wiegetest und mit der Perforatoranalyse

Additiv	Modellsubstanz	Wiegetest leichtflüchtige Substanzen (Wasser + Modellsubstanz) [%]	Perforatoranalyse Modellsubstanz-Gehalt [%]
Fibregum Lösung Nr. 1	Buttersäureethylester	14,72 ± 0,20	12,14
Capsul TA	Buttersäureethylester	8,30 ± 2,16	4,34
Capsul TA	Limonen	10,15 ± 1,16	7,76
Fibregum Lösung Nr. 2	Limonen	19,43 ± 0,06	12,88

Im Vergleich zur Perforatoranalyse werden mit dem Wiegetest durchschnittlich 3 – 7 % höhere Retentionen festgestellt. Das bedeutet, dass einerseits mit dem Wasser zugleich ein Teil des Kernmaterials aus der Matrix diffundierte und/oder andererseits neben dem Kernmaterial ca. 3 – 7 % des Wassers in der Matrix gebunden blieben.

Die Wiegetestergebnisse der ethanolhaltigen Proben wurden mit der Headspace-Analyse überprüft. Dafür wurden zwei Additivmischungen ausgesucht. In diesem Versuch wurden so viele Proben angesetzt, dass neben dem Wiegetest, Proben direkt nach der Formulierung sowie nach ein, zwei und sieben Tagen mit der HS-Methode analysiert werden konnten. In der Tabelle 25 sind die Ergebnisse der beiden Verfahren angeführt.

Tabelle 25: Vergleich der ermittelten Anteile an leichtflüchtigen Substanzen mit dem Wiegetest und der analysierten Ethanolgehalte mit der Headspace-Analyse

Tage	Wiegetest leichtflüchtige Substanzen (Wasser + Ethanol) [%]		HS-Analyse Ethanolgehalt [%]	
	National M2	National M2 : Hi-Cap 100	National M2	National M2 : Hi-Cap 100
0	45,8	41,7	14,8 ± 3,0	18,9 ± 2,2
1	14,5 ± 1,3	25,1 ± 1,1	7,8 ± 0,4	16,5 ± 3,2
2	12,1 ± 1,2	21,9 ± 1,3	8,0 ± 0,9	15,3 ± 1,6
7	10,2 ± 1,2	19,0 ± 0,9	8,0 ± 0,6	12,6 ± 2,1

Der Ausgangswert nach Null Tagen im Wiegetest entspricht der Summe der eingewogenen leichtflüchtigen Substanzen bei der Formulierung der Mischungen. Beim Ansetzen der Formulierung National M2 bestand der Anteil leichtflüchtiger Substanzen aus 29,14 % Wasser und 16,7 % Ethanol. Die Formulierung mit der Mischung National M2 und Hi-Cap 100 enthielt 25,0 % Wasser und 16,7 % Ethanol. Die Abweichungen der Testergebnisse der HS-Analyse sind auf Verluste während des Mischvorganges zurückzuführen. Die Wiegetest-Ergebnisse zeigten wie die Resultate in der Tabelle 24 höhere Retentionen im Vergleich zur analytischen Methode auf.

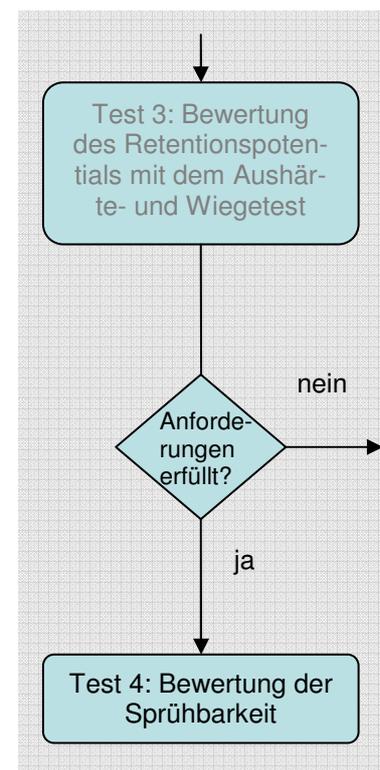
Nach einem Tag trocknete ein Großteil des Wassers von den Uhrgläsern ab, so dass nun die Unterschiede zwischen den beiden Methoden zwischen 2 – 9 % lagen.

5.4 Sprühversuche mit dem CPF-Verfahren

Mit den Mischungen, die im Aushärte- und Wiegetest ein hohes Retentionspotential aufwiesen, wurden Sprühversuche durchgeführt. Die Pulvermuster wurden mit einer Pilotanlage produziert, dabei wurden verschiedene Faktoren überprüft, z. B. die Pumpfähigkeit der Sprühlösung oder ihre Verträglichkeit mit dem Trägerstoff. Die Faktoren und die Nachweismethoden sind in Abschnitt 4.4 und das Prinzip der CPF-Technologie in Abschnitt 2.4 beschrieben. Ziel ist es ein homogenes freifließendes Pulver zu produzieren.

Die Ergebnisse der Sprühversuche werden anhand des Additivs Hi-Cap 100 erläutert.

Hi-Cap 100 erzielte im Aushärte- und Wiegetest als potentielles Verkapselungsmaterial gute Ergebnisse. Die grafische Darstellung der Testergebnisse ist in Abschnitt 5.3.5 in Abbildung 23 zu sehen. Sowohl die Retention für Ethanol als auch die für Limonen und Buttersäureethylester war vielversprechend. Nach sieben Tagen wurden auf den Uhrgläsern in der Mischung die Ethanol enthielt, 22 % leichtflüchtige Substanzen bestimmt, in der Mischung mit Buttersäureethylester 25 % und



in der Mischung mit Limonen 28 %. Aufgrund dieser guten Ergebnisse wurden Sprühversuche mit Hi-Cap 100 Formulierungen durchgeführt.

Die Sprühlösungen der Sprühversuche wurden nach den im Aushärte- und Wiegetest verwendeten Rezepturen hergestellt. Pro Versuch wurde ein Liter Lösung angerührt.

Als Trägerstoff für die Versuche wurde die wasserunlösliche mikrokristalline Cellulose Vivapur Type 105 ausgewählt. Maßgeblich dafür waren die hohen Wassergehalte der Sprühlösungen von 20 bis 40 %. In früheren Versuchen hatte sich herausgestellt, dass wasserlösliche Träger mit Wasser beladen werden können, wobei die Beladung jedoch maximal 5 % betragen darf. Bei höheren Beladungen agglomerieren die pulverförmigen Träger oder lösen sich auf. Ein weiterer Vorteil dieser Cellulose ist ihr geringer Einfluss auf die folgende Perforatoranalyse der Pulver. Denn dieser Trägerstoff hat keine schäumenden oder emulgierenden Eigenschaften, die bei der Extraktion im Perforator zu Problemen bei der Phasentrennung führen können.

Pro Sprühlösung wurde 1 kg Pulvermuster mit 30 % Beladung hergestellt, dabei wurden die Sprühparameter – wie in Abschnitt 4.4.1 vorgeschrieben – eingehalten. Die Sprühparameter wurden in einem früheren Projekt hinsichtlich des Versprühens leichtflüchtiger Substanzen optimiert. Aufgrund der sensiblen Materialien wurde bei niedrigen Temperaturen und geringem Druck im überkritischen Bereich des CO₂ gearbeitet. Außerdem wurde der Sprühturm vorgekühlt. Die Sprühprotokolle der Versuche Nr. 43, 46 und 47 sind im Anhang 9.2.1 angeführt.

In der Tabelle 26 sind beispielhaft die mit Hi-Cap 100 hergestellten CPF-Produkte aufgeführt.

Tabelle 26: Sprühversuche mit Hi-Cap 100-Lösungen

Sprühversuchsnr.	Trägerstoff	Sprühlösung	Beladung [%]
43	Vivapur Type 105	Ethanol / Wasser / Hi-Cap 100 (Massenverhältnis: 20:30:50)	30,1
46	Vivapur Type 105	Buttersäureethylester / Wasser / Hi-Cap 100 (Massenverhältnis: 20:40:50)	25,5
47	Vivapur Type 105	Limonen / Wasser / Hi-Cap 100 (Massenverhältnis: 20:40:50)	31,0

Die drei Sprühlösungen konnten problemlos mit dem Druckaufsatz durch die Pumpen der Anlage zur Düse transportiert und homogen versprüht werden. Keine dieser Sprühlösungen löste den Trägerstoff an und es entstanden nur ein geringer Belag an den Bauteilen der CPF-Anlage. Der Anteil an Agglomeraten war bei den drei Pulvern kleiner 1 % und beim Belastungstest trat keine Flüssigkeit aus. Bei der Sprühlösung mit Buttersäureethylester (Sprühversuch Nr. 46) war keine höhere Beladung möglich, ohne dass mehr als 1 % Feuchteagglomerate entstanden; d.h. die maximale Beladungsgrenze für diese Rezeptur auf dem Trägerstoff Vivapur Type 105 liegt bei 25 %.

In der Abbildung 26 ist ein Foto des Pulvers zu sehen, das als Kernmaterial in der Sprühlösung Ethanol enthielt.



Abbildung 26: Foto des Pulvers mit der Sprühlösung Nr. 47

Wie auf dem Foto zu erkennen ist, konnte mit Hi-Cap 100 als Additiv ein homogenes weißes Pulver hergestellt werden. Außerdem wurden die in Abschnitt 4.4 aufgezeigten Kriterien wie Pumpfähigkeit, Verträglichkeit der Sprühlösung mit dem Trägerstoff und eine geringe Belagbildung erfüllt.

Neben den Hi-Cap 100-Formulierungen wurden verschiedene CPF-Pulver mit weiteren Additiven hergestellt. Eine Übersicht der durchgeführten Sprühversuche ist im Anhang 9.2.2 angeführt. Nicht alle Sprühversuche führten zu positiven Ergebnissen. Das kann auf Probleme im Prozess oder unzureichende Produkteigenschaften zurückgeführt werden.

Zu den **Problemen im Prozess** gehören die mangelnde Pumpfähigkeit der Sprühlösung, d. h. die Lösung kann nicht durch die Pumpen der Anlage zur Düse transportiert und homogen versprüht werden. Weiter kann durch die Sprühlösung und den Trägerstoff eine erhöhte Belagbildung an den Bauteilen der CPF-Apparatur entstehen. Ein zentraler Punkt ist auch die Verträglichkeit zwischen Sprühlösung und Trägerstoff. Als Beispiel für diese Unverträglichkeit ist der Sprühversuch Nr. 2 (s. Anhang 9.2.2) zu nennen. Das Lösungsmittel Propandiol löste den Trägerstoff C*Pur MD 1908 an und es bildete sich kein homogenes Pulver.

Unerwünschte Produkteigenschaften sind z. B. ein zu großer Anteil an Agglomeraten (> 1 % der Masse des Produktes) oder ein übermäßiger Austritt an Flüssigkeit im Belastungstest ($F < 0,5$ %). Ein Beispiel für einen zu hohen Anteil an Agglomeraten bzw. für eine Überladung des Pulvers ist der Sprühversuch Nr. 26 (s. Anhang 9.2.2). In diesem Versuch betrug die Beladung des Trägerstoffes ‚Vivapur Type 105‘ mit der Sprühlösung ‚fünffachkonzentriertes Modellaroma in Neutralöl‘ 34 %. Das CPF-Produkt enthielt viele Agglomerate und Feuchtigkeitsnester. Dagegen konnte im Sprühversuch Nr. 27 mit den gleichen Zutaten ein homogenes Pulver produziert werden, hier betrug die Beladung 30 %.

5.5 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der Perforatoranalyse

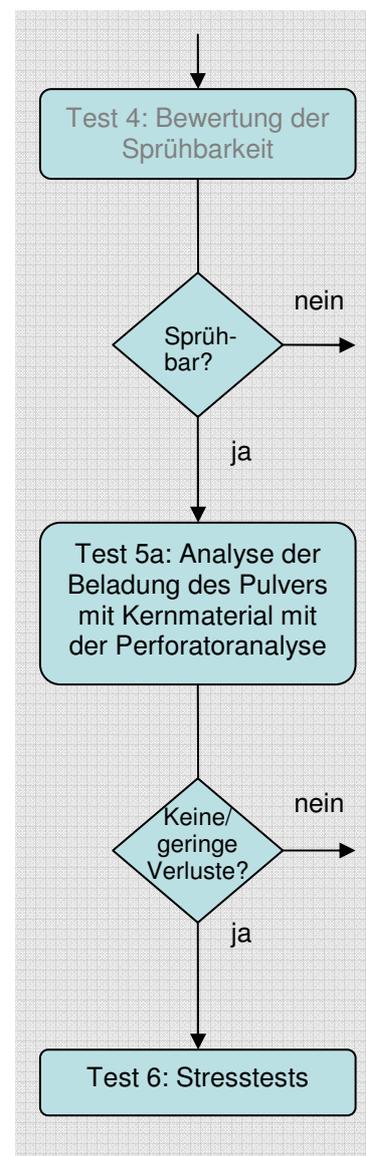
Wenn in den Sprühversuchen der vorherigen Teststufe ein homogenes, freifließendes Pulver produziert werden kann, erfolgt die analytische Prüfung des Pulvers.

Die Bestimmung des Aromengehaltes der CPF-Produkte erfolgte wie in Abschnitt 4.5 beschrieben mittels Perforation, Destillation und Gaschromatographie (GC). Es wurden die Komponenten des Modellaromas – Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen, 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester – quantifiziert. Die Bestimmung der Aromakonzentration in der Sprühlösung und in den Produkten gab Hinweise auf Verluste während des Pulverisierungsprozesses. Außerdem konnten durch Stresstests Hinweise auf die Lagerfähigkeit der Pulver gewonnen werden.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse beispielhaft anhand des Pulvers beschrieben, bei dem das Modellaroma in Neutralöl mit einer industriell hergestellten Akaziengummi-Lösung (AL) formuliert wurde. Gesprüht wurde die Formulierung auf die mikrokristalline Cellulose ‚Vivapur Typ 105‘ (Sprühversuchsnr. 27/28). Die Zusammensetzung des Pulvers war wie folgt:

- Kernmaterial: 9,2 % fünfackonzentriertes Modellaroma in Neutralöl
- Hüllmaterial: 21,5 % Akaziengummi-Lösung I
- Trägerstoff: 69,3 % mikrokristalline Cellulose ‚Vivapur Typ 105‘

Das Pulver wird im Folgenden als AL/CPF-Pulver bezeichnet. Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen mit weiteren Pulvern sind im Abschnitt 5.5.2 zusammengefasst.



5.5.1 Bestimmung der Wiederfindung der Aromakonzentrationen auf dem Pulver

In Abbildung 27 ist die Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers dargestellt. Die Wiederfindung bzw. der Gehalt in Prozent ergibt sich aus dem Vergleich der Aromakomponenten in der Sprühlösung mit denen im beladenen Pulver. Dieser Vergleich gibt Hinweise auf Verluste der Aromakomponenten bei der Produktion der Pulver.

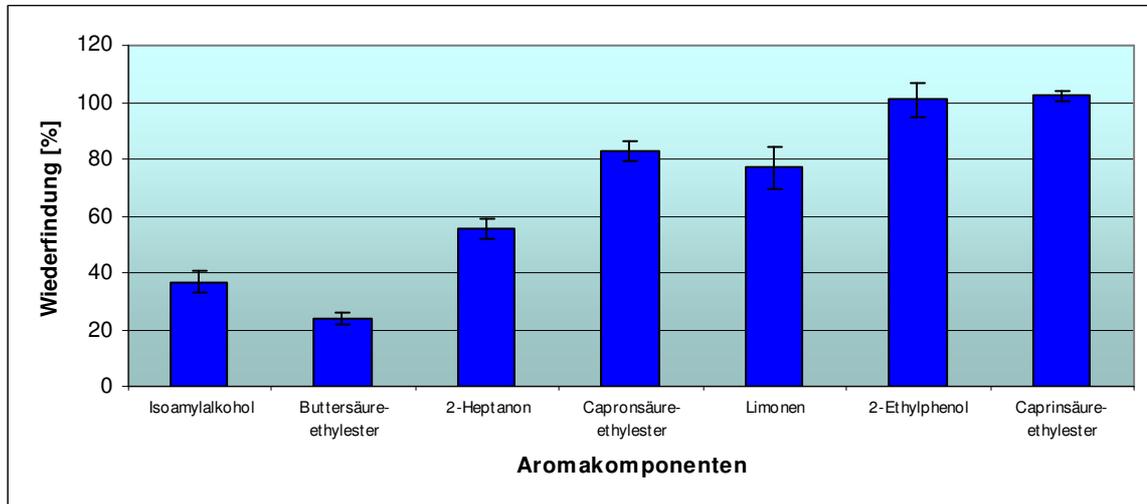


Abbildung 27: Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulver ermittelt mit der Perforatoranalyse

In dem Diagramm sind die Komponenten in der Reihenfolge ihrer Flüchtigkeit (s. Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften der sieben Aromakomponenten) aufgeführt; vom leichtflüchtigen Isoamylalkohol bis zum schwerer flüchtigen Caprinsäureethylester. Auf dem AL/CPF-Pulver wurden alle Komponenten wiedergefunden, jedoch nur 100 % von den schwer flüchtigen Komponenten 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester. Von Isoamylalkohol wurden um die 40 % und von Buttersäureethylester ca. 20 % Wiederfindung bestimmt. 2-Heptanon wurde zu etwa 60 %, Capronsäureethylester und Limonen zu 80 % wiedergefunden. Es kam also zu einer Verzerrung des ursprünglichen Aromaprofils. Von den leichtflüchtigen Komponenten wurden geringere Konzentrationen wiedergefunden als von den schwerer flüchtigen.

Mit den hergestellten Pulvern wurden verschiedene Stresstests durchgeführt, sie sind in Abschnitt 4.8 erläutert. Durch die Stresstests konnten Hinweise auf Lagerfähigkeit der Pulver gewonnen werden. Die erste Stressteststufe diente als Indikator für die Lagerstabilität, in der zweiten Stufe wurde der Einfluss von Licht getestet und in der dritten Stufe wurde der Einfluss der Temperatur sowie das Langzeitverhalten überprüft.

Stresstest Stufe I: Indikator für die Lagerstabilität

In der ersten Stressteststufe wurden die Proben drei Stunden bei 50 °C offen und unter Lichtausschluss gelagert. Ziel war es, Hinweise auf die Lagerstabilität der Pulver zu erlangen. Wenn die Verkapselung gut ist, dann dürfen durch das Stressen bei 50 °C keine oder wenige Verluste bei den Aromakomponenten auftreten. Ist die Verkapselung dagegen ungenügend, werden sich ein Großteil oder alle Komponenten verflüchtigen.

In Abbildung 28 ist ein sehr gut verkapseltes Pulver dargestellt. Das Pulver wurde mit der Wirbelschicht-Agglomeration hergestellt. Das Wirbelschicht-Produkt Nr. 1 besteht aus 12 % Modellaroma in Triacetin und 88 % N-Lok. Die Analytik dafür wurde in einem vorherigen Projekt in der ARZ-Forschungsgruppe [100] durchgeführt. In dem Diagramm ist die relative Wiederfindung der einzelnen Komponenten des gestressten Pulvers dargestellt. Dabei wurde die ungestresste Probe – die Aromen, die unmittelbar nach dem Herstellungsprozess wiedergefunden wurden – als hundert Prozent angesetzt.

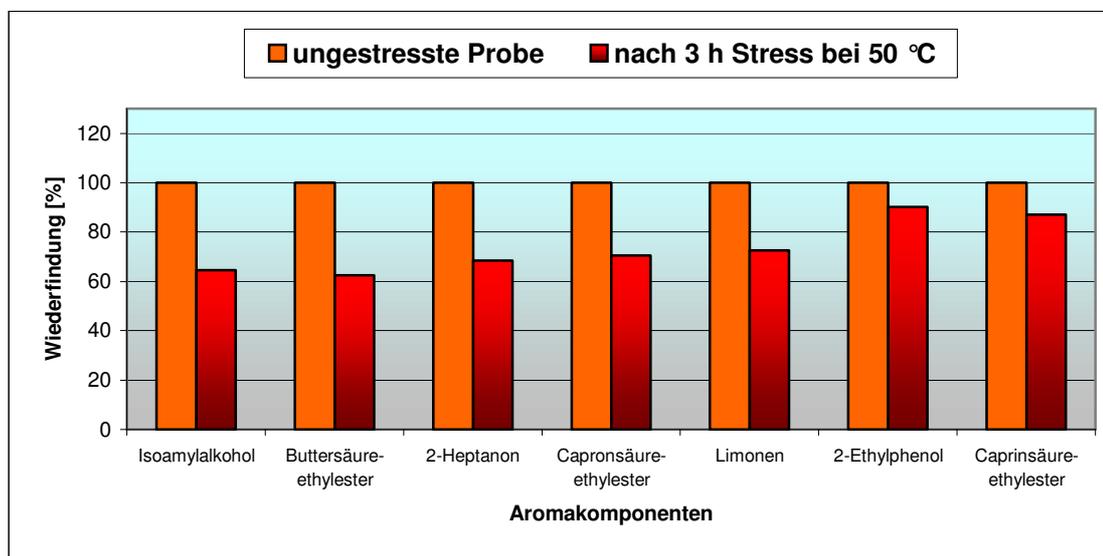


Abbildung 28: Relative Wiederfindung der Aromengehalte auf dem Wirbelschicht-Produkt Nr. 1, Stresstest Stufe I [100]

Bei den Wirbelschicht-Produkten wurden nach dem Stress mindestens 60 % von allen Komponenten wiedergefunden.

Ein Beispiel für ein unverkapseltes Modellaroma ist in Abbildung 29 zu sehen. Das Produkt wurde in einem Mischer hergestellt, es bestand aus 3 % Modellaroma in Triacetin und 97 % Kochsalz. Die Daten wurden ebenfalls in einem vorherigen Projekt in der ARZ-Forschungsgruppe [101] erhoben. In dem Diagramm ist die relative Wiederfindung der Aromakomponenten nach dem ersten Stresstest zu sehen

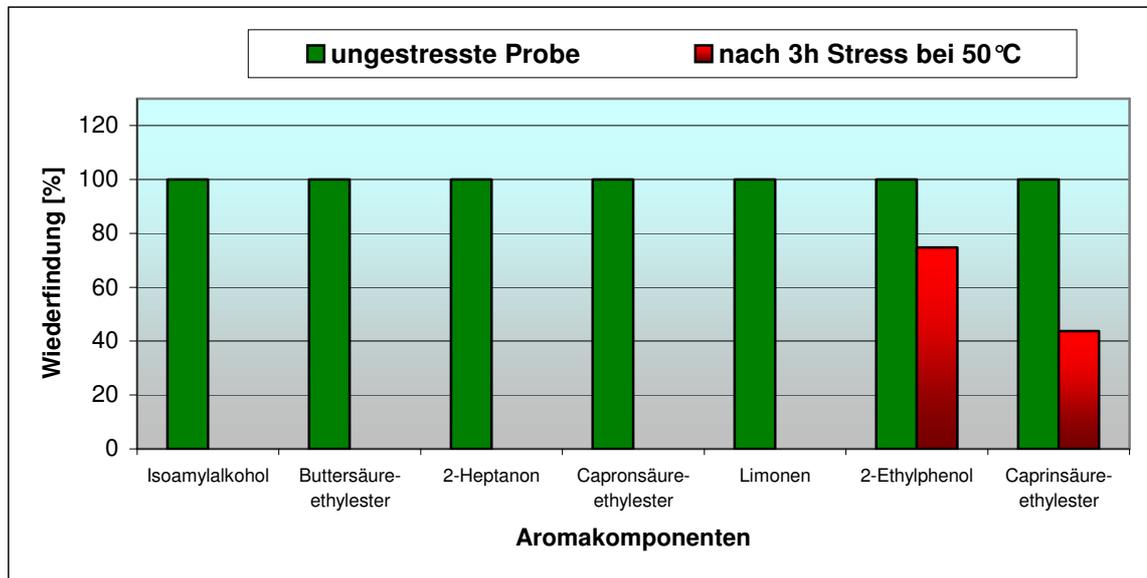


Abbildung 29: Relative Wiederfindung der Aromengehalte eines unverkapselten Modellaromas auf Kochsalz, Stresstest Stufe I [101]

Nach drei Stunden offener Lagerung im Trockenschrank bei 50 °C wurden nur noch die schwerflüchtigen Aromen 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester in Teilmengen nachgewiesen

In der Abbildung 30 ist das Ergebnis des ersten Stresstests von AL/CPF-Pulver dargestellt. Es ist die relative Wiederfindung der Aromakomponenten nach dem ersten Stresstest zu sehen.

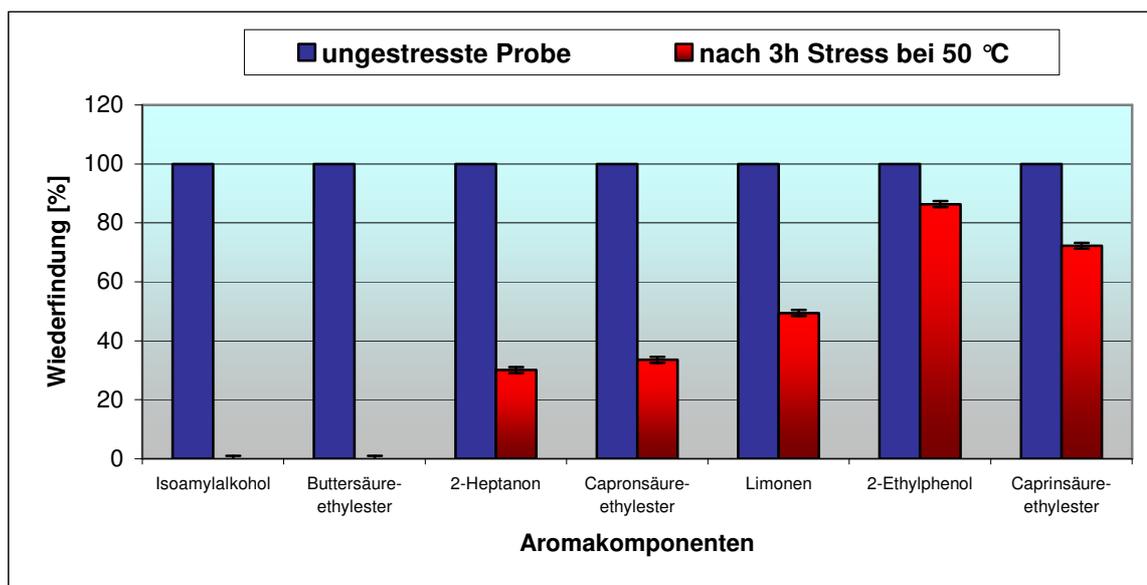


Abbildung 30: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers, Stresstest Stufe I

Bei der Verkapselung des Aromas durch die Akaziengummi-Lösung wurden die Aromen nach ihrer Flüchtigkeit zurückgehalten. Die leichtflüchtigen Komponenten Isoamylalkohol und Buttersäureethylester konnten nach dem Stresstest nicht mehr nachgewiesen werden. Von 2-

Heptanon und Capronsäureethylester wurden 30 % wiedergefunden, von Limonen ca. 50 %. 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester wurden zu etwa 80 % nachgewiesen.

Der Einsatz der Akaziengummi-Lösung führt zu einer Verbesserung der Retention der Aromen gegenüber den unverkapselten Aromen auf Kochsalz. Jedoch ist die Verkapselung nicht so gut wie bei den Wirbelschicht-Produkten.

Stresstest Stufe II: Licht-Test

Im Rahmen des Licht-Test wurden die Proben vier, acht und zwölf Tage bei 40 °C in Weithalsflaschen ohne Deckel unter Lichtausschluss (Probenbezeichnung: dunkel) sowie unter Lichteinfluss (Probenbezeichnung: hell) gestresst. Diesem Stresstest wurde das AL/CPF-Pulver unterzogen. Die Konzentration pro Aromakomponente in der Sprühlösung betrug 5000 ppm.

In Abbildung 31 und Abbildung 32 ist die relative Wiederfindung der Aromakomponenten auf den AL/CPF-Pulver nach vier und zwölf Tagen dargestellt. Auf die Darstellung der Ergebnisse nach acht Tagen wurde verzichtet, da sie keine weiteren Erkenntnisse bringt.

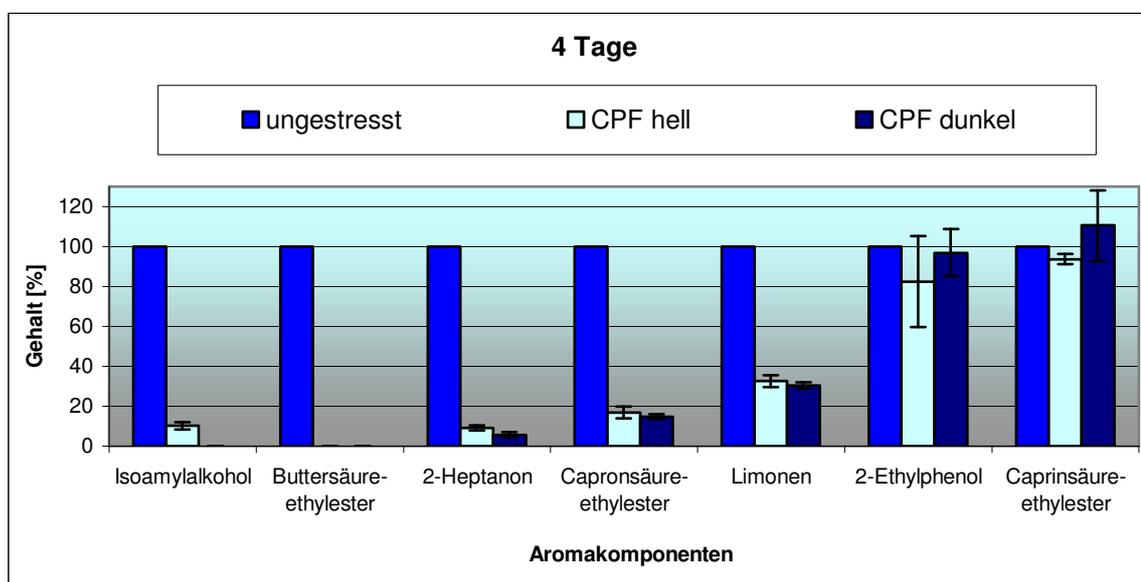


Abbildung 31: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers, Licht-Test nach 4 Tagen

Nach vier Tagen zeichnet sich ein ähnliches Bild ab wie bei der Stufe I. Je schwerer flüchtig die Komponenten sind, um so mehr wird davon wiedergefunden.

Von der leichtflüchtigen Komponente Isoamylalkohol konnte nur bei der hell gelagerten Probe ein Gehalt von weniger als 10 % nachgewiesen werden. Buttersäureethylester wurde unter beiden Lagerbedingungen nicht wiedergefunden. Von 2-Heptanon konnte weniger als 10 % nachgewiesen werden und von Capronsäureethylester etwa 17 %. Limonen wurde zu 30 % wiedergefunden und 2-Ethylphenol sowie Caprinsäureethylester wurden fast vollständig wiedergefunden.

Zwischen denn hell und dunkel gelagerten Proben war kein signifikanter Unterschied festzustellen.

In der Abbildung 32 ist die relative Wiederfindung der Aromakomponenten von AL/CPF-Pulver nach zwölf Tagen unter Lichtausschluss sowie unter einer Lichtquelle dargestellt.

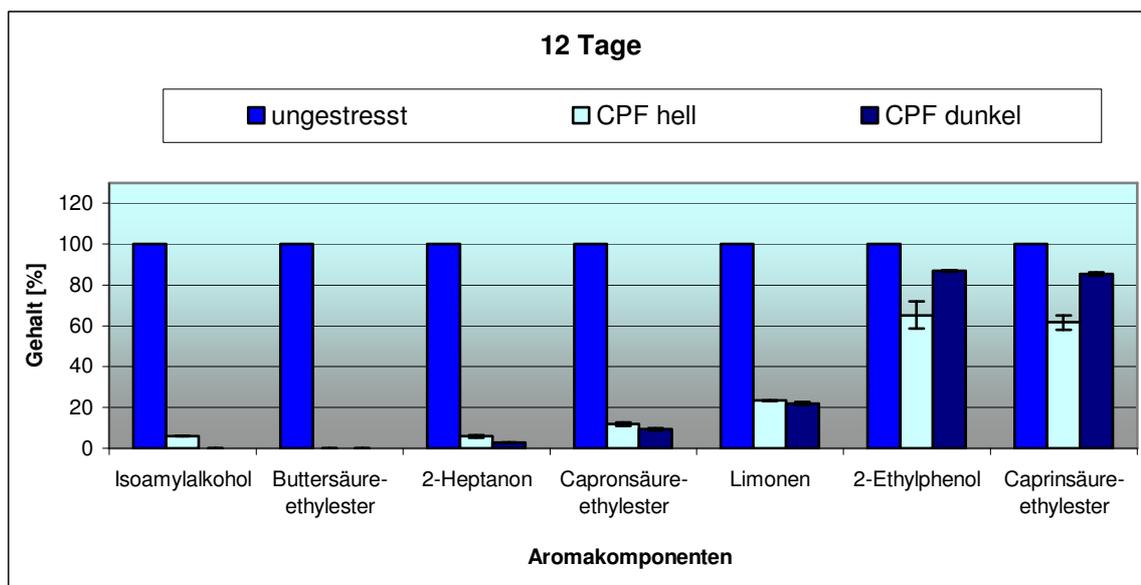


Abbildung 32: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers, Licht-Test nach 12 Tagen

Nach zwölf Tagen war gegenüber der Nullprobe eine vergleichbare Abnahme wie bei dem 50 °C Stress zu beobachten. Aufgrund der großen Konfidenzintervalle konnte keine Aussage über den Einfluss von Licht auf den Abbau der Aromakomponenten getroffen werden.

Stresstest Stufe III: Lagertests

Bei den Lagertests wurden die Proben vier, acht und zwölf Wochen bei drei verschiedenen Temperaturen (4, 20 und 40 °C) gelagert. Die Pulver wurden in unverschlossenen Weithalsflaschen unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Als Beispiel ist in Abbildung 33 die relative Wiederfindung der Aromakomponenten auf den AL/CPF-Pulvern nach vier Wochen dargestellt. Die Konzentration pro Aromakomponente betrug 5000 ppm.

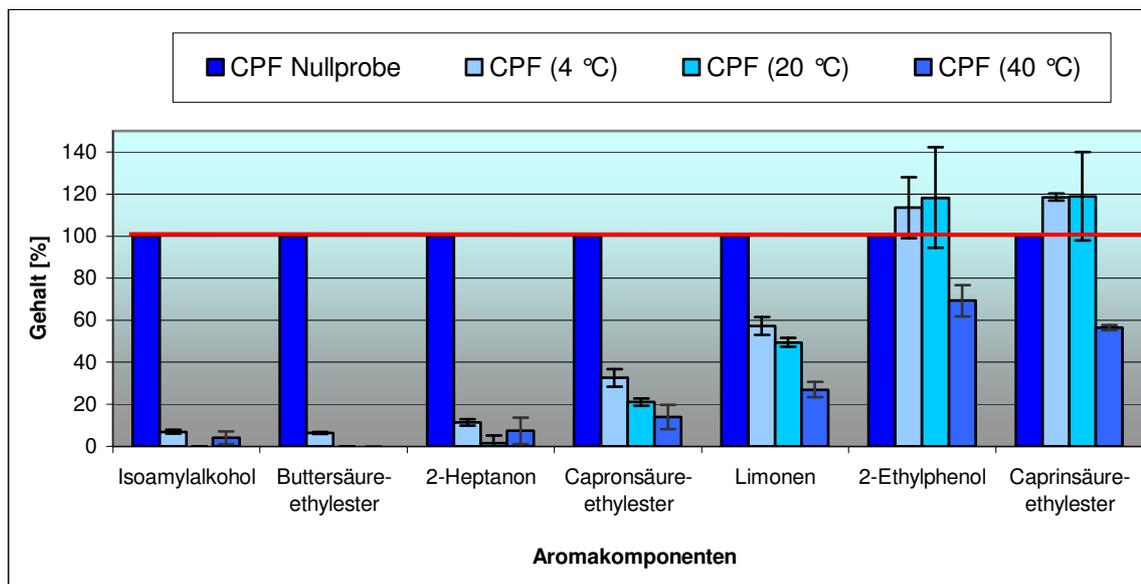


Abbildung 33: Relative Wiederfindung der Aromakomponenten des AL/CPF-Pulvers – Lagertest nach 4 Wochen

Das Diagramm dieser Wiederfindungsraten ähnelt den anderen Stresstest-Stufen. Nach den ersten Verflüchtigungen der Aromen kam es zu keinen weiteren Aromaprofilverzerrungen.

Je schwerer flüchtig die Komponenten sind, um so mehr wird davon wiedergefunden. Von der sehr leichtflüchtigen Komponente Isoamylalkohol konnten nur Spuren bei der Lagerung bei 4 und 40 °C nachgewiesen werden, Buttersäureethylester nur bei der Lagerung bei 4 °C. Von 2-Heptanon konnte bei allen Temperaturstufen weniger als 10 % nachgewiesen werden. Bei 4 °C wurde von Caprinsäureethylester etwa 30 % wiedergefunden, bei 20 °C 20 % und bei 40 °C ca. 15 %. Von Limonen wurde bei der Lagerung bei 4 °C fast 60 % nachgewiesen, bei 20 °C etwa 50 % und bei 40 °C knapp 30 %. 2-Ethylphenol sowie Caprinsäureethylester wurden nach vier Wochen bei der Lagerung 4 und 20 °C vollständig wiedergefunden. Bei der Lagerung bei 40 °C wurden etwa 70 % 2-Ethylphenol und knapp 60 % Caprinsäureethylester nachgewiesen.

Wie zu erwarten war der Abbau der Aromen bei niedrigeren Temperaturen geringer.

5.5.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Perforatoranalysen

Die Ergebnisse der Bestimmung der Modellaromkonzentration mit der Perforatoranalyse nach dem Sprühen sowie nach dem Stresstest Stufe I sind in der Tabelle 27 zusammengefasst. Einige Ergebnisse wurden auch mit einer qualitativen HS-Analyse (s. 4.6) erhoben. Um die Ergebnisse übersichtlicher darzustellen, wird nur die Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten angegeben. Das Modellaroma enthält sieben Komponenten. Die Zusammensetzung der Pulver ist im Anhang 9.2.2 angeführt.

Tabelle 27: Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten Perforatoranalysen

Sprühversuchsnr.	Hüllmaterial	Kernmaterial	Wiederfindung nach dem Sprühversuch [Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten]	Stresstest I [Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten]
1	–	Modellaroma in Triacetin	7	k. A.
3	–	Modellaroma in Propandiol	5	1*
5	10 % Schellack	Modellaroma in Propandiol	5	1*
6	25 % Schellack	Modellaroma in Propandiol	5	1*
8	10 % Zein	Modellaroma in Propandiol	5	1*
11	Akaziengummi-Lösung I	Modellaroma in Propandiol	4	1*
12	–	Modellaroma in Neutralöl	6	4*
15	10 % Kolophonium	Modellaroma in Neutralöl	6	4*
17	25 % Kolophonium	Modellaroma in Neutralöl	6	4*
19	Akaziengummi-Lösung I	Modellaroma in Neutralöl	7	7*/ 5
20	Akaziengummi-Lösung I	Modellaroma in Triacetin	6	5
31	30 % Capsul TA + 10 % Wasser	Modellaroma in Propandiol	6	k. A.
34	30 % Capsul TA	Modellaroma in Propandiol	6	k. A.
35	3 % Hi-Cap 100	Modellaroma in Propandiol	6	k. A.
37	30 % Hi-Cap 100	Modellaroma in Propandiol	6	k. A.
Mischung aus Sprühversuch 27 und 28	Akaziengummi-Lösung I	Modellaroma in Neutralöl (5000 ppm)	7	k. A.
Wirbelschicht-Produkt Nr. 2	Akaziengummi-Lösung I	Modellaroma in Neutralöl (5000 ppm)	7	k. A.

*Durchgeführt mit der qualitativen HS-Analyse (s. Abschnitt4.6)

Die höchste Anzahl an wiedergefundenen Aromakomponenten wurde erreicht, wenn Akaziengummi-Lösung Nr. I als Hüllmaterial eingesetzt wurde und das Modellaroma in Neutralöl formuliert wurde. Alle sieben Komponenten des Modellaromas wurden nach dem Sprühprozess und nach dem ersten Stresstest wiedergefunden. Ein gutes Ergebnis wurde auch mit der Mischung Akaziengummi-Lösung I mit Modellaroma in Triacetin erreicht. Hier wurden nach dem Sprühprozess sechs Komponenten und nach dem Stresstest fünf Komponenten wiedergefunden. Die anderen Hüllmaterialien boten keinen Schutz vor den Stressbedingungen. Bei ihnen wurden in dem Stresstest ebenso viele Komponenten wiedergefunden wie bei den Formulierungen, die ohne schützendes Hüllmaterial hergestellt wurden.

Die Stresstufen II und III wurden in dieser Arbeit mit zwei Produkten durchgeführt. Das ist zum einen eine Mischung der CPF-Pulver Nr. 27 und 28 und zum anderen das Wirbelschicht-Produkt Nr. 2. Bei beiden Pulvern war das Kernmaterial Modellaroma in Neutralöl (5000 ppm) und das Kapselmaterial die Akaziengummi-Lösung I. Die Ergebnisse des Stress-tests Stufe II sind in der Tabelle 28 und die der Stufe III in der Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 28: Ergebnisse des Stress-tests Stufe II – Licht-Test

Pulver	Stresstest II					
	Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten					
	hell, 40 °C			dunkel, 40 °C		
	4 Tage	8 Tage	12 Tage	4 Tage	8 Tage	12 Tage
CPF-Produkt Nr. 27/28	6	6	6	5	5	5
Wirbelschicht-Produkt Nr.2	7	7	7	7	6	7

In dem Licht-Test wurde bei beiden Pulvern – entgegen den Erwartungen – bei den dunkel gelagerten Proben weniger Komponenten wiedergefunden als bei den hell gelagerten. Wie jedoch in Abbildung 31 und Abbildung 32 zu sehen, wurden bei den dunkel gelagerten Pulvern höhere Konzentrationen an schwerer flüchtigen Komponenten gemessen. Über die Zeit – nach 4, 8 und 12 Tagen – gab es bei beiden Pulvern keine Unterschiede in der Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten, jedoch nahm die durchschnittliche Konzentration an Aromen ab.

Tabelle 29: Ergebnisse des Stress-tests Stufe III – Lagertest

Pulver	Stresstest III					
	Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten					
	4 °C		20 °C		40 °C	
	4 Wo- chen	8 Wo- chen	4 Wo- chen	8 Wo- chen	4 Wo- chen	8 Wo- chen
CPF-Produkt Nr. 27/28	7	6	4	4	6	4
Wirbelschicht-Produkt Nr.2	4	4	4	2	3	2

Beim Lagertest war wie zu erwarten der Abbau der Aromen bei 4 °C am geringsten. Das CPF Pulver Nr. 27/28 wies nach vier Wochen noch alle sieben Modellaromakomponenten auf. Nach acht Wochen waren es noch sechs Komponenten. Bei dem Wirbelschichtprodukt wurden nach vier bzw. acht Wochen bei 4 °C jeweils vier Komponenten wiedergefunden. Bei 20 °C wurden nach vier Wochen bei beiden Pulvern vier Komponenten wiedergefunden, nach acht Wochen blieb bei dem CPF-Pulver die Anzahl konstant und bei dem Wirbelschicht sank die Anzahl an wiedergefundenen Aromakomponenten auf zwei. Bei dem CPF-Pulver wurden bei 40 °C nach vier Wochen sechs Komponenten gefunden. Das waren zwei mehr als bei der Lagerung bei 20 °C. Nach acht Wochen wurden vier Komponenten wiedergefunden. Das Wirbelschichtprodukt war temperatursensibler, hier wurden bei 40 °C nach vier Wochen nur drei und nach acht Wochen nur zwei Aromakomponenten wiedergefunden.

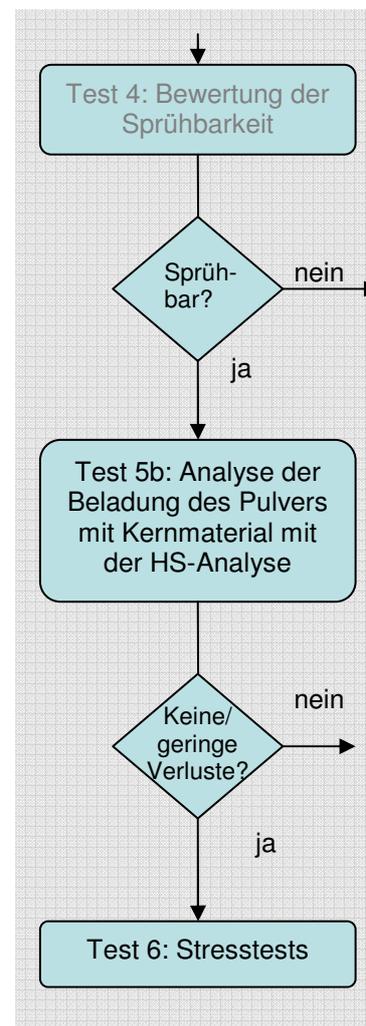
5.6 Bestimmung des Aroma- und Alkoholgehaltes der Pulver mit der HSGC-Methode

Mit Hilfe der Headspace-Gaschromatografie-Analyse (HSGC) kann der Alkohol- und Aromengehalt von CPF-Produkten quantitativ über die Gasphase gemessen werden.

Die Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um die material- und zeitaufwendige Perforatoranalyse aus vorangegangenen Projekten zu ersetzen. Neben dem geringeren Material- und Zeitaufwand ist auch der Lösungsmittelbedarf bei der HSGC-Analyse erheblich geringer als bei der Perforatoranalyse. Bei der quantitativen HSGC-Methode wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, die Perforatoranalyse hat dagegen einen hohen Lösungsmittelverbrauch an Diethylether und Dichlormethan. Weiterhin kann in der HSGC-Analyse die Probe ohne aufwendige Probenaufbereitung in Wasser gelöst und mit einem internen Standard versetzt werden. Als interner Standard wird Essigsäure-n-butylester verwendet. Das Ausstreuen der Aromen erfolgt durch einen Agitator, anschließend wird die Probe im GC vermessen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Perforatoranalyse mit der quantitativen HSGC-Methode verglichen und dabei aufgezeigt, ob eine ausreichende Übereinstimmung der Analyseergebnisse gegeben ist. Dazu wird ein Pulver direkt nach der Herstellung sowie nach fünf und zwölf Tagen Lagerung analysiert. Zusätzlich werden Ergebnisse der Analyse von Ethanolgehalten mit der quantitativen HSGC-Analyse vorgestellt.

Die Bestimmung von Ethanol ist mit der Perforatoranalyse nicht möglich.



5.6.1 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der quantitativen HSGC-Methode und der Perforatoranalyse

Um festzustellen, ob die quantitative Headspace-Gaschromatografie-Methode (HSGC) geeignet ist, die Perforatoranalyse (PB) zu ersetzen, wurde in einer Versuchsreihe die Übereinstimmung der quantitativen HSGC-Methode mit der Perforatoranalyse geprüft. Für den Vergleich der Methoden wurde dieselbe Probe mit beiden Methoden analysiert. Das analysierte Pulver stammt aus dem Sprühversuch Nr. 42 (s. 9.2.2). Es ist ein unverkapseltes Produkt, bei dem der Trägerstoff Vivapur Type 105 mit 11,1 % Modellaroma beladen wurde.

Die Ergebnisse des Vergleiches der quantitativen HSGC-Methode (HSGC) mit der Perforatoranalyse (PB) sind in der Abbildung 34 dargestellt. In dem Diagramm ist der analysierte absolute Gehalt der einzelnen Aromakomponenten auf dem Pulver dargestellt. Die Perforatoranalyse und die quantitativen HSGC-Analyse wurden in einer Dreifachbestimmung durchgeführt.

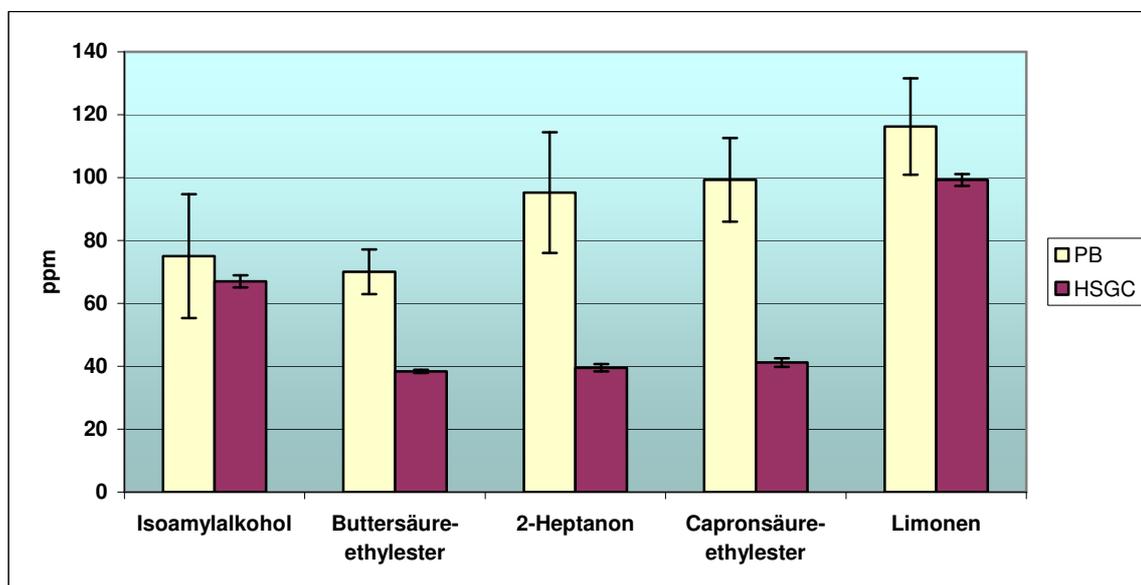


Abbildung 34: Vergleich der HSGC-Analyse (HSGC) mit der Perforatoranalyse (PB), Bestimmung des Gehaltes der Aromakomponenten

Die Werte beider Messverfahren lagen im Bereich von 40 bis 120 ppm. Die Werte für Isoamylalkohol und Limonen stimmten gut überein. Die anderen Komponenten lagen dagegen weit auseinander. Die Werte der Headspace-Analyse waren etwa um die Hälfte geringer als die der Perforatoranalyse. Bei dieser Probe sind die Standardabweichungen bei der HSGC-Methode geringer als bei der Perforatoranalyse.

5.6.2 Bestimmung der Abdampfverluste bei CPF-Mikrokapseln mit der quantitativen HSGC-Methode und der Perforatoranalyse

Mit der quantitativen Headspace-Analyse kann wie mit der Perforatoranalyse neben der Bestimmung des Aromengehaltes direkt nach der Herstellung auch die Lagerstabilität überprüft werden. Die Aromengehalte der Pulver werden nach Stressversuchen oder bestimmten Lagerzeiten getestet.

In der Abbildung 35 sind die Ergebnisse einer Messung dargestellt, in der die CPF-Mikrokapselpulver fünf und zwölf Tage bei Raumtemperatur offen gelagert wurden. Als Hüllmaterial wurde Hi-Cap 100 eingesetzt. Das Pulver enthält Limonen (Sprühversuchsnr. 47; s. 9.2.2) als Modellkern. Das Pulver wurde mit beiden Analysemethoden – quantitative Headspace-Methode (HSGC) und der Perforatoranalyse (PB) – untersucht.

Im Diagramm ist der absolute Gehalt auf den Pulvern nach der Herstellung (0 Tage) sowie nach fünf und zwölf Tagen dargestellt.

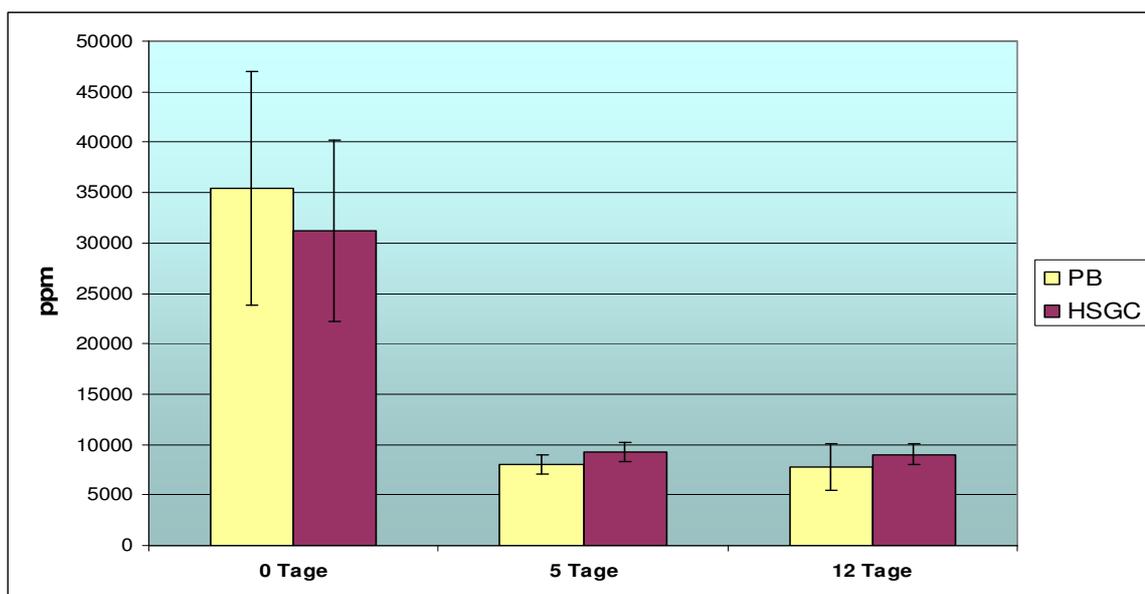


Abbildung 35: Vergleich der quantitativen Headspace-Analyse (HSGC) mit der Perforatoranalyse (PB), Bestimmung des Limonengehaltes nach der Lagerung bei Raumtemperatur

Bei dem limonenhaltigen Pulver stimmten die Messwerte beider Verfahren sehr gut überein, die Abnahme des Aromas während der Lagerung war bei beiden Analysen zu beobachten. Der Ausgangsgehalt des Limonens lag bei etwa 3,5 %. Bei der offenen Lagerung verflüchtigten sich Aromen und es waren nach fünf Tagen noch etwa 0,75 % Limonen nachweisbar. Nach weiteren sieben Tagen Lagerung kam es zu keinem weiteren Abdampfverlusten. Bei der Ausgangsprobe ist bei beiden Analysen eine hohe Standardabweichung zu verzeichnen. Möglicher Grund sind die geringen Einwaagen bei der Analyse aufgrund der hohen Konzentration an Limonen auf dem Pulver.

Weiter können mit dieser Analyse die Trocknungsverluste der Pulver nachvollzogen werden, darauf wird in der Diskussion in Abschnitt 6.1.3 näher eingegangen.

5.6.3 Bestimmung der Abdampfverluste von Ethanol aus dem Hüllmaterial mit der quantitativen Headspace-Methode

Ein Beispiel für den Nachweis von Ethanol mit der quantitativen HSGC-Methode sowie der Abdampfverluste bei der Lagerung der Matrix aus Kern- und Hüllmaterial ist in Abschnitt 5.3.6 dargestellt. Parallel dazu wurden, um die Abnahme des Alkoholgehaltes beim Wiegetest zu verfolgen, HSGC-Messungen durchgeführt.

In der Abbildung 36 sind die Ergebnisse mit der HSGC-Methode grafisch dargestellt. In dem Diagramm ist der Gehalt an Ethanol in den Proben über die Lagerdauer aufgetragen. Die National M2 : Hi-Cap 100-Mischung enthält 32,4 % National M2, 21,6 % Hi-Cap 100, 29,3 % Wasser und 16,7 % Ethanol. In der National M2-Mischung sind 58,3 % National M2, 25,0 % Wasser und 16,7 % Ethanol enthalten.

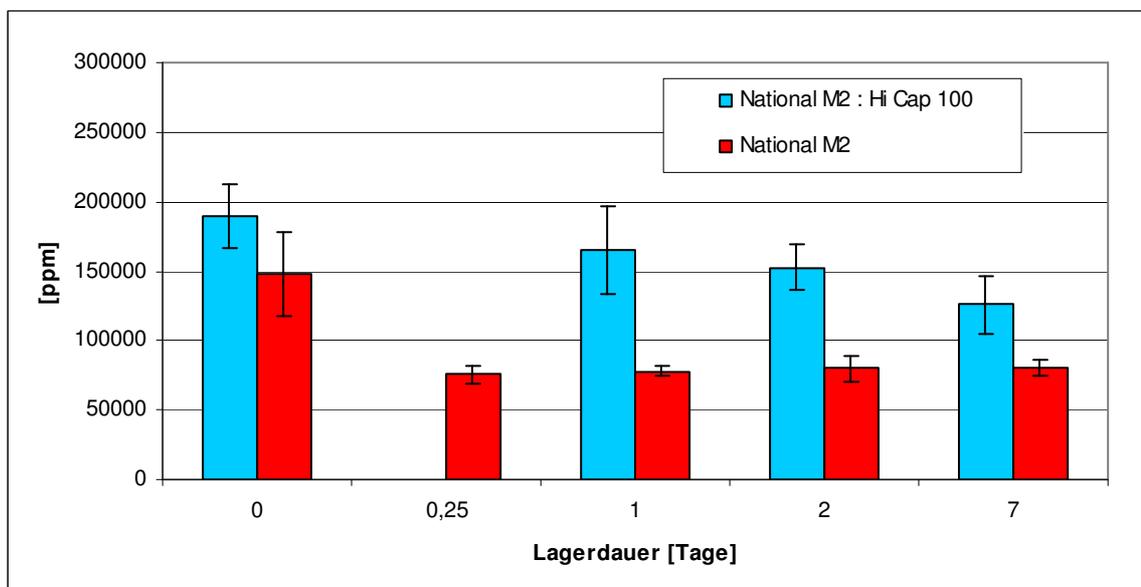


Abbildung 36: Bestimmung des Ethanolgehaltes mit quantitativen HSGC-Methode bei einem Aushärte- und Wiegetest unter Berücksichtigung des Gewichtverlustes

Über die Lagerdauer sank bei der Formulierung mit dem Hüllmaterial National M2 : Hi-Cap 100 der Ethanolgehalt innerhalb einer Woche kontinuierlich von ca. 18,9 % auf 12,6 %. Der Wert nach sechs Stunden konnte aufgrund eines Fehlers bei der Auswaage nicht erhoben werden.

Der Ethanolgehalte des Pulvers mit National M2 als Hüllmaterial verhielt sich anders. Hier sank der Ethanolgehalt innerhalb der ersten sechs Stunden von 14,8 auf 7,6 % und blieb dann bis zum siebten Tag konstant.

5.7 Sensorische Prüfung der CPF-Mikrokapseln

Durchlief ein Additiv alle Tests des Konzeptes positiv, wurden CPF-Mikrokapseln mit Realaromen hergestellt. Mit diesen Produkten wurden Verkostungen durchgeführt. Die Vorgaben für die Verkostungen sind im Abschnitt 4.9 aufgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Verkostungen mit Orangenöl vorgenommen. Als Kapselmaterial diente eine industriell vorgefertigte Akaziengummi-Lösung (s. 3.4). Die Verkostungen wurden zum einem von einem geschulten Verkostungspanel der Firma Raps in Kulmbach (6 – 12 Personen) und zum anderen an der TU-München im Rahmen der Sensorik-Vorlesung mit ungeschulten Probanden (45 Studenten) vollzogen.

Die durchgeführten Tests werden in den nächsten Abschnitten erläutert.

5.7.1 Sensorische Untersuchung von Orangenöl-Pulvern mit einem geschulten Panel

Von dem geschulten Verkostungspanel wurden die in Tabelle 30 angeführten Proben verkostet.

Tabelle 30: Orangenöl-Pulver für die sensorische Untersuchung mit einem geschulten Panel

Bezeichnung	Herstellungsverfahren	Zusammensetzung	
		flüssiger Anteil	Trägerstoff
CPF-Emulsion (= CPF-Produkte Nr. 23/24/25)	CPF-Technologie	5,2 % Orangenöl formuliert in 21,3 % Akaziengummi Lösung I	73,5 % mikrokristaline Cellulose Vivapur Type 105
WS-Standard	Wirbelschicht-Agglomeration	12 % Orangenöl	88 % Stärke
WS-Emulsion	Wirbelschicht-Agglomeration	2,3 % Orangenöl Orangenöl formuliert in 9,7 % Akaziengummi Lösung I	88 % Stärke

Mit diesen Proben wurden ein Rangordnungstest, ein Licht-Test sowie ein Lagertest durchgeführt. Die Methoden sind in Abschnitt 4.9 beschrieben.

Rangordnungstest

Der Rangordnungstest wurde von sechs Prüfern durchgeführt.

Für die Verkostungen wurden verdünnte Lösungen verwendet. Die Ergebnisse konnten nicht vollständig ausgewertet werden, da nicht alle Proben in gleicher Konzentration angesetzt wurden. Die beiden Wirbelschicht-Produkte – die in der gleichen Konzentration angesetzt wurden – wichen in der Intensität nicht signifikant voneinander ab. Das CPF-Pulver beurteilten alle sechs Prüfer als am schwächsten, was auf die geringere Konzentration in der angesetzten Lösung zurückzuführen ist.

Bei der geruchlichen Beurteilung der Pulver wiesen die CPF-Pulver den frischesten Geruch und das beste Geruchsprofil auf. Eine Rangfolge konnte hier nicht erstellt werden, da Pulver beurteilt wurden, die einen unterschiedlichen Gehalt an Aroma aufwiesen. Das Protokoll ist im Anhang 9.3 aufgeführt.

Licht-Test

Im Licht-Test wurden die Proben von zehn bis zwölf Prüfern verglichen. Die Pulver wurden sowohl unter Lichtausschluss (dunkel) als auch im Lichtschrank (hell) gelagert. Die Lagertemperatur betrug 40 °C. Die Proben wurden nach Geschmack (frisch oder alt) und den Geruch des Pulvers (frisch oder alt) beurteilt. Für jede Probe wurde eine Gesamtnote von eins bis fünf (1 = sehr gut; 5 = sehr schlecht) vergeben. Außerdem wurde nach der bevorzugten Probe in der Verkostungsreihe gefragt.

Die durchgeführten Versuchsreihen sind in Tabelle 31 angeführt.

Tabelle 31: Testreihen Licht-Test

Test	Verkostungsmuster
1	CPF-Emulsion hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen
2	WS-Standard hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen
3	WS-Emulsion hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen
4	CPF-Emulsion dunkel gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen
5	dunkel gelagert: WS-Standard, W-Emulsion, und CPF-Emulsion nach 12 Tagen
6	hell gelagert: WS-Standard, W-Emulsion, und CPF-Emulsion nach 12 Tagen

Die Ergebnisse der Testreihen werden ausführlich am Beispiel des ersten Tests erläutert. Zuerst werden Ergebnisse der Verkostung und der olfaktorischen Beurteilung in einem Diagramm dargestellt. Dann folgt eine Tabelle mit der Benotung der Pulver, in der die bevorzugte Probe farblich markiert ist.

In der Abbildung 37 sind die Ergebnisse der gustatorischen sowie der olfaktorischen Beurteilung des unter Lichteinfluss gelagerten CPF-Emulsion-Pulvers nach vier, acht und zwölf Tagen grafisch aufbereitet. Auf der Ordinate ist die Prozentzahl der Verkoster aufgetragen und auf der Abszisse die Lagerdauer.

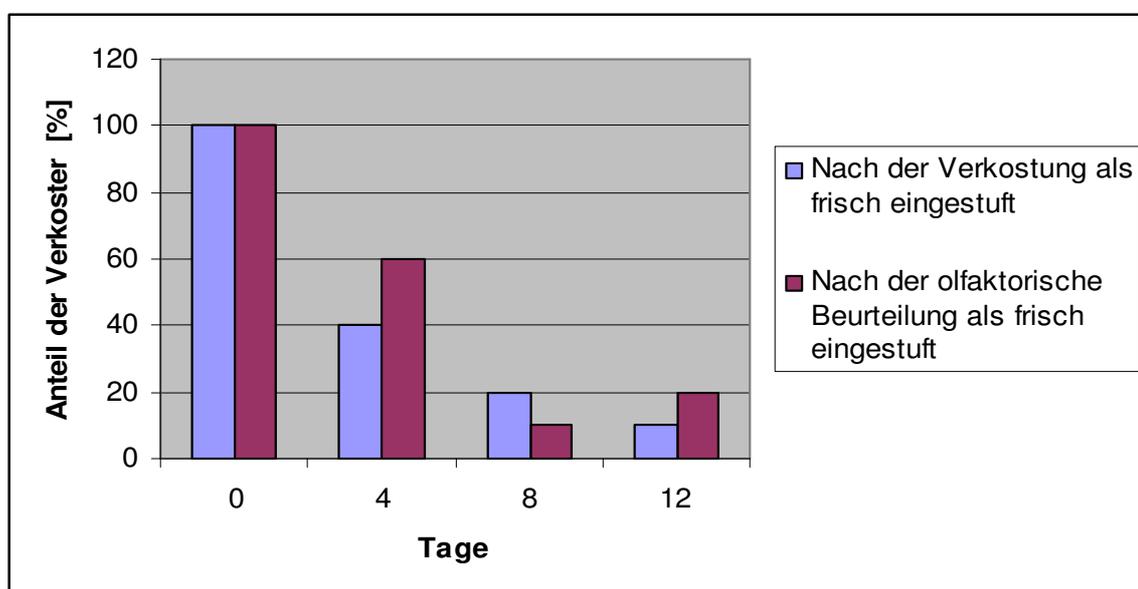


Abbildung 37: CPF-Emulsion hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen – Licht-Test

Die Nullprobe beurteilten 100 % der Verkoster olfaktorisch und gustatorisch als frisch. Nach vier Tagen Lagerung bei Licht und 40 °C stuften 60 % der Verkoster die Probe gustatorisch als alt ein, bei der olfaktorischen Beurteilung waren es 40 %. 20 % der Verkoster beurteilten nach vier Tagen die Probe gustatorisch als frisch und 10 % der Verkoster olfaktorisch als frisch. Nach zwölf Tagen stuften 10 % der Verkoster die Probe gustatorisch und 20 % der Verkoster olfaktorisch als frisch ein.

Die Benotung und die Bevorzugung der hell gelagerten CPF-Proben nach vier, acht und zwölf Tagen sind in Tabelle 32 aufgeführt.

Tabelle 32: Benotung und Bevorzugung bei CPF-Emulsion hell gelagert nach 0, 4, 8, 12 Tagen

	Nullprobe	nach 4 Tagen	nach 8 Tagen	nach 12 Tagen
Note	2,1 ± 0,6	3,2 ± 0,5	4,2 ± 0,4	4,2 ± 0,5
Bevorzugung der Probe [% der Verkoster]*	60	0	0	10

*30 % der Verkoster bevorzugten keine Probe.

Die Nullprobe erhielt die beste Note mit 2,1 und für 60 % der Verkoster war sie die bevorzugte Probe. Nach vier Tagen erhielt das Pulver die Note 3 und die Note 4 nach acht sowie zwölf Tagen. Der Frischegeschmack ging somit innerhalb der ersten Tage verloren.

In der Tabelle 33 sind die restlichen Ergebnisse des Licht-Tests zusammengefasst. Für den jeweiligen Test ist die bevorzugte Probe farblich markiert und an die erste Position gestellt.

Tabelle 33: Ergebnisse des Licht-Testreihe

Test	Verkostungsmuster	Nach der Verkostung als frisch eingestuft [% der Verkoster]	Nach der olfaktorische Beurteilung als frisch [% der Verkoster]	Note	Bevorzugung der Probe [% der Verkoster]
1	CPF-Emulsion Nullprobe	100	100	2,1 ± 0,6	60
	CPF-Emulsion hell gelagert nach 4 Tagen	40	60	3,2 ± 0,5	0
	CPF-Emulsion hell gelagert nach 8 Tagen	20	10	4,2 ± 0,4	0
	CPF-Emulsion hell gelagert nach 12 Tagen	10	20	4,2 ± 0,5	10
2	WS-Standard Nullprobe	78,6	92,9	2,5 ± 0,5	57
	WS-Standard hell gelagert nach 4 Tagen	21,4	7,1	4,1 ± 0,4	0
	WS-Standard hell gelagert nach 8 Tagen	28,6	28,6	4,0 ± 0,5	0
	WS-Standard hell gelagert nach 12 Tagen	21,4	28,6	4,0 ± 0,7	7
3	WS-Emulsion Nullprobe	71,4	100	2,7 ± 0,5	64
	WS-Emulsion hell gelagert nach 4 Tagen	35,7	14,3	3,9 ± 0,5	0
	WS-Emulsion hell gelagert nach 8 Tagen	21,4	21,4	4,1 ± 0,5	0

Test	Verkostungsmuster	Nach der Verkostung als frisch eingestuft [% der Verkoster]	Nach der olfaktorische Beurteilung als frisch [% der Verkoster]	Note	Bevorzugung der Probe [% der Verkoster]
4	WS-Emulsion hell gelagert nach 12 Tagen	21,4	21,4	4,2 ± 0,5	7
	CPF-Emulsion Nullprobe	80	80	2,1 ± 0,6	60
	CPF-Emulsion dunkel gelagert nach 4 Tagen	50	50	3,5 ± 0,5	0
	CPF-Emulsion dunkel gelagert nach 8 Tagen	20	20	3,9 ± 0,5	0
5	CPF-Emulsion dunkel gelagert nach 12 Tagen	30	30	3,9 ± 0,7	0
	CPF-Emulsion dunkel gelagert nach 12 Tagen	63,6	9,1	3,1 ± 0,4	64
	WS-Emulsion dunkel gelagert nach 12 Tagen	27,3	54,5	3,9 ± 0,6	9
6	WS-Standard dunkel gelagert nach 12 Tagen	18,2	36,4	4,3 ± 0,5	0
	CPF-Emulsion hell gelagert nach 12 Tagen	54,5	18,2	3,1 ± 0,5	73
	WS-Emulsion hell gelagert nach 12 Tagen	45,5	54,5	3,6 ± 0,3	9
	WS-Standard hell gelagert nach 12 Tagen	27,3	45,5	4,2 ± 0,7	0

In den ersten drei Tests (s. Tabelle 31: Testreihen Licht-Test) zeigte sich, dass der starker Abbau des Frischegeschmacks in den ersten Tagen bei allen drei Mikrokapsel-Produkten eintritt. In den Tests konnte kein Einfluss des Lichtes auf das Orangenöl nachgewiesen werden, da zwischen den hell und dunkel gelagerten Proben kein Unterschied vorliegt.

Bei dem Vergleich der CPF-Pulver nach null, vier, acht und zwölf Tagen schnitt die Nullprobe am besten ab. Die gelagerten Proben erhielten nur ausreichende Noten.

Im Vergleich der zwölf Tagen gelagerten Produkte der beiden Herstellungsverfahren wurden die CPF-Produkte als bevorzugte Probe ausgewählt, jedoch konnte in der Benotung kein signifikanter Unterschied zwischen den Proben festgestellt werden.

Die CPF-Pulver wurden nicht signifikant besser oder schlechter getestet als die Wirbelschicht-Produkte. Es kann die Aussage getroffen werden, dass die Lagereigenschaften der Produkte beider Herstellungsverfahren sich gleichen.

Lagertest

Die gleichen Pulver, die im Licht-Test verwendet wurden, wurden bei 4, 20 und 40 °C unter Lichtausschluss gelagert. Nach vier und acht Wochen wurden Verkostungen durchgeführt. Die Beurteilung verlief wie beim Licht-Test. Die bevorzugte Probe jedes Tests ist farblich markiert und an die erste Position gestellt.

Die Ergebnisse der Verkostungen der durchgeführten Testreihen werden in Tabelle 34 angeführt.

Tabelle 34: Testreihen Lagertest

Test	Lagerung	Verkostungs- muster	Nach der Verkostung als frisch eingestuft [% der Ver- koster]	Nach der olfaktorische Beurteilung als frisch [% der Ver- koster]	Note	Bevorzu- gung der Probe [% der Ver- koster]*
7	4 Wochen 4°C, dunkel	WS-Standard	76,9	76,9	2,9 ± 1,8	54
		WS-Emulsion	92,3	61,5	3,0 ± 1,8	38
		CPF-Emulsion	76,9	61,5	3,5 ± 2,1	8
8	4 Wochen 20°C, dunkel	CPF-Emulsion	61,5	61,5	3,3 ± 2,0	46
		WS-Standard	38,5	35,7	4,1 ± 2,4	8
		WS-Emulsion	53,8	15,4	3,5 ± 2,1	31
9	4 Wochen 40°C, dunkel	WS-Standard	30,8	30,8	3,9 ± 2,3	15
		WS-Emulsion	30,8	38,5	3,8 ± 2,1	15
		CPF-Emulsion	23,1	15,4	3,8 ± 2,1	31
10	8 Wochen 4°C, dunkel	WS-Standard	45,5	54,5	3,1 ± 1,9	31
		WS-Emulsion	27,3	72,7	3,2 ± 2,4	15
		CPF-Emulsion	36,4	36,4	4,0 ± 2,1	15
11	8 Wochen 20°C, dunkel	WS-Standard	27,3	27,3	4,0 ± 2,3	27
		WS-Emulsion	27,3	9,1	3,5 ± 2,1	27
		CPF-Emulsion	27,3	72,7	4,1 ± 1,9	9
12	8 Wochen 40°C, dunkel	WS-Standard	9,1	18,2	3,9 ± 2,0	27
		WS-Emulsion	27,3	9,1	3,8 ± 2,1	15
		CPF-Emulsion	9,1	27,3	4,7 ± 2,3	9

Bei den Lagertests mit Orangenöl-Pulvern war ein großer Einfluss der Temperatur zu verzeichnen. Nach vier Wochen und einer Lagertemperatur von 4 °C wurden alle Proben eher als frisch eingestuft, in dieser Testreihe wurden die WS-Standard-Kapseln bevorzugt. Bei einer Lagertemperatur von 20 °C wurden alle Proben nach vier Wochen eher als frisch eingestuft, hier wurden die CPF-Kapseln bevorzugt. Die 40 °C-Proben wurden alle als alt eingestuft, ebenso die Pulver nach acht Wochen bei allen Temperaturstufen. Bei diesen Tests bevorzugten die Prüfer kein Produkt.

Wie bei den Licht-Tests zeigen die Lagertests, dass die Produkte der CPF-Verkapselung vergleichbar mit denen des Wirbelschichtverfahrens sind.

5.7.2 Sensorische Untersuchung von Orangenöl-Pulvern mit einem ungeschulten Panel

Im Rahmen der Sensorik-Vorlesung an der TU-München wurde eine weitere Verkostung mit Orangenöl-Pulvern durchgeführt. Als erstes wurde an die Studenten eine Nullprobe (unverdünntes Orangenöl) ausgegeben, um einen ersten Kontakt mit dem Geruch des Produktes herzustellen. Dann erfolgte eine olfaktorische und gustatorische Prüfung von frischen und gestressten Pulvern.

Olfaktorische Beurteilung

Die beurteilten Proben sind in der Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: Orangenöl-Pulver für die sensorische Untersuchung mit einem ungeschulten Verkostungspanel

Probe	Herstellungsverfahren	Lagerzustand	Zusammensetzung	
			flüssiger Anteil	Trägerstoff
CPF-Emulsion (= CPF-Produkte Nr. 23/24/25)	CPF-Technologie	ungestresst	5,2 % Orangenöl formuliert in 21,3 % Akazien- gummi Lösung I	73,5 % mikrokristaline Cellulose Vivapur Type 105
CPF-Emulsion alt	CPF-Technologie	gestresst	5,2 % Orangenöl formuliert in 21,3 % Akazien- gummi Lösung I	73,5 % mikrokristaline Cellulose Vivapur Type 105
WS-Standard	Wirbelschicht- Agglomeration	ungestresst	12 % Orangenöl	88 % Stärke
WS-Standard alt	Wirbelschicht- Agglomeration	gestresst	12 % Orangenöl	88 % Stärke
CPF-Standard (= CPF-Produkt Nr. 48)	CPF-Technologie	ungestresst	10,5 % Orangenöl	89,5 % mikrokristaline Cellulose Vivapur Type 105
CPF-Standard alt	CPF-Technologie	gestresst	10,5 % Orangenöl	89,5 % mikrokristaline Cellulose Vivapur Type 105

Die gestressten Proben wurden wie beim Licht- und Lagertest bei 40 °C unter Lichtausschluss drei Tage gelagert.

Die Proben wurden in Wasser gelöst und in gleichen Endkonzentrationen – wie in der Tabelle 36 zu sehen - angesetzt.

Tabelle 36: Probenansatz für die Verkostung an der TU-München

Proben	Einwaage Pulver [g]	Zugabe Wasser [ml]	g Öl / 100 ml Wasser
CPF-Emulsion & CPF-Emulsion alt	0,1548	100	0,0080
WS-Standard & WS-Standard alt	0,0667	100	0,0080
CPF-Standard & CPF-Standard alt	0,0762	100	0,0080

In der Abbildung 38 sind die Benotungen der sechs Proben aufgeführt. Die Beliebtheitsprüfung erfolgte mit Benotung der Qualität (5 = typisch bis 0 = untypisch), der Frische (5 = frisch bis 0 = alt) und der Intensität (5 = intensiv bis 0 = nicht intensiv).

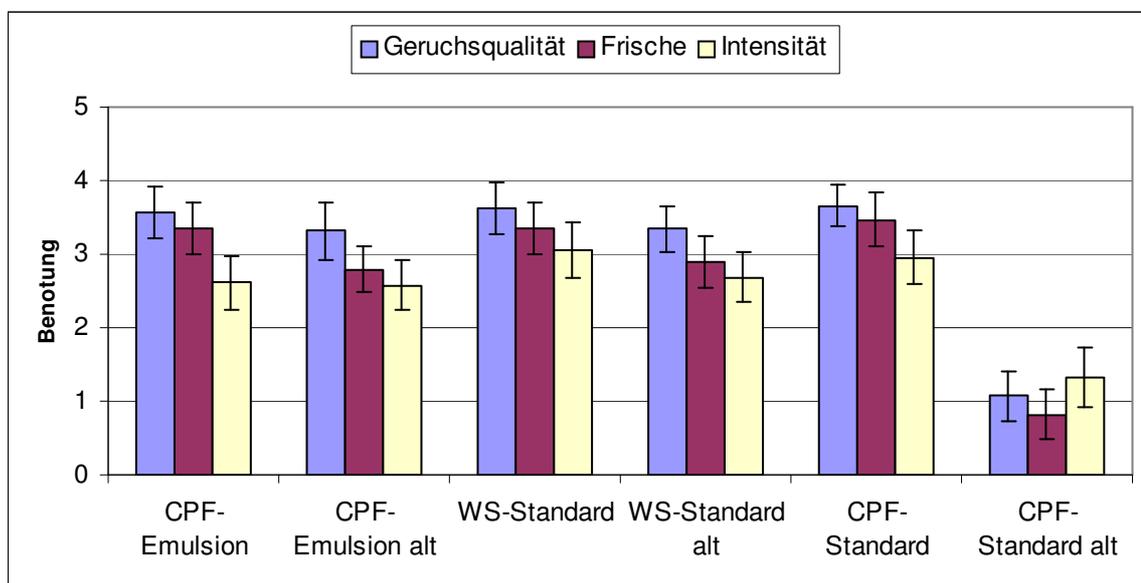


Abbildung 38: Olfaktorische Beurteilung: Beliebtheitsprüfung mit Benotung der Qualität, Frische und Intensität

Die gestresste unverkapselte Probe ‚CPF-Standard alt‘ scheidet bei allen drei Kriterien signifikant schlechter ab als alle anderen. Zwischen den anderen Proben gibt es keine signifikanten Unterschiede.

Bei diesem Test sollten die sechs Proben außerdem nach Beliebtheit in eine Reihenfolge gebracht werden. Dabei ist 1 der beste und 6 der schlechteste Rang. In der Abbildung 39 ist die Verteilung der Proben auf die Ränge dargestellt.

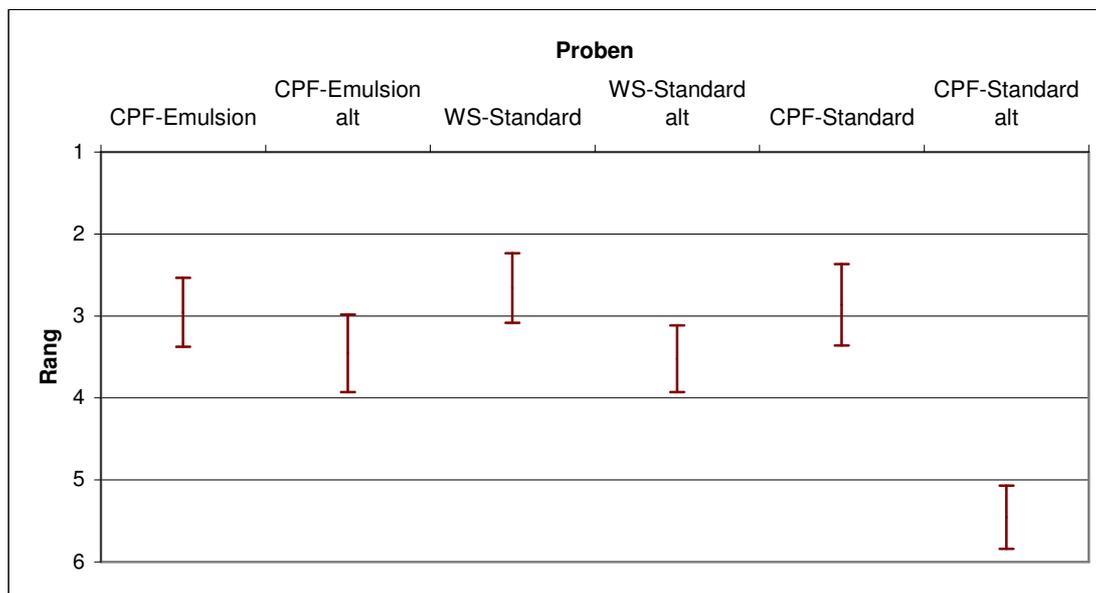


Abbildung 39: Rangfolge der Proben

Die gestresste unverkapselte Probe ‚CPF-Standard alt‘ nahm den schlechtesten Rang ein. Die anderen Proben können in keine eindeutige Reihenfolge gebracht werden.

Verkostung

Die Verkostung erfolgt als Beliebtheitstest mit der Probe ‚CPF-Emulsion‘ als Referenz. Es soll beurteilt werden, ob die Proben ‚CPF-Emulsion alt‘, ‚WS-Standard‘ und ‚WS-Standard alt‘ besser oder schlechter als die Referenz schmecken.

Die Zusammensetzung der Proben ist oben in der Tabelle 35 angeführt.

In der Abbildung 40 ist dargestellt, in wie weit die Proben ‚CPF-Emulsion alt‘, ‚WS-Standard‘ und ‚WS-Standard alt‘ von der Referenz ‚CPF-Emulsion‘ abweichen.

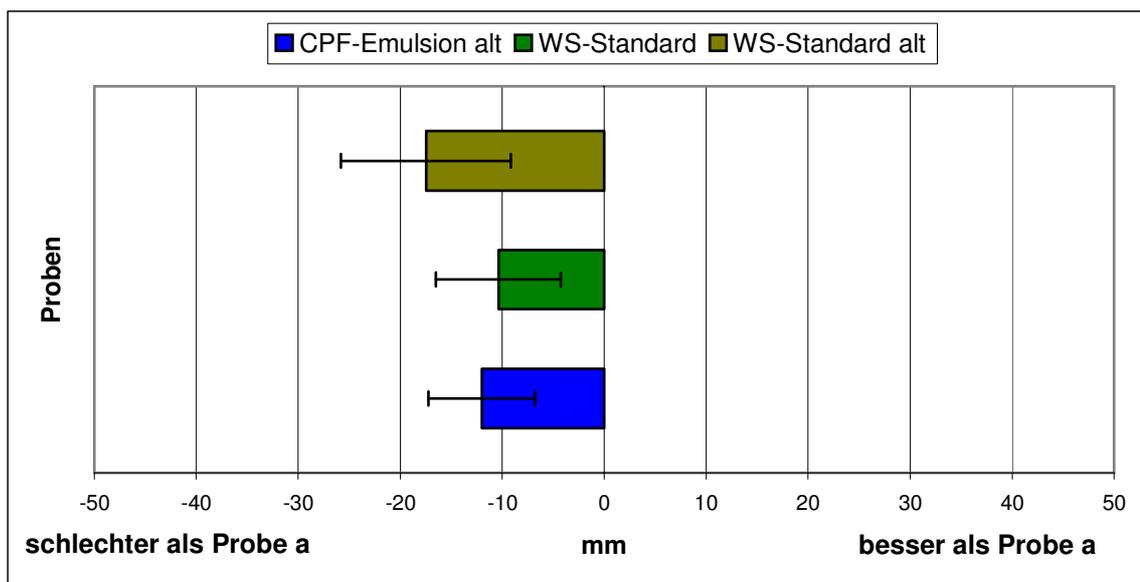


Abbildung 40: Verkostung: Beliebtheitstest mit der Probe CPF als Referenz

Die drei Pulver - ‚CPF-Emulsion alt‘, ‚WS-Standard‘ und ‚WS-Standard alt‘ – wurden von den Prüfern schlechter als die Referenz ‚CPF-Emulsion‘ bewertet.

Zusammenfassung der sensorischen Untersuchung von Orangenöl-Pulvern von einem ungeschulten Verkostungspanel

Bei der olfaktorischen Untersuchung an der TU-München schnitt die gestresste unverkapselte Probe ‚CPF-Standard alt‘ am schlechtesten ab. Das verkapselten CPF-Produkt ‚CPF-Emulsion alt‘ erhielt bessere Bewertungen. Im Rahmen der Test wurden die verkapselten CPF-Pulver nicht signifikant besser oder schlechter getestet als die Wirbelschicht-Produkte. Die Produkt- und Lagereigenschaften der Pulver beider Herstellungsverfahren gleichen sich. Außerdem wurde bei der gustatorischen Prüfung bzw. der Verkostung die drei Pulver CPF-Emulsion alt‘, ‚WS-Standard‘ und ‚WS-Standard alt‘ von den Prüfern schlechter als die Referenzprobe ‚CPF-Emulsion‘ bewertet.

6 Diskussion und Ausblick

Im Adalbert-Raps-Zentrum, TU-München³, wurden bereits im Vorfeld dieser Arbeit einige Projekte zur Mikroverkapselung mit der CPF- und Wirbelschichttechnologie durchgeführt, in welchen verschiedene Voraussetzungen für diese Arbeit geschaffen wurden. Die Erkenntnisse sind im Folgenden dargestellt:

- Die CPF-Technologie wurde im Projekt ‚*Optimization of CPF-Technology for Pulverization of Flavours*‘ [98] hinsichtlich des Versprühens leichtflüchtiger Substanzen optimiert, so dass während des Prozesses keine bis geringe Verluste entstehen. Die Optimierung erfolgte bezüglich Verfahrensparameter wie Sprühtemperatur, Sprühdruck und Produktdurchsatz. Aus dieser Optimierung resultieren die in dieser Arbeit verwendeten Parameter für das Versprühen von Aromen (Abschnitt 4.4.1).
- Des Weiteren wurde im Rahmen des gleichen Projektes für die Quantifizierung von Aromaverlusten während des Sprühprozesses und der Lagerung eine Mischung an Modellaromakomponenten zusammengestellt (Abschnitt 2.6.1) sowie eine aufwendige und teure Analyse entwickelt. In dieser Analyse des Modellaromas werden die Aromen mittels eines Perforators aus der Rezeptur bzw. dem beladenen CPF-Pulver extrahiert. Der gewonnene Extrakt wird durch Destillation eingeeengt und gaschromatographisch analysiert. Diese zeit- und arbeitsintensive Methode wird in der vorliegenden Arbeit als Referenzmethode verwendet und im Abschnitt 4.5 ausführlich beschrieben.
- Als zentraler Punkt stellte sich in einem weiteren Projekt [88] heraus, dass mit der CPF-Technologie sensorisch bessere Produkte hergestellt werden können als mit dem Sprühtrocknungsverfahren. Betrachtet man die Verkostungsergebnisse, so wurden die mit der CPF-Technologie hergestellten Produkte frischer bewertet als die mittels Sprühtrocknung produzierten. Jedoch wiesen die CPF-Produkte gegenüber den Sprühtrocknungsprodukten eine schlechtere Lagerfähigkeit und höhere Lichtempfindlichkeit auf. Die CPF-Produkte wurden im Gegensatz zu den Sprühtrocknungsprodukten ohne schützendes Kapselmaterial hergestellt. Aufgrund dessen ist das Aroma auf den CPF-Produkten stärker den äußeren Einflüssen wie Licht und Sauerstoff ausgesetzt.

Um die oben angeführten Probleme zu beseitigen, ist der Ansatzpunkt dieser Arbeit die Verbesserung der Lagerfähigkeit durch die Verkapselung der CPF-Produkte. Dafür wurde zuerst eine Auswahl an geeigneten Kapselmaterialien getroffen. Dabei wurden verschiedene Stoffklassen wie Stärke, Maltodextrine und Gummen auf ihre Eignung überprüft. Zur Evaluierung der ausgewählten Kapselmaterialien wurde ein Konzept erstellt. Das Konzept ermöglicht eine schnelle, objektive und effektive Bewertung der möglichen Hüllmaterialien. Die Materialien durchlaufen ein mehrstufiges Testverfahren, in dem in jeder Stufe geeignete Hüllmaterialien selektiert und ungeeignete aussortiert werden. Das Konzept wurde in den Abschnitten 4 und 5 ausführlich beschrieben. Im Rahmen dieses Konzeptes wurde eine schnellere und einfachere Methode zur Quantifizierung der Aromen entwickelt, um die material- und zeitaufwendige Analytik aus den vorangegangenen Projekten zu ersetzen.

³ Das Adalbert-Raps-Zentrum für Arznei- und Gewürzforschung ist eine Forschungskooperation zwischen den Lehrstühlen für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie (Prof. Dr. Dr. Harun Parlar) und Maschinen- und Apparatekunde (Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer) der TU München mit der Adalbert-Raps-Stiftung, Kulmbach.

Die Diskussion der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ist in drei Teilen gegliedert:

1. Die Auswahl der Additive sowie ihre Eignung als Kapselmaterialien werden im ersten Abschnitt verglichen und beurteilt.
2. Die Bewertung des Auswahlkonzeptes und die Qualifikation der einzelnen Methoden folgen im zweiten Teil der Diskussion.
3. Abschließend wird im dritten Abschnitt die Eignung der CPF-Technologie für die Verkapselung von leichtflüchtigen Substanzen sowie beobachtete Einflüsse auf die Retention der Substanzen diskutiert.

6.1 Vergleich der eingesetzten Kapselmaterialien

In diesem Abschnitt werden zunächst die Auswahl der Hüllmaterialien sowie deren Testergebnisse in dem Konzept zur Charakterisierung von Additiven diskutiert. Abschließend wird darauf eingegangen, welche Schlussfolgerungen gezogen werden können, aus dem Vergleich der unterschiedlichen Hüllmaterialien sowie aus den Ansätzen Formulierungen mit und ohne Wasser herzustellen.

6.1.1 Vorauswahl der Hüllmaterialien

Zuerst wurde eine Vorauswahl an geeigneten Hüllmaterialien mittels Literaturrecherchen und Produktspezifikationen potentieller Zulieferfirmen getroffen. Die Hüllmaterialien, die zurzeit in der Mikroverkapselung verwendet werden, sind im Abschnitt 2.1.6 beschrieben.

Von Bedeutung als Wandmaterialien für die CPF-Technologie sind vor allem solche, die positive Auswirkungen auf die Stabilität von Mikrokapseln haben, aber aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nur begrenzt in der Sprühtrocknung eingesetzt werden können. Aber ebenso wichtig sind wasserlösliche Hüllmaterialien, die mit Erfolg in der Sprühtrocknung eingesetzt werden. Denn in dieser Arbeit wurden zwei Wege verfolgt:

1. Durch einen möglichst hohen Feststoffgehalt des Additivs soll eine Diffusionsbarriere für die leichtflüchtigen Stoffe geschaffen werden. Für diesen Weg werden vorwiegend wasserunlösliche Materialien eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen Neutralöl, Propandiol und Triacetin.
2. Durch Einsatz von wasserlöslichen Hüllmaterialien und Wasser als Lösungsmittel soll mit einer anschließenden Trocknung eine Filmbildung erreicht werden. Auch hier wird ein hoher Feststoffgehalt angestrebt, um die abzutrocknende Menge an Wasser gering zu halten.

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die ausgewählten Hüllmaterialien gegeben.

Es gibt eine breite Auswahl an natürlichen und modifizierten **Cellulosen**, sie sind nicht wasserlöslich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Vertreter dieser Stoffklasse eine Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) getestet.

Aus dem Bereich der **Gummen** gibt es eine Vielfalt an Verdickern und Filmbildnern. Herauszuheben ist hier das Gummi Arabikum, das am häufigsten verwendete Hüllmaterial für verkapselte Lebensmittelzusätze. Als Alternativen zu Gummi Arabikum wurden Xanthan, Tragant, Johannisbrotkernmehl, Konjak und Quick-Soluble-Agar getestet. Gute Filmbildner und Verdicker gibt es auch in der Gruppe der **Harze**, hier wurden für das Konzept Kolophonium, Schellack und Dammargum ausgewählt.

Alle **Maltodextrine** sind wasserlöslich und ihnen wird in der Literatur nur eine geringe Verkapselungseigenschaft zugesprochen [1]. Für die Maltodextrine spricht jedoch ihre hohe Sta-

bilität gegenüber einer Oxidation [23]. Außerdem sind sie neutral im Geschmack und kostengünstig. Für die Tests wurden fünf Maltodextrine mit verschiedenen DE-Werten ausgesucht.

Aus der Gruppe der **Proteine** wurde Zein ausgewählt, das in der Pharmazie und Lebensmittelindustrie als Überzugsmittel eingesetzt wird [36][37][38]. Auf Gluten wurde trotz seiner guten Filmbildungseigenschaften verzichtet, da es seit November 2005 kennzeichnungspflichtig ist.

Für die Gruppe der **Stärken** spricht die sehr große Auswahl an natürlichen und modifizierten Produkten. Es wurde jeweils eine native Mais-, Weizen- und Kartoffelstärke getestet, sowie modifizierte Produkte, die laut Hersteller gute filmbildende oder verkapselnde Eigenschaften besitzen.

Chitosan ist ebenfalls wasserunlöslich und wurde aufgrund seiner guten gelbildenden Eigenschaften ausgewählt.

Auf die Gruppe der **Fette** bzw. **Lipide** wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Fette als Hüllmaterialien wurden oft als ungünstig für die Verkapselung angesehen, da die Freisetzung ihrer Inhaltsstoffe nicht temperaturkontrolliert erfolgt, sondern durch Interaktionen in der Lebensmittelmatrix. Außerdem wurde im Vorfeld eine Semesterarbeit [102] durchgeführt, in der Fette als Hüllmaterialien für Orangenaroma in Joghurt getestet wurden. Auch hier wurde das Aroma nicht durch Schmelzen der Matrix im Mund freigesetzt, sondern diffundiert vorab aus der Matrix in das Joghurt. Jedoch kann die Verkapselung mit Fett für Anwendungen wie in Backmischungen ausreichend sein und mit hochschmelzenden Fetten werden laut Gouin [13] gute Verkapselungseigenschaften erreicht.

Der Einsatz von doppelten oder multiplen Emulsionen für eine bessere Verkapselung ist vorstellbar, aber es würde die Beladung erheblich verringern. Außerdem ist der Entwicklungsaufwand für Emulsionen sehr hoch, so dass auch dieser Ansatz für diese Arbeit ausgeschlossen wird.

6.1.2 Evaluierung der Hüllmaterialien mit dem Auswahlkonzept zur Charakterisierung von Additiven

In dieser Arbeit wurden die genannten Additive aus den oben beschriebenen Stoffgruppen getestet. Die Additive durchlaufen das in Kapitel 4 erläuterte Konzept zur Charakterisierung von Additiven, um geeignete Hüllmaterialien für die Verkapselung zu finden. Das Konzept ermöglicht eine schnelle, objektive und effektive Bewertung der potentiellen Kapselmaterialien. Die Materialien durchliefen im Konzept ein mehrstufiges Testverfahren, in dem in jeder Stufe geeignete Hüllmaterialien selektiert und ungeeignete aussortiert wurden. In der ersten Teststufe erfolgten die Herstellung einer homogenen Mischung aus Aromen und Additiven sowie die Beurteilung der Filmbildung und Viskosität. War die Mischung homogen und stabil, so wurde das Retentionsvermögen der Mischung mittels eines Wiegetests ermittelt. Fiel der Test positiv aus, wurde die Sprühbarkeit der Mischung mit der CPF-Anlage getestet. Konnte ein homogenes Pulver produziert werden, erfolgte die Analyse der Pulver hinsichtlich ihrer Beladung und Lagerstabilität. Wenn ein Additiv alle Tests positiv durchlief, wurde es ersten Sensorik- und Lagertests mit Realaromen unterzogen.

Die Ergebnisse der Verkapselungseigenschaften der Formulierungen wird in zwei Abschnitten diskutiert, denn bei der Herstellung der Hüllmaterialien wurden zwei Ansätze verfolgt (s. 6.1.1). Im ersten wurden Formulierungen ohne Wasser und im zweiten Formulierungen mit Wasser hergestellt.

Evaluierung der Formulierungen ohne Wasser

Die Testergebnisse der Hüllmaterialien, die ohne Wasser formuliert wurden, sind in der Tabelle 37 zusammengefasst. Bei den Formulierungen ohne Wasser soll durch eine möglichst hohe Viskosität der Formulierung mit einem hohen Feststoffgehalt des Additivs eine Diffusionsbarriere für die leichtflüchtigen Stoffe geschaffen werden. Als Lösungsmittel dienen Neutröl, Propandiol und Triacetin. Die Rezepturen der Formulierungen sind im Anhang 9.1 aufgelistet.

In der Tabelle bedeuten die rot unterlegten Felder, dass der jeweilige Test negativ ausgefallen ist. Bei den grün unterlegten ist der Test positiv ausgefallen. Bei den weiß unterlegten Feldern wurden weitere Tests aus Zeitgründen nicht durchgeführt und bei den grau unterlegten wurden die Additive aufgrund mangelnder Eignung, z. B. wegen Inhomogenität, von weiteren Tests ausgeschlossen.

Die dargestellten Ergebnisse sind aus den folgenden Abschnitten des Kapitels 5 und des Anhangs 9 zusammengestellt:

- **Homogenität und hohe Viskosität:** Im Abschnitt 5.2 ‚Formulierung sowie Bestimmung der Homogenität und Stabilität von Kapselmatrices‘ werden im Abschnitt 5.2.1 die Ergebnisse der Ansätze ohne Wasser anhand von Beispielen beschrieben. Die vollständige Liste der durchgeführten Tests ist im Anhang 9.1.1 ‚Homogenitätstests (HT) ohne Wasser‘ aufgeführt.
- **Sprühbarkeit:** Die Ergebnisse der Sprühbarkeit sind anhand von Beispielen im Abschnitt 5.4 ‚Sprühversuche mit dem CPF-Verfahren‘ beschrieben. Die Liste aller durchgeführten Sprühversuche ist im Anhang 9.2 angeführt.
- **Beladung und Lagerstabilität:** Die Ergebnisse, die hinsichtlich der Beladung und der Lagerstabilität (in Stresstests) ermittelt wurden, sind im Abschnitt 5.5.2 zusammengefasst. Für die Gegenüberstellung der Ergebnisse wird die Anzahl der wiedergefundenen Aromakomponenten angegeben. Die Wiederfindung ergibt sich aus dem Vergleich der Aromakomponenten in der Sprühlösung mit denen im beladenen Pulver. Dieser Vergleich gibt Hinweise auf Verluste der Aromakomponenten bei der Produktion bzw. Lagerung der Pulver. Das Modellaroma enthält sieben Komponenten mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Unter anderem enthält es Komponenten, die aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit schnell abdampfen und so ein guter Indikator für die Güte der Verkapselung sind. Je mehr Aromakomponenten nach der Produktion oder Lagerung wiedergefunden werden, desto besser ist die Verkapselung.

Tabelle 37: Zusammenfassung der Testergebnisse der Formulierungen ohne Wasser

Additiv		Tests				
		Homogenität	Hohe Viskosität	Sprühbarkeit	Beladung	Lagerstabilität
CELLULOSEN	Methocel E15 FG [HPMC]	-				

Additiv		Tests				
		Homogenität	Hohe Viskosität	Sprühbarkeit	Beladung	Lagerstabilität
GUMMEN UND HARZE	Kolophonium	+	+	+	+	-
	Schellack SSB 57 GR	+	+	+	+	-
	Resinogum DD IRX 29130 [Dammargummi]	+	+			
	Xanthan	-				
	Traganth	-				
	Johannisbrotkernmehl	-				
	CEROKON Konjak Pulver 5012/1220	-				
	Quick-Soluble-Agar	-				
MALTODEXTRINE	Glucidex 21 [DE: 20–23, sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke]	+	-			
	C*Dry MD01915 [DE: 18,5, sprühgetrocknetes Maltodextrin aus der enzymatischen Konversion von Maisstärke]	+	-			
	Glucidex 12 [DE: 12, sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke]	+	-			
	Glucidex 6 [DE: 6, sprühgetrockneter Glukosesirup aus der enzymatischen Hydrolyse von Maisstärke]	+	-			
PRO-TEINE	Zein	+	+	+	+	-
STÄRKEN	C*Gel 03402 [native Maisstärke]	-				
	Weizenstärke 200 [native Weizenstärke]	-				
	Kartoffelstärke 7773 [native Kartoffelstärke]	-				
	C*Tex-Instant 12602 [stabilisierte, quervernetzte Wachsmaisstärke]	-				
	Hi-Cap 100 [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	+	+	+	+	
	Capsul TA [chemisch modifizierte Tapiokastärke]	+	+	+	+	
	N-Lok [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	+	-			
	Novation 1900 [modifizierte Kartoffelstärke]	-				
	Novation 1600 [modifizierte Kartoffelstärke]	-				
	Hylon VII [unmodifizierte Maisstärke mit hohen Amylosegehalt (ca. 70 %)]	-				
	Textra Plus [chemisch modifizierte Tapiokastärke]	+	-			
	Capsul [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	+	-			
	C*EmCap 06376 [stabilisierte Wachsmaisstärke]	+	-			

Additiv		Tests				
		Homogenität	Hohe Viskosität	Sprühbarkeit	Beladung	Lagerstabilität
SONS- TIGE	Chitosan	-				

Beschreibung der Ergebnisse

Von der Stoffgruppe **Cellulose** führte Methocel E15 FG – eine Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) – mit keinem der drei Lösungsmittel Neutralöl, Propandiol und Triacetin zu einer homogenen Lösung (HT1010 – HT1018).

Bei den **Gummen und Harzen** bildeten Kolophonium (HT1019 – HT1023), Schellack SSB 57 GR (HT1038 – HT1044) und Resinogum DD IRX 29130 (HT1134 – HT1138) homogene Mischungen mit einem der drei Lösungsmittel. Kolophonium ließ sich in alle drei Lösungsmittel einarbeiten, jedoch blieb nur die Lösung mit Neutralöl im Homogenitätstest stabil. Schellack ließ sich in nur in Propandiol einarbeiten. Resinogum DD IRX 29130 bildete mit Neutralöl eine homogene Lösung. Bei allen drei Mischungen wurde eine Viskositätserhöhung erreicht.

Xanthan (HT1112 – HT1114), Traganth (HT1115 – HT1118), Johannisbrotkernmehl (HT1125 – HT1127), Konjak Pulver (HT1128 – HT1133) und Quick-Soluble-Agar (HT1036 – 1038) ließen sich in keins der drei Lösungsmittel einarbeiten.

Sprühversuche wurden mit Kolophonium (Nr. 13 – 17) und Schellack (Nr. 4 – 6) durchgeführt. Weitere Versuche mit Resinogum wurden in dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Mit beiden Additiven Kolophonium und Schellack ließen sich homogene und frei fließende Pulver herstellen. Die Wiederfindung der sieben Modellaromakomponenten auf den beiden Pulvern war gut. Nach dem Herstellungsprozess wurden bei Schellack fünf Komponenten und bei Kolophonium sechs wiedergefunden. In einem ersten Stresstest wurde jedoch deutlich, dass die Lagerstabilität der Pulver mit Schellack und Kolophonium als Hüllmaterial gegenüber unverkapselten CPF-Pulvern nicht verbessert werden konnte.

Die getesteten **Maltodextrine** (Glucidex 21: HT1080 – HT1085, C*Dry MD01915: HT1106 – HT1111), Glucidex 12: HT1119 – HT1122, Glucidex 6: HT1123 – HT1124) sind in Propandiol löslich und bilden alle homogene Mischungen, jedoch ist keine große Viskositätserhöhung zu verzeichnen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Tests durchgeführt.

Aus der Gruppe der **Proteine** wurde Zein (HT1024 – HT1030) getestet. Es ist in Propandiol löslich, jedoch entwickelt sich bei der Formulierung ein starker Eigengeruch. Bei den homogenen Mischungen wurde eine Viskositätserhöhung beobachtet, somit wurden Sprühversuche mit der Zein-Formulierung durchgeführt. In den Sprühversuchen Nr. 7 und 8 konnte ein homogenes, hellgelbliches Pulver produziert werden. Nach dem Herstellungsprozess konnten fünf Komponenten wiedergefunden werden. Jedoch wurden im Stresstest Stufe I nur eine Komponente nachgewiesen. Das bedeutet, dass durch den Einsatz von Zein als Hüllmaterial keine Erhöhung der Lagerstabilität erreicht worden ist.

Bei den **Stärken** als Verdicker ergibt sich, dass die getesteten nativen Stärken (C*Gel 03402: HT1092 – HT1094, Weizenstärke 200: HT1095 – HT1097, Kartoffelstärke 7773: HT1103 –

HT1105) unlöslich in den drei Lösungsmitteln sind und nur einige modifizierte Stärken im Homogenitätstest sich als geeignet zeigten. Ungeeignete modifizierte Stärken waren C*Tex-Instant 12602 (HT1045 – HT1049), Novation 1900 (HT1074 – HT1076), Novation 1600 (HT1077 – HT1079), Hylon VII (HT1089 – HT1091). Löslich in Propandiol sind die modifizierten Tapiokastärken Textra Plus (HT1064 – 1068) und Capsul TA (HT1055 – 1057, HT1086 – HT1088) sowie die modifizierten Wachsmaisstärken Capsul (HT1069 – 1073), C*EmCap 06376 (HT1098 – HT1102), Hi-Cap 100 (HT1050 – HT1054) und N-Lok (HT1058 – HT1063). Zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität führten Capsul TA und Hi-Cap 100. Mit diesen beiden Stärken wurden dann Sprühversuche durchgeführt. Homogene Pulver konnten in den Sprühversuchen Nr. 30 bis 34 (Capsul TA) und Nr. 35 bis 37 (Hi-Cap 100) hergestellt werden. Nach dem Sprühprozess wurden bei allen Formulierungen sechs der sieben Aromakomponenten des Modellaromas wiedergefunden. Stresstests wurden nicht durchgeführt.

Chitosan ließ sich auch unter hohen Temperaturen in keines der drei Lösungsmittel einrühren (HT1033 – HT1035).

Fazit

In dem Ansatz Formulierungen ohne Wasser herzustellen, soll durch eine Erhöhung der Viskosität eine Diffusionsbarriere aufgebaut werden. Mit diesem Ansatz konnte jedoch keine ausreichende Retention der Kernmaterialien geschaffen werden.

Viele Hüllmaterialien ließen sich nicht in eines der drei Lösungsmittel (Propandiol, Triacetin und Neutralöl) einarbeiten. Dazu gehörten die Hydroxypropylmethylcellulose, Chitosan sowie einigen Stärken, Gummen und Harze.

Bei den Gummen und Harze ließen sich Kolophonium, Schellack SSB 57 GR und Resinogum DD IRX 29130 homogen einarbeiten. Die Maltodextrine und Zein lösten sich alle in Propandiol. Auch einige modifizierte Stärken ließen sich in eines der drei Lösungsmittel einarbeiten, jedoch können ohne den Einsatz von Wasser weder die quellenden noch die filmbildenden Eigenschaften genutzt werden.

Evaluierung der Formulierungen mit Wasser

In Tabelle 38 sind die Ergebnisse der Formulierungen mit Wasser dargestellt. Bei den Formulierungen mit Wasser soll durch die Zugabe von Wasser und einer anschließenden Trocknung eine Filmbildung erreicht werden. Auch hier wird ein hoher Feststoffgehalt angestrebt, um die abzutrocknende Menge an Wasser gering zu halten.

Die Ergebnisse stammen aus dem Kapitel 5 und dem Anhang 10, sie sind in den folgenden Abschnitten aufgeführt:

- **Homogenität und hohe Viskosität:** Im Abschnitt 5.2 ‚Formulierung sowie Bestimmung der Homogenität und Stabilität von Kapselmatrices‘ werden im Abschnitt 5.2.2 die Ergebnisse der Ansätze mit Wasser an Hand von Beispielen beschrieben. Die vollständige Liste der durchgeführten Tests ist im Anhang 9.1.2 ‚Homogenitätstests mit Wasser‘ aufgeführt.
- **Aushärtung- und Wiegetest:** Die Ergebnisse des Aushärte- und Wiegetests sind in Abschnitt 5.3 aufgeführt.
- **Sprühbarkeit:** Die Ergebnisse der Sprühbarkeit wird anhand von Beispielen im Abschnitt 5.4 ‚Sprühversuche mit dem CPF-Verfahren‘ beschrieben. Die Liste aller durchgeführten Sprühversuche ist im Anhang 9.2 angeführt.

- **Beladung und Lagerstabilität:** Die Ergebnisse, die hinsichtlich der Beladung und der Lagerstabilität (in Stresstests) ermittelt wurden, sind im Abschnitt 5.5.2 zusammengefasst.

Die farbliche Unterlegung der Ergebnisse erfolgt wie in der Tabelle 37:

- rot: der Test ist negativ ausgefallen
- grün: der Test ist positiv ausgefallen
- weiß: der Test wurde aus Zeitgründen nicht durchgeführt
- grau: der Test wurde nicht ausgeführt, da das Additiv aufgrund mangelnder Eignung aus dem Konzept ausgeschieden ist

Tabelle 38: Zusammenfassung der Testergebnisse der Formulierungen mit Wasser

Additiv		Tests					
		Homogenität	Aushärtung	Wiegetest	Sprühbarkeit	Beladung	Lagerstabilität
CELLULOSEN	Methocel E15 FG [HPMC]	+	-	-			
GUMMEN UND HARZE	Fibregum AS IRX 29830 [Akaziengummi]	+	+	+			
	Akaziengummi-Lösung I	+	+	+	+	+	+
	Akaziengummi-Lösung II	+	+	+	+	+	+
	Instant Soluble Gum Acaciam 386I [Akaziengummi]	+	+	-			
	Spray dried Gum Acacia 386A [Akaziengummi]	+	+	-			
	Marcoat 125 [Schellack]-HPMC	+	+	+			
	Marcoat 125 [Schellack]-HPMC-Triacetin	+	+	+			
MALTODEXTRINE UND STÄRKEN	Hi-Cap 100 [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	+	+	+	+	+	-
	Capsul TA [chemisch modifizierte Tapiokastärke]	+	+	+			
	N-Lok [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]	+	+	-			
	Hylon VII [unmodifizierte Maisstärke mit hohem Amylosegehalt (ca. 70 %)]	+					
	Crystal Tex 626 [modifizierte Tapiokastärke, Dextrin]	+	+	-			
	National M2 [Maltodextrin aus Tapioka, DE: 13–16]	+	+	+			
	Crystal Tex 626 : National M2	+	+	+			
	National M2 : Hi-Cap 100	+	+	+			

Beschreibung der Ergebnisse

Mit der **Cellulose** Methocel wird mit Wasser – im Gegensatz zum ersten Ansatz ohne Wasser – nun eine homogene Lösung erreicht, jedoch werden bei Aushärte- und Wiegetests keine Kernmaterialien zurückgehalten.

Aus der Gruppe der **Gummen** bildeten alle getesteten Additive mit Wasser eine homogene und stabile Lösung. Außerdem härteten alle Mischungen aus. Im Wiegetest zeigten Fibregum, die Akaziengummi-Lösung I und II sowie die Marcoat-Formulierungen ein Retentionspotential für einige Modellsbstanzten. Die Akaziengummen Instant Soluble Gum Acaciam 386I und Spray dried Gum Acacia 386A wiesen dagegen kein Retentionspotential auf. Die Ursachen hierfür liegen wahrscheinlich in der Herstellung und Herkunft der Akaziengummen. Sprühversuche wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der Akaziengummi-Lösung I durchgeführt. Als Kernmaterialien wurde Modellaroma in Propandiol (Sprühversuche Nr. 9 – 11), Modellaroma in Triacetin (Sprühversuche Nr. 20 – 21), Modellaroma in Neutralöl (Sprühversuche Nr. 18 – 19) und Modellaroma (fünffach konzentriert) in Neutralöl (Sprühversuche Nr. 26 – 29, 38 – 41). Die produzierten Pulver waren homogen und rieselfähig. Nach der Herstellung konnten alle sieben Aromakomponenten des Modellaromas nachgewiesen werden. Auch bei den Stresstests konnte eine erhöhte Lagerstabilität festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden Verkostungen mit dem Realaroma Orangenöl durchgeführt. Bei den Verkostungen konnte die Erhöhung der Lagerstabilität gegenüber dem unverkapselten CPF-Pulver festgestellt werden. Die Qualität der Verkapselung war vergleichbar mit der der Wirbelschicht-Technologie.

Die ausgewählten, modifizierten **Stärken und Maltodextrinen** bildeten mit Wasser homogene und stabile Lösungen. Mit Hylon VII, einer unmodifizierten Maisstärke mit hohem Amylosegehalt, wurden keine weiteren Tests durchgeführt, da die Formulierung eine zu hohe Viskosität aufwies und damit nicht pumpfähig in der CPF-Anlage gewesen wäre. Eine Aushärtung der Formulierungen war bei den anderen Stärke-Mischungen mit modifizierter Wachsmaisstärke Hi-Cap 100 und N-Lok sowie der modifizierten Tapiokastärke Capsul TA und Crystal Tex 626 gegeben. Das Maltodextrin aus Tapioka ‚National M2‘ führte ebenfalls zu einer Aushärtung. Im Wiegetest führten Hi-Cap 100, Capsul TA, National M2 sowie Mischungen aus diesen Additiven zu positiven Ergebnissen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sprühversuche mit Hi-Cap 100 als Additiv durchgeführt. Es wurden Formulierungen mit den Modellkernen Ethanol, Buttersäureethylester und Limonen hergestellt. In den Sprühversuchen Nr. 43 bis 47 konnten homogene und freifließende Pulver produziert werden. Das CPF-Pulver mit Limonen als Modellkern wurde analytisch untersucht. Nach dem Prozess konnten 81 % des Modellkerns wiedergefunden werden. Bei der Lagerung der Pulver gingen nach fünf Tagen noch einmal 78 % der Kernmaterialien verloren. Bei der Messung nach zwölf Tagen wurden keine weiteren Verluste verzeichnet. Diese Trocknungsverluste werden im nächsten Abschnitt 6.1.3 gesondert beschrieben.

Fazit

Um eine Barriere durch Filmbildung zu schaffen, wurden **Formulierungen mit Wasser** hergestellt. Die Mechanismen zur Filmbildung sind in Abschnitt 2.1.9 beschrieben. Ein Weg, eine Filmbildung zu erreichen, ist die Abgabe von Lösungsmitteln.

In dieser zweiten Versuchsreihe wird deshalb Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Der Vorteil von Wasser liegt in der Tatsache, dass die verkleisternden und filmbildenden Eigenschaften einiger Stärken wie Hi-Cap 100 nun genutzt werden können. Stärken quellen in heißem Wasser irreversibel unter Verkleisterung auf. Die Folge ist eine Steigerung der Viskosität bzw. eine Gelbildung. Die erforderlichen Temperaturen sind abhängig von der Art, Herkunft und Modifizierung der Stärke. Mit den Stärken Hi-Cap 100 und National M2 konnten in Wiegetests gute Retentionspotentiale für Modellkerne festgestellt werden. Mit Hi-Cap wurden auch CPF-Produkte hergestellt, auf den Pulvern wurden ebenfalls Aromen zurückgehalten.

Bei diesem Ansatz kann auch mit einer Gummi Arabikum Formulierung (Akaziengummi-Lösung I) ein Pulver mit gutem Retentionsvermögen hergestellt werden. Das Pulver hat in der

Verkostung 5.7 zeigt, dass mit der CPF-Technologie eine vergleichbare Qualität wie mit der Wirbelschichttechnologie erreicht wird.

6.1.3 Abdampfverluste bei den wasserhaltigen Formulierungen

Die Abdampfverluste bei den wasserhaltigen Formulierungen wurden bei den Wiegetests verfolgt. In Abschnitt 5.3.6 wurden die Ergebnisse des gravimetrischen Tests mit analytischen Methoden verglichen. Die Daten der ethanolhaltigen Probe mit National M2 sind in der Abbildung 41 noch einmal grafisch aufbereitet. Bei der quantitativen HSGC-Analyse wurde direkt der Ethanolgehalt bestimmt. Im Diagramm ist der Ethanolgehalt in Prozent (primäre Y-Achse) über die Zeit aufgetragen. Beim Wiegetest wurde dagegen der Gehalt an leichtflüchtigen Substanzen bestimmt. Er setzt sich in dieser Probe aus Wasser und Ethanol zusammen. Der Gehalt an leichtflüchtigen Substanzen in Prozent (sekundäre Y-Achse) ist ebenfalls über die Zeit aufgetragen. Beide Bestimmungen wurden mit der Ausgangsprobe (0 Tage) sowie nach ein, zwei und sieben Tagen durchgeführt.

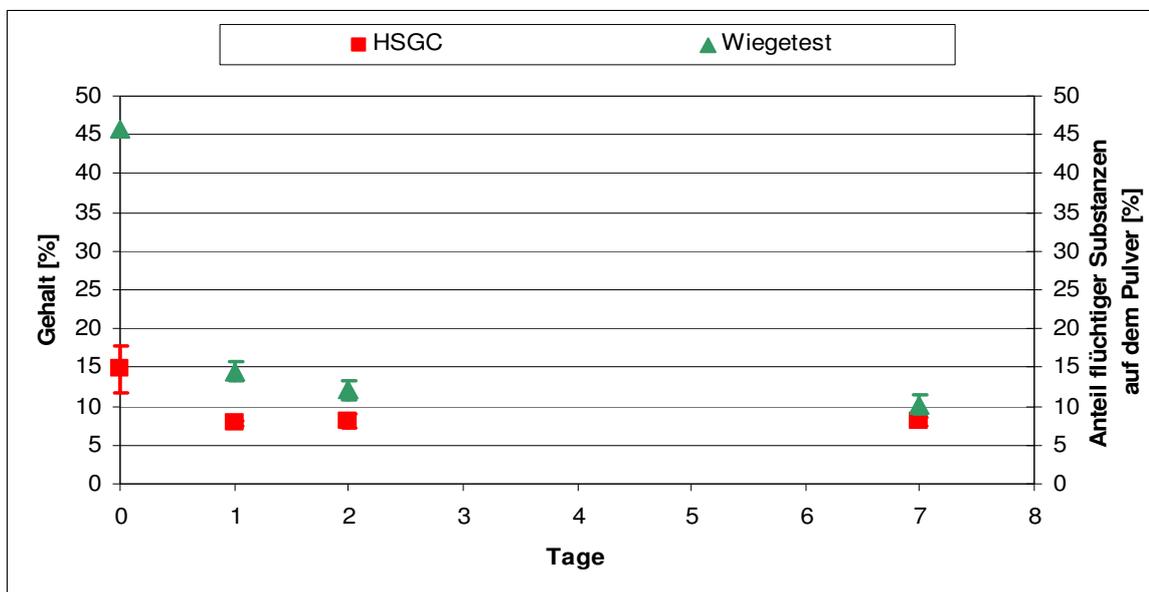


Abbildung 41: Abdampfverluste eines CPF-Pulvers mit dem Wiegetest, Perforatoranalyse und quantitativen HSGC-Methode

Die Differenz zwischen den Werten des Wiegetests und der HSGC-Analyse ist der Wassergehalt der Probe. So zeigen die Ergebnisse, dass sich innerhalb der ersten Stunden vor allem das Wasser aus der Matrix verflüchtigte und Ethanol in der Matrix zurückblieb. Der Gehalt an Ethanol blieb nach den Verlusten in den ersten Stunden konstant. Dagegen nahm der Wassergehalt nach dem ersten großen Verlust am ersten Tag weiter leicht ab. Es wird angenommen, dass durch die Abtrocknung des Wassers in den ersten Stunden ein Film gebildet wird, welcher nicht permeabel für das Ethanol ist.

Ein Beispiel für die Trocknungsverluste auf einem CPF-Pulver wird mit der Sprühversuchsnummer 47 (s. 9.2.2) beschrieben. Das Pulver enthält als Modellkern Limonen und als Hüllmaterial Hi-Cap 100. Die Ergebnisse der analytischen Untersuchung aus Abschnitt 5.6.2 ist in der Abbildung 42 dargestellt. In diesem Fall wurden keine Stresstest durchgeführt, sondern wie beim Wiegetest das Verhalten bei einer offenen Lagerung bei Raumtemperatur beobachtet, da bei den Stresstests des Konzeptes durch die erhöhte Temperatur die Filmbildung beeinflusst werden könnte. In diesem Diagramm ist der absolute Gehalt an Limonen auf den Pulvern nach der Herstellung (0 Tage) sowie nach fünf und zwölf Tagen offener Lagerung bei Raumtemperatur dargestellt. Zusätzlich wurde wie in der Abbildung 41 der Anteil leichtflüchtiger Substanzen auf dem Pulver gravimetrisch über die ersten fünf Tage verfolgt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Abbildung 42 dargestellt.

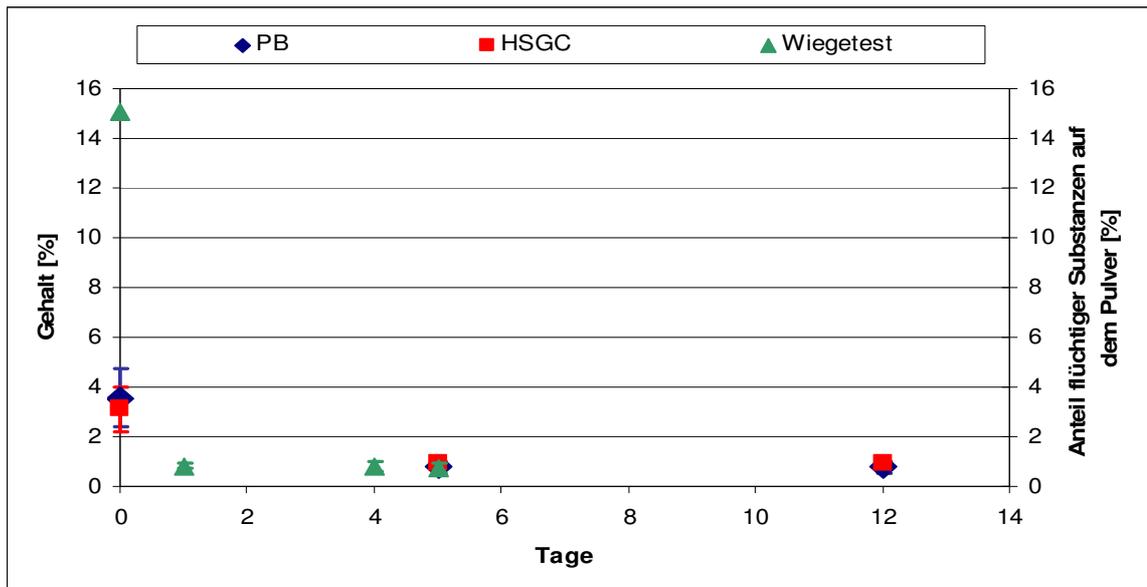


Abbildung 42: Abdampfverluste eines CPF-Pulvers festgestellt mit dem Wiegetest, der Perforatoranalyse und der quantitativen HSGC-Methode

Aus den gravimetrischen Daten geht hervor, dass der größte Verlust an leichtflüchtigen Substanzen auf dem Pulver innerhalb des ersten Tages erfolgte. Danach blieb der Anteil an leichtflüchtigen Substanzen konstant. Durch den Vergleich mit den analytischen Messungen zeigte sich, dass sich innerhalb der ersten Tage das Wasser verflüchtigte. Am fünften Tag entsprach der Anteil an Limonen dem Anteil an leichtflüchtigen Substanzen im Wiegetest, d. h. das Wasser dampft bis zum fünften Tag vollständig ab. Gleichzeitig mit dem Abdampfen des Wassers ging auch ein Teil des Limonens verloren, jedoch bildete sich durch die Abtrocknung des Wassers ein Film. Nach der Filmbildung blieb der Anteil an Limonen konstant.

6.1.4 Einflüsse auf das Retentionspotential der Hüllmaterialien

Ziel der Arbeit war die Evaluierung der CPF-Technologie hinsichtlich der Verkapselung leichtflüchtiger Substanzen. Um eine Verkapselung zu erreichen, wurden zahlreiche Hüllmaterialien ausgewählt und ihre Eignung durch ein entwickeltes Konzept getestet.

Die Ergebnisse, die in den Tests des Konzeptes gewonnen wurden, lassen jedoch auch einige Rückschlüsse über die Einflüsse der verschiedenen Hüllmaterialien auf die Retention der Kernmaterialien zu. Wie im Abschnitt 2.1.9 beschrieben, haben auf das Retentionspotential der Hüllmaterialien bzw. die Permeabilität des Films viele Faktoren Einfluss. Dazu gehören vorrangig:

- die physikalische und chemische Eigenschaften der Kapselmaterialien
- die physikalische und chemische Eigenschaften der Kernmaterialien

Im Folgenden werden die Einflüsse der Hüll- und Kernmaterialien auf die Retention der Modellkerne diskutiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Kapselmaterialien

Für die Permeabilität der Filme spielen die chemische Struktur und die funktionellen Gruppen der eingesetzten Additive eine Rolle. Die genaue chemische Struktur ist jedoch nicht von allen Additiven bekannt, so dass im Rahmen dieser Arbeit darüber nur hypothetische Aussagen getroffen werden können. Den Einfluss der chemischen Struktur und der funktionellen Gruppen wird in den Unterschieden im Retentionspotential der verschiedenen Akaziengummen deutlich. Die Akaziengummi-Lösung I und II sowie Fibregum wiesen gute Retentionseigenschaften auf, dagegen wiesen Instant Soluble Gum Acaciam 386I und Spray dried Gum Acacia 386A kein Retentionspotential für die Modellkerne auf. Ein Grund dafür ist, dass die Akaziengummen je nach Herkunft und Aufbereitung andere chemische Strukturen, Molekulargewichte und Verzweigungsgrade besitzen. Außerdem können die Akaziengummen, wie Fibregum, einen 5%igen Proteinanteil enthalten, der je nach botanischer Herkunft variiert.

Für die Retention ist ebenfalls die räumliche Anordnung der Polymere wichtig, denn lineare Polymere können sich dichter anordnen als kubische. Da – wie oben angeführt – nicht die genauen chemischen Strukturen bekannt sind, können nur aufgrund der Eigenschaften der Stoffklassen einige Ausführungen zu diesem Punkt gemacht werden.

Zu den linearen Polymeren gehören Cellulosen und Chitin. In dieser Arbeit ließen sich jedoch weder die getestete Hydroxypropylmethylcellulose noch Chitin zu einer homogenen Mischung formulieren.

Gummen und Stärken sind dagegen meist stark verzweigte Moleküle. Von besonderem Interesse sind Hochamylose-Stärken wie das eingesetzte Hylon VII. Hier könnten sich Substanzen in die Doppelhelix einlagern. In dieser Arbeit stellte sich das Hüllmaterial aber aufgrund seiner zu hohen Viskosität als ungeeignet heraus. Auch die anderen nativen Stärken waren nicht geeignet, um homogene Mischungen zu formulieren. Bei den modifizierten Stärken sind keine genauen Angaben über ihre Struktur bekannt.

Die Maltodextrine werden aus Stärken gewonnen und weisen geringere Polymerisationsgrade als Stärken auf. Maltodextrine mit niedrigem DE-Wert haben einen hohen Anteil an Polysacchariden und einen niedrigen Gehalt an niedermolekularen Zuckern, während Stoffe mit hohem DE-Wert hauptsächlich nur noch aus niedermolekularen Zuckern bestehen. Die Maltodextrine waren jedoch unabhängig von ihrem DE-Wert aufgrund der geringen Viskositätserhöhung ungeeignet für die Formulierungen ohne Wasser. Bei den Formulierungen mit Wasser wies eine National M2 Mischung im Aushärte- und Wiegetest ein gutes Retentionspotential für Ethanol auf. Dieses Maltodextrin hat einen hohen DE-Wert. Durch Tests weiterer Maltodextrine könnten die Einflüsse der Polymerisationsgrade bestimmt werden.

Der Glaszustand von Polymeren wird bei speziellen Verfahren wie der Extrusion genutzt. In wie weit die Glasübergangstemperatur der Hüllmaterialien sowie amorphe oder kristalline Strukturen bei der Verkapselungsgüte der CPF-Produkte Einfluss nehmen, ist noch zu klären.

Die Vernetzung der Polymere durch enzymatische oder chemische Verfahren kann ebenfalls zur Reduzierung der Permeabilität führen. Wie im vorherigen Abschnitt angeführt, ist dies mit keinem lebensmittelrechtlich zugelassenen Additiv möglich.

Physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kernmaterials

Einfluss auf den Rückhalt der Komponenten hat zum einem die Polarität der Modellkerne und die der Additivmischung. Zum anderen verflüchtigen sich die Kernmaterialien abhängig vom Siedepunkt und der Molekülgröße.

Einige physikalische und chemische Eigenschaften der Modellkerne sowie der Lösungsmittel und des Wassers sind in der Tabelle 39 dargestellt. Die Daten der Lösungsmittel sind angeführt, da sie als Bestandteil der Formulierung einen großen Einfluss auf das Kern-Kapsel-System haben.

Tabelle 39: Physikalische und chemische Eigenschaften von Wasser und den Modellsubstanzen

	Siedepunkt [°C]	Relative Mol- masse M_R	Polarität log K_{ow}
Wasser	100	18,02	
Ethanol	78	46,07	
Buttersäureethylester	121	116,16	1.771 ± 0.205
Limonen	176	136,24	4.579 ± 0.243
Propandiol	188	76,10	-1.341 ± 0.215
Neutralöl	k. A.	k. A.	9.327 ± 0.264

Im Folgenden werden die Einflüsse der Polarität, des Siedepunktes und der Molekülgröße auf die Retention – sortiert nach den Kernmaterialien – diskutiert.

Einfluss der Polarität

Einfluss auf die Retention der Komponenten können die Polarität der Additive, Lösungsmittel, Prozessgase und der Komponenten selbst haben. Die Retention der Komponenten ist umso besser, je ähnlicher die Polarität ist bzw. die Wechselwirkungskräfte zwischen den Bestandteilen der Kapselmatrix und denen des gelösten Modellkernes sind.

Der Einfluss der Polarität der Lösungsmittel auf die Retention der Aromen in der Matrix im Prozess wurde in Abschnitt 2.6 beschrieben. Die Polarität der Aromakomponenten und die Polarität der im Verfahren verwendeten Fluide – Lösungsmittel und Prozessgas CO_2 – hat einen großen Einfluss auf das Aromaprofil des Produktes. Durch das unpolare Prozessgas CO_2 werden im statischen Mischer der CPF-Anlage unpolare Modellkerne aus der Matrix gelöst, wenn eine Polaritätsdifferenz zum Lösungsmittel der Formulierung gegeben ist.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen Formulierungen mit Neutralöl. Somit ist die Polaritätsdifferenz zwischen Prozessgas und Lösungsmittel gering und die Aromakomponenten wurden nur nach ihrer Flüchtigkeit diskriminiert.

Auf das fertige Produkt kann die Polarität ebenfalls einen Einfluss haben, da die Komponenten bevorzugt in der Matrix zurückgehalten werden, die eine ähnliche Polarität aufweisen.

Näher kann auf diesen Punkt an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da nicht alle Strukturen und Polaritäten der Additive bekannt sind und dies auch nicht das Ziel der Arbeit war.

Einfluss des Siedepunktes und der Molekülgröße

Rückschlüsse auf die Retention der Modellkerne in Hinblick auf den Einfluss des Siedepunktes und der Molekülgröße können aufgrund der Wiegetest-Ergebnisse – insbesondere im Ver-

gleich mit gaschromatografischen Verfahren, Abschnitt 5.3.6 – gezogen werden. Bei dem Wiegetest wird der Anteil leichtflüchtiger Bestandteile bestimmt. Dieser Anteil setzt sich aus Wasser und der leichtflüchtigen Modellsubstanz zusammen. Die gaschromatografischen Verfahren (Perforatoranalyse und Headspace-Analyse) messen direkt den Aromen- bzw. Ethanolgehalt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass sich zuerst das Wasser aus der Matrix verflüchtigt und dann das Kernmaterial.

Eine Erklärung für die bevorzugte Retention der Aromakomponenten **Limonen** und **Buttersäureethylester** liegt in den erheblich höheren Siedepunkten und Molekülgrößen gegenüber Wasser. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, diffundiert bevorzugt das Wasser aus der Matrix. Die Ergebnisse der Wiegetests in Abschnitt 5.3 zeigen weiter, dass sich Buttersäureethylester, erwartungsgemäß aufgrund des niedrigeren Siedepunktes und der kleineren Molekülgröße häufig schneller verflüchtigte als Limonen.

Die Wiegetests mit Hi-Cap 100- und National M2-Formulierungen zeigten, dass Ethanol zurückgehalten wird und dass sich vor allem das Wasser aus der Matrix verflüchtigt, obwohl Ethanol einen niedrigeren Siedepunkt als Wasser aufweist. Eine Erklärung für den Rückhalt von **Ethanol** ist, dass bei den Formulierungen Ethanol und Wasser die Rolle des Lösungsmittels übernehmen. Darauf weisen auch die unterschiedlichen Viskositäten hin, die sich nach dem Einarbeiten der verschiedenen Modellkerne in die Additiv-Wasser-Formulierungen ausbilden. Wenn die Formulierungen auf die Uhrgläser aufgebracht werden, verflüchtigen sich das Wasser und das Ethanol. Aufgrund dessen kommt es schnell zu einer Filmbildung und zu einer Änderung der Struktur der Kapselmatrix. Durch die schnelle Filmbildung wird die Permeabilität von Ethanol aufgrund seiner größeren Moleküle gegenüber Wasser eingeschränkt. Es permetiert also bevorzugt das Wasser.

Bei den Tests zeigte sich weiter, dass die Modellkerne **Neutralöl** und **Propandiol** die Aushärtung der Formulierungen stören. Denn diese öligen Stoffe werden auch als Weichmacher oder Feuchtehaltmittel eingesetzt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Substanzen sich schneller verflüchtigen, wenn sie eine geringe Molekülgröße sowie einen niedrigen Siedepunkt aufweisen. Außerdem dienen die Modellkerne in den Formulierungen teilweise auch als Lösungsmittel. Dadurch werden die Viskosität, Aushärtung und Struktur der Kapselmatrices beeinflusst und somit auch die Permeabilität der Filme beeinflusst.

6.2 Bewertung des Auswahlkonzeptes für Additive

In der Bewertung des Auswahlkonzeptes für Additive werden die angewandten Methoden auf ihre Präzision, Effizienz und Durchführbarkeit betrachtet, gleichzeitig wird der Zeit- und Materialaufwand erörtert. Außerdem werden Schwächen der Methoden aufgezeigt und mögliche Verbesserungen vorgeschlagen. Abschließend wird die Qualität des Konzeptes beurteilt.

Zur besseren Verfolgung des Ablaufes ist die Entscheidungsmatrix aus dem Kapitel 5 (Abbildung 16: Selektionsprozess des Auswahlkonzeptes zur Charakterisierung von Additiven) rechts neben dem Text angeführt.

6.2.1 Formulierung der Verkapselungsmatrices

Für eine Matrixverkapselung muss sich das Hüllmaterial homogen mit dem Kernmaterial vereinen. Aus diesem Grund scheiden inhomogene Lösungen für eine Verkapselung mit der CPF-Technologie aus. Die Formulierung der Verkapselungsmatrices sowie die Einarbeitung der Kernmaterialien bzw. Modellsubstanzen erfolgt in einem einfachen Handversuch. Dabei werden die Komponenten mit dem Magnetrührer zu einer homogenen Lösung verarbeitet, die einen möglichst hohen Feststoffanteil enthält und zugleich aber pumpfähig für die CPF-Anlage ist.

Der Materialaufwand ist aufgrund des kleinen Versuchsmaßstabes gering. Der Zeitaufwand dagegen ist umfangreich, da die Hüllmaterialien oft einige Stunden zum Quellen benötigen. Er liegt zwischen einem halben bis einem Tag pro Additiv.

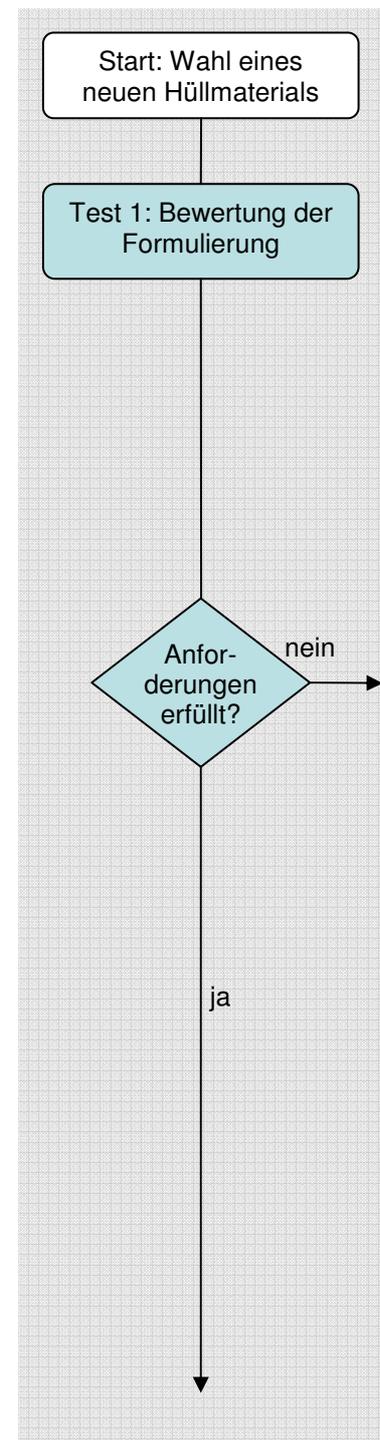
Bei der Formulierung der Verkapselungsmatrices wird subjektiv die Homogenität und Pumpfähigkeit ermittelt.

Die **subjektiv** bestimmte Homogenität der Mischungen wird in einer Turbiscan-Messung im nächsten Schritt des Konzeptes objektiv überprüft.

Die Einschätzung der Pumpfähigkeit der Mischungen ist ebenfalls ein subjektiv bestimmtes Merkmal. Aufgrund des Rühr- und Fließverhaltens bei der Herstellung der Mischungen werden aus Erfahrung Rückschlüsse auf deren Pumpfähigkeit gezogen.

Bei der Beurteilung der Pumpfähigkeit wird in dieser Arbeit aus ökonomischen Gründen auf Erfahrungswerte zurückgegriffen – der zeitliche und finanzielle Aufwand für die Analysen und Bewertungen hätten in keinem Verhältnis zu dem Nutzen des Konzeptes gestanden bzw. die praktische Umsetzung und Effektivität des Konzeptes wäre erheblich eingeschränkt worden.

Um die Pumpfähigkeit objektiv beurteilen zu können, müssten für die CPF-Technologie die Grenzen für die rheologischen Eigenschaften der Sprühlösungen bekannt sein. Dann könnten Messungen der Viskosität und des Fließverhaltens



mit dem Rheometer die bisherige subjektive Beurteilung der Pumpfähigkeit ersetzen.

Der Versuchsablauf wurde in dieser Arbeit in soweit standardisiert, dass definierte Gefäße und Rührer genutzt wurden. Der Vorteil des Einsatzes von Magnetrührern z. B. gegenüber eines Dispergiergerätes wie dem Turrax ist, dass mehrere Rührer parallel eingesetzt werden können und die Reinigung der Gefäße und Rührer wenig Zeit beansprucht. Mit dem Turrax könnten die Mischungen schneller homogenisiert werden, jedoch ist die Reinigung der Dispergierwerkzeuge sehr aufwendig und zeitintensiv.

Bei einem Upscale ist darauf zu achten, Rührer mit einer vergleichbaren Leistung einzusetzen, um den gleichen Energieeintrag wie in den Vorversuchen zu erreichen. Des Weiteren muss beim Mischvorgang der Lufteintrag auf ein Minimum beschränkt werden, um das von einigen Additiven ausgelöste Schäumen zu verhindern.

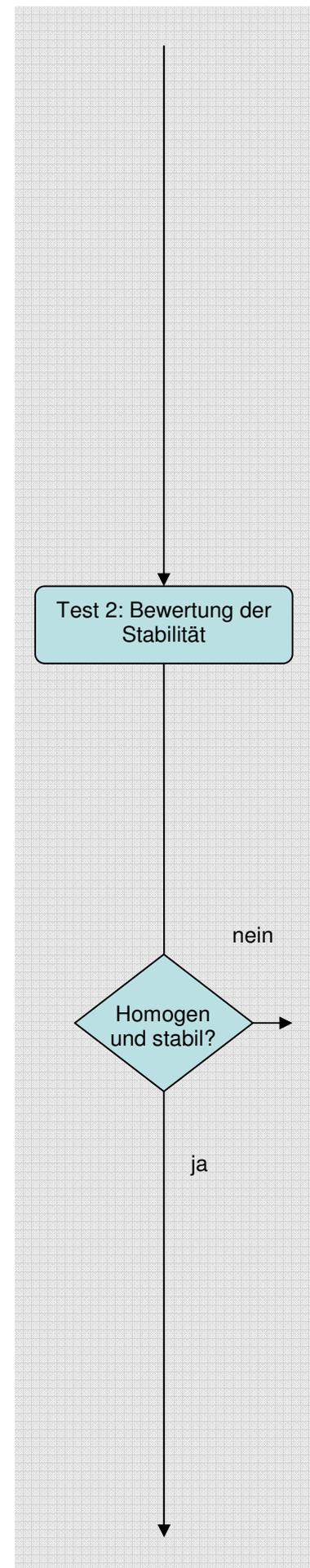
6.2.2 Stabilitätsbestimmung mit dem Turbiscan

Wie im vorherigen Abschnitt angeführt, muss sich das Hüllmaterial homogen mit den Modellsubstanzen vereinen, damit eine Matrixverkapselung entstehen kann. Außerdem sollten die Formulierungen für eine praktikable Anwendung in der Produktion mindestens eine Stunde – besser vier Stunden – stabil bleiben. Die Homogenität und Stabilität der Mischungen wurden in dieser Teststufe **objektiv** mit dem Turbiscan überprüft.

Die Messung mit dem Turbiscan ist schnell und unkompliziert. Von den hergestellten Formulierungen werden 20 ml ohne weitere Aufbereitung in die Probengläschen gefüllt und die Messung gestartet. Der Materialaufwand ist also sehr gering.

Bei der Messung werden Inhomogenitäten früher als mit dem Auge erkannt, dafür genügt oft eine Messdauer von einigen Minuten. Stabile Proben werden bis zu vier Stunden beobachtet. Durch die Messung mit dem Turbiscan erhält man in kurzer Zeit ein objektives sowie präzises und vergleichbares Ergebnis über die Stabilität der Mischung. Früher kam es – abhängig von den Prüferpersonen – bei der optischen Überprüfung der Homogenität zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies kann nun ausgeschlossen werden.

Zudem kann mit einer Turbiscanmessung objektiv bestätigt werden, ob der Quellvorgang der Formulierungen abgeschlossen ist. In diesem Fall kommt es zu keinen Veränderungen bei der Messung der Transmission bzw. Rückstrahlung der Probe.



6.2.3 Aushärte- und Wiegetest

Um das große Angebot an Additiven einzugrenzen, wurde ein weiterer Test entwickelt. Der Aushärte- und Wiegetest liefert ohne Aufbereitung der Probe zweckmäßig und einfach Ergebnisse über das mögliche Verkapselungspotential der homogen und stabil getesteten Mischungen. Dabei werden aus dem Gewichtsverlust bei der offenen Lagerung der Mischung Rückschlüsse auf das Verkapselungspotential der Additive gezogen.

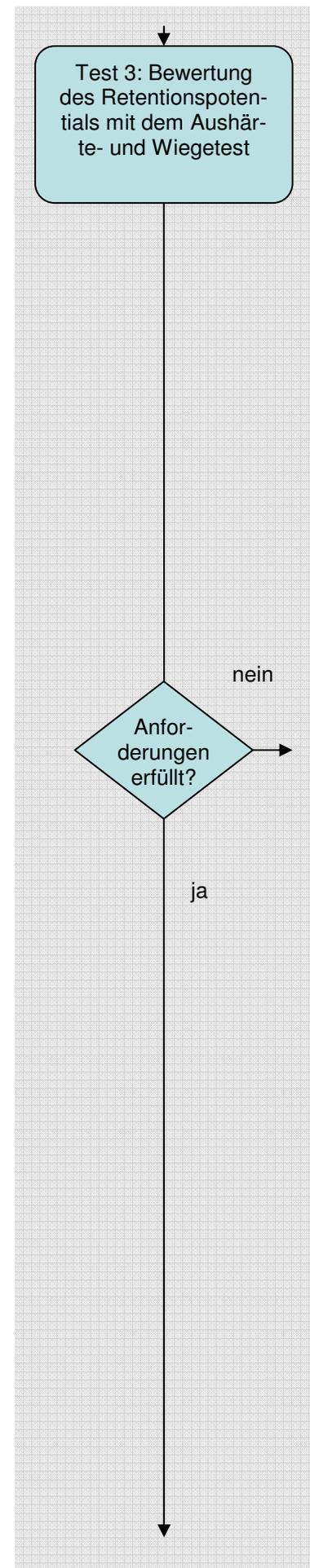
Mit Hilfe dieses Tests scheiden Mischungen ohne Retentionspotential schnell und effektiv aus dem Testsystem aus. Die Ergebnisse des Gewichtsverlustes werden mit dem Gehalt an flüchtigen Komponenten verglichen. Die flüchtigen Komponenten sind in diesem Fall das Wasser sowie die zugegebene Modellsubstanz. Wenn die Summe der flüchtigen Komponenten vollständig abdampft, hat die Mischung kein Retentionspotential für die getestete Modellsubstanz. Bleibt jedoch der Gewichtverlust kleiner als die Summe der flüchtigen Komponenten, lässt sich daraus schließen, dass die Modellsubstanz und/oder das Wasser zurückgehalten wurden.

Bei der Auswertung des Wiegetests kann es zu folgenden Ergebnissen kommen:

- Ein negatives Ergebnis erhält man, wenn keine der flüchtigen Komponenten zurückgehalten wird.
- Die positiven Ergebnisse zeigen die Retention des Modellkernes an. D. h. zunächst verflüchtigt sich – wie in Abschnitt 6.1.3 diskutiert – das Wasser, während die Modellsubstanz vollständig oder zum Teil in der Matrix bleibt.
- Bei falsch-positiven Ergebnissen wird statt des Modellkernes Wasser zurückgehalten.

Falsch-negative Ergebnisse treten nicht auf, da ein Gewichtsverlust nur durch Abdampfen von Flüssigkeit möglich ist; – wenn man einen Eingriff von außen ausschließt. Indem ausschließlich negative, positive sowie falsch-positiven Ergebnisse und keine falsch-negativen möglich sind, werden somit keine potentiellen Kapselmaterialien ausgeschlossen.

Die Ergebnisse dieses Tests wurden mit denen der Perforatoranalyse sowie der quantitativen HSGC-Analyse verglichen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.3.6 dargestellt. Im Vergleich zur Perforatoranalyse und quantitativen HSGC-Analyse werden, nachdem das Wasser aus der Probe abgedampft ist, geringfügig höhere Retentionen festgestellt. Ein Grund für die höheren Gehaltsbestimmungen beim Wiegetest ist, dass sich das Wasser nicht vollständig aus der Matrix verflüchtigt. Dennoch ist eine ausreichende Übereinstimmung der Proben gegeben und der Wiegetest ermöglicht somit eine



einfache und effektive Evaluierung des Retentionspotentials ohne aufwendige Analytik.

Jedoch bietet dieser Test nur Hinweise auf das mögliche Retentionspotential, nicht auf die Qualität des zurückgehaltenen Inhaltsstoffs; wie z. B. die Ausbildung von Fehlparomen durch Reaktion der Aromakomponenten mit Sauerstoff.

Mit ca. 100 g Mischung pro Versuchsreihe ist der Materialaufwand sehr gering. Der Zeitaufwand für die Ein- und Auswaage ist ebenfalls gering. Die Versuchsdauer beträgt jedoch bis zu fünf Wochen.

Die Aushärtung bzw. Filmbildung wurde dokumentiert, um eine Korrelation zwischen Filmbildung und Retentionspotential zu bestimmen. Dies war nur bedingt möglich, da zum einen eine Filmbildung nicht zwangsläufig zur Retention führt und zum anderen wurde die Aushärtung subjektiv bestimmt. Eine Alternative zur Bestimmung des Trocknungsverhaltens bietet ein objektives Messverfahren, das nach dem HORUS-Prinzip arbeitet [102]. Es misst die Änderung der Speckle-Intensität, die abhängig von der Bewegung der Partikel oder Tröpfchen in der Schicht ist. Aufgrund der Trocknungsprozesse bewegen sich diese immer langsamer bis sie zum Stillstand kommen. Für die Effektivität des Konzeptes spielt die Verfolgung der Aushärtung der Formulierung jedoch keine Rolle, so dass in der Zukunft auf diesen Test verzichtet werden könnte. Die Aussage über das Retentionspotential wird mit dem Wiegetest getroffen.

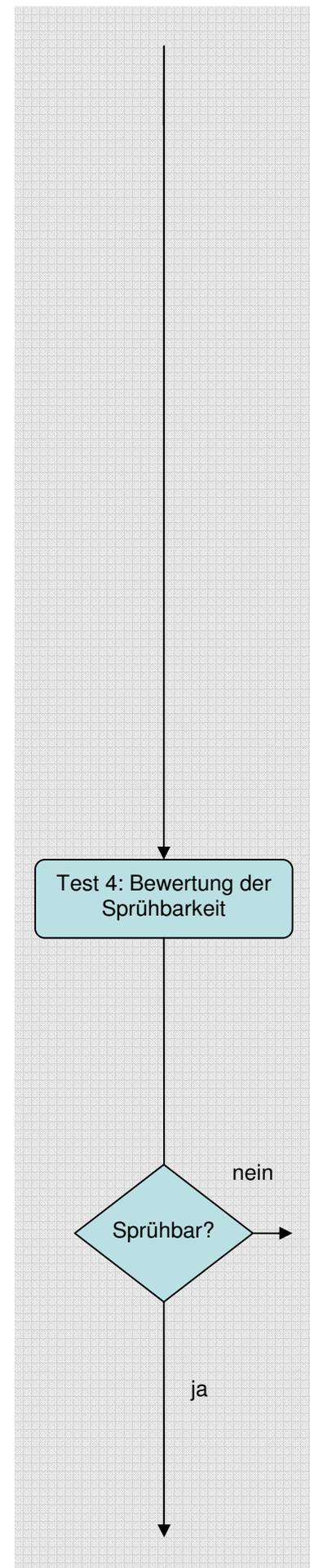
6.2.4 Sprühversuche mit dem CPF-Verfahren

Ziel der Sprühversuche ist es, mit den Formulierungen, die im Aushärte- und Wiegetest ein hohes Retentionspotential aufweisen, ein homogenes freifließendes Pulver zu produzieren.

Die Sprühversuche werden auf der Pilotanlage durchgeführt, damit ist der Materialaufwand in diesem Test um einiges höher als in den Vorversuchen. Für einen Versuch werden mindestens 500 g der Mischungen als Sprühlösung und mindestens 800 g vom Trägerstoff benötigt. Ein Sprühvorgang benötigt etwa eine halbe Stunde. Für die anschließende Reinigung sind im Durchschnitt drei Stunden anzusetzen.

Die Herstellung eines Pulvers in der Pilotanlage gibt Hinweise auf mögliche Probleme im späteren Produktionsprozess. Dazu gehören eine zu hohe Viskosität der Sprühlösung und die daraus folgende mangelnde Pumpfähigkeit. Außerdem werden die Unverträglichkeit von Sprühlösung und Trägermaterial aufgedeckt. Unerwünscht bei der Produktion ist auch eine Belagbildung an den Bauteilen der CPF-Apparatur - insbesondere Verkrustungen im Sprühturm.

Weiter kann mit dem Sprühversuch die Produktqualität der produzierten Pulver beurteilt werden. Unerwünschte Produkteigenschaften sind z. B. ein zu hoher Anteil an großen Ag-



glomeraten oder ein übermäßiger Austritt an Flüssigkeit im Belastungstest.

Mit dem fertigen Produkt ist es möglich, die Produkteigenschaften der Pulver und die Eignung der Additive als Hüllmaterial in den weiteren Tests ausführlich zu charakterisieren. Hier liegt der Fokus auf der Lagerstabilität der Pulver.

Eine Schwäche der Sprühversuche ist der erheblich höhere Materialaufwand gegenüber den anderen Tests, jedoch wird durch den vorangegangenen Selektionsprozess die Auswahl an zu testenden Hüllmaterialien eingeschränkt. Der Hauptnutzen der Sprühversuche liegt darin, dass sie erstmals Auskunft über die Anforderungen bei der Herstellung der Endprodukte sowie über die Produktqualität geben.

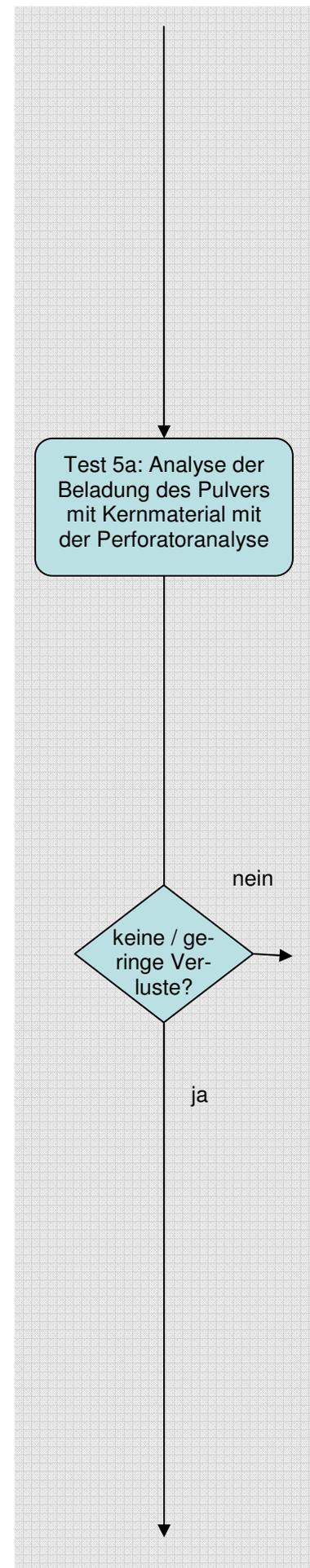
6.2.5 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der Perforatoranalyse

Mit Hilfe der Perforatoranalyse lassen sich die Konzentrationen der Aromen in der Sprühlösung sowie in dem Pulver präzise quantifizieren. Mit dieser Methode können Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester, Limonen, 2-Ethylphenol und Caprinsäureethylester nachgewiesen werden.

Die Probenaufbereitung ist sehr arbeitsaufwendig und zeitintensiv. Durch die vielen Arbeitsschritte ergeben sich viele Fehlerquellen sowie ein hoher Lösungsmittelbedarf. Für die Dreifachbestimmung einer Probe benötigt man etwa einen Liter Diethylether. Bei Proben mit Neutralöl als Trägermittel für das Modellaroma werden durch die zur Abtrennung des Öles vor der GC-Analyse für die erforderliche GPC zusätzlich noch etwa 600 ml Dichlormethan benötigt.

Des weiteren kann die Perforation durch einige Additive und Trägerstoffe erheblich gestört werden, d. h. die Stoffe gelieren oder schäumen im Perforator und eine Extraktion ist nicht mehr möglich. Außerdem ist es möglich, dass aufgrund von emulgierenden Eigenschaften der Trägerstoffe keine eindeutige Phasengrenze entsteht, dies führt zu Problemen bei der Trennung der Phasen. Durch die Zugabe von Salz kann diesem Effekt entgegengewirkt werden. Die Methode ist trotz der aufgeführten Nachteile bei sorgfältiger Durchführung gut reproduzierbar und sehr präzise.

Mit der Perforatoranalyse können Aromakonzentrationen auf pulverförmigen Produkten absolut bestimmt werden und somit die Verluste im Prozess oder bei Stressversuchen quantifiziert werden. Durch den hohen Zeitaufwand stellt diese Analytik den zeitlichen Engpass des Konzeptes dar. Für eine einzelne Person ist es nicht möglich, mehr als 8 – 9 Produkte pro Woche zu untersuchen.



6.2.6 Bestimmung des Aromagehaltes der Pulver mit der HSGC-Analyse

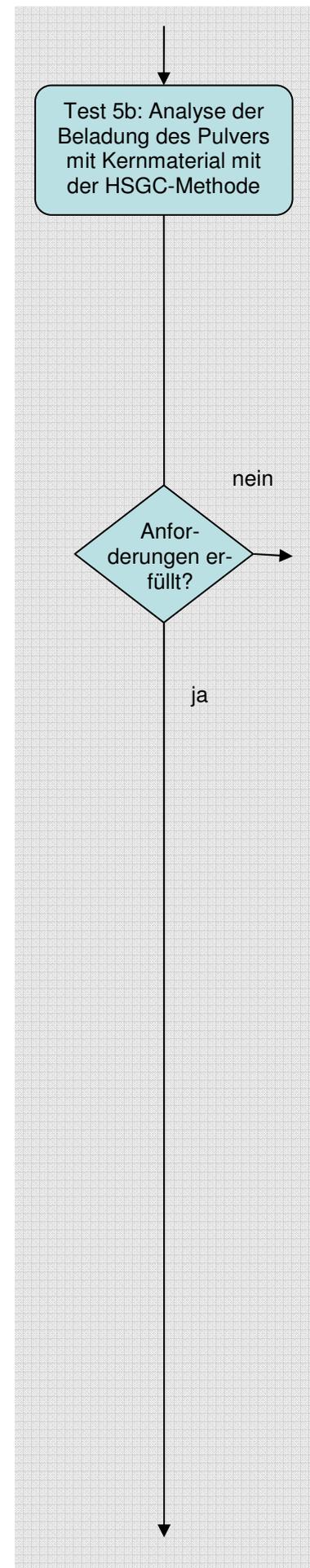
In dieser Arbeit wurde die quantitative Headspace-Analyse entwickelt, um den Alkohol- und Aromengehalt von CPF-Produkten zu quantifizieren. Sie ist die Weiterentwicklung der qualitativen HSGC-Analyse. Der Vorteil der quantitativen HSGC-Methode gegenüber der qualitativen besteht in dem Einsatz eines internen Standards, so dass mit der HSGC nicht nur eine Bestimmung der Aromakomponenten möglich ist, sondern auch die Quantifizierung der Komponenten.

Im Gegensatz zu der Perforatoranalyse, mit der ebenfalls die Quantifizierung der Aromakomponenten möglich ist, ist der Bedarf an Material und Zeit für die quantitative HSGC-Methode erheblich geringer. Es ist keine Probenaufbereitung nötig und es werden keine gefährlichen Lösungsmittel eingesetzt. Als Lösungsmittel dienen 3 ml bidestilliertes Wasser pro Probe statt des hochentzündlichen Diethylethers und des gesundheitsschädlichen Dichlormethans. Mit 25 Produktanalysen pro Woche und Prüfperson ist ein gut dreimal höherer Probendurchsatz als bei der Perforatoranalyse möglich. Durch weitere Methodenoptimierung kann der Probendurchsatz weiter erhöht werden.

Mit der quantitativen HSGC-Analyse können jedoch nur die fünf flüchtigsten Komponenten des Modellaromas – Isoamylalkohol, Buttersäureethylester, 2-Heptanon, Capronsäureethylester und Limonen – nachgewiesen werden. Dies wird jedoch als ausreichend angesehen, da sie aufgrund ihrer Volatilität bei Stresstests als erste verloren gehen.

Wie im Abschnitt 5.6.1 beschrieben, wurden beim Vergleich der quantitativen HSGC-Methode mit der Perforatoranalyse sehr gute Übereinstimmungen bei der quantitativen Analyse von Isoamylalkohol und Limonen festgestellt. Außerdem kann – wie in Abschnitt 5.6.2 vorgestellt – mit der quantitativen HSGC-Analyse im Gegensatz zur Perforatoranalyse auch Ethanol bestimmt werden.

Verfahrenskenngrößen wie Linearität und Bereichsgrenzen der Methode wurden bestimmt. Somit ist die Methode zur Quantifizierung von Verlusten der Modellkerne anwendbar. Eine vollständige Validierung der Methode ist in einem weiterführenden Projekt geplant. In diesem Projekt muss die Selektivität der Methode bestimmt werden indem eine systematische Variation für reale Messwerte vorgenommen wird, d. h. niedrigere Konzentration der leichtflüchtigen Komponenten und höhere für die schwerflüchtigen Komponenten. Weiter können aufgrund der Pulvermatrix bei der HSGC-Analyse Probleme entstehen, wenn die Stoffe das Gleichgewicht in der Gasphase beeinflussen. Somit müssen die Einflüsse verschiedener Matrices auf das Gleichgewicht in der Gasphase getestet werden.



Zurzeit sind 25 Produktanalysen pro Woche möglich, jedoch könnte der Probendurchsatz durch eine Optimierung der Methode auf etwa 50 Produktanalysen pro Woche erhöht werden. Zum einen kann das Temperaturprogramm gekürzt werden. Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Methode wird die Säule zur Reinigung bei jeder Probe auf 250 °C erhitzt. Dieser Schritt kann für reine Proben wegfallen und durch ein Ausheizen der Säule nach jeder Messreihe ersetzt werden. Zum anderen muss eine Verkürzung der Agitationszeit geprüft werden.

Um die Perforatoranalyse zu ersetzen, muss in einer weiterführenden Arbeit die quantitative HSGC-Analyse validiert und optimiert werden. Somit stellt die Perforatoranalyse zurzeit die Referenzmethode dar. Für Vergleiche innerhalb einer Produktreihe wie z. B. bei Stressversuchen ist die quantitative HSGC-Methode jedoch einsatzfähig.

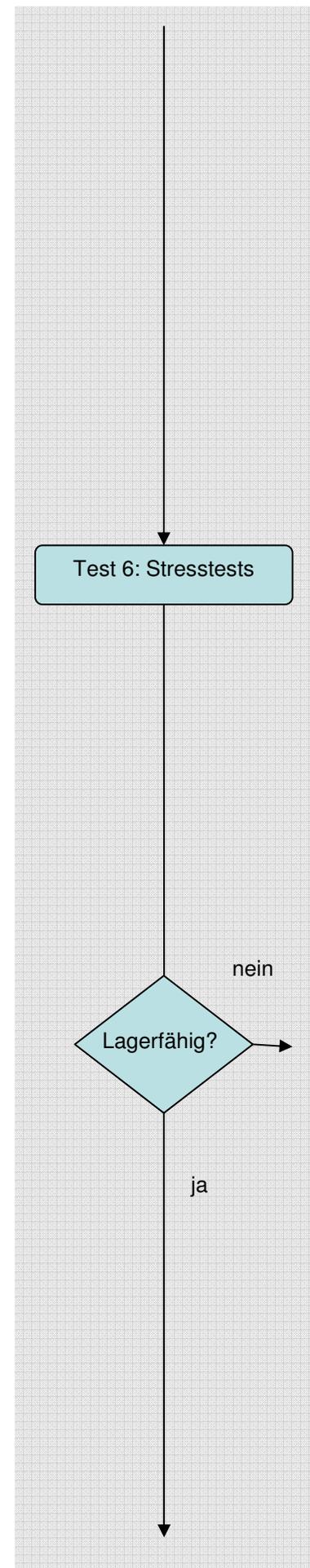
6.2.7 Stressen der CPF-Mikrokapseln

In Stressversuchen wird die Lagerstabilität simuliert. In der Stresstufe I wird ein erster Eindruck über die Stabilität gewonnen, in dem die Proben bei 50 °C drei Stunden offen gelagert werden. Der Einfluss von Licht wird in der zweiten Stufe beobachtet und in der Stufe III das Lagerverhalten bei verschiedenen Temperaturen über Zeiträume von bis zu zwölf Wochen. Aus diesen Ergebnissen lassen sich dann Rückschlüsse auf die Güte der Verkapselung ziehen. Insbesondere können Aussagen über den Schutz der Modellkerne vor Sauerstoff und Licht getroffen werden.

Mit der Perforatoranalyse oder der HSGC-Methode können die Verluste der flüchtigen Komponenten quantifiziert werden. Der Zeit- und Materialaufwand für die Versuche der Stufe I ist mit drei Stunden und etwa 50 g Probe sehr gering. Für die beiden anderen Stufen ist der Zeit- und Materialaufwand etwas höher. Der Aufwand für die Analytik gestaltet sich wie unter 6.2.5 und 6.2.6 beschrieben.

Durch die Stresstests können schnell ohne aufwendige Verkostung Hinweise auf die Lagerstabilität gewonnen werden. Hüllmaterialien, die in der Stresstufe I keine Aromen zurückhalten können, scheiden aus. Wird jedoch eine Retention festgestellt, ist der nächste Schritt auf dem Weg zu einem fertigen Produkt die Durchführung einer Verkostung mit einem geeigneten Aroma. Eine sensorische Verkostung ist erforderlich, weil mit den Stresstests nur die Verluste der Komponenten quantifiziert werden. Die Tests geben keine Aussage über die Qualität der Produkte, da z. B. durch Oxidation hervorgerufene Fehlgerüche nicht festgestellt werden.

Ein weiterer Nachteil ist, dass durch die erhöhten Temperaturen in den Tests bei wasserhaltigen Formulierungen eine Filmbildung beschleunigt wird, somit wird das Ergebnis ver-



fälscht. Ein Indiz dafür liefert der Stresstest Stufe III, siehe Abschnitt 5.5.2. Hier wurden nach einer Lagerzeit von vier Wochen bei 40 °C mehr Komponenten des Modellaromas wiedergefunden als bei 20 °C. Eine Erklärung für dieses Ergebnis wäre, dass sich der Film schneller ausbildet als bei 20 °C. Bei den Verkostungen bei denen die Pulver, den gleichen Stresstests unterzogen wurden, konnte dieses Phänomen jedoch nicht beobachtet werden.

6.2.8 Sensorische Prüfung der CPF-Mikrokapseln

Durchläuft ein Additiv alle Tests des Konzeptes positiv, werden CPF-Mikrokapseln mit Realaromen hergestellt. Mit diesen Produkten werden Verkostungen durchgeführt.

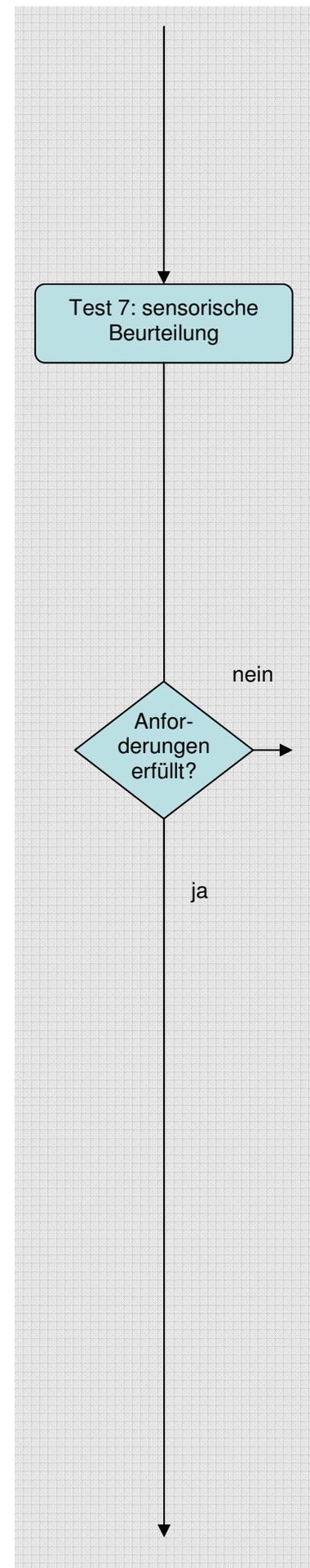
Durch die sensorische Beurteilung der Produkte kann die Qualität der Aromen umfassend bestimmt werden. Außerdem können Fehleraromen, die durch Oxidation entstehen, einfach ermittelt werden.

Der Nachteil bei Verkostungen liegt in der Subjektivität der Probanden. Die Präzision bzw. Aussagekraft von Verkostungen ist stark abhängig von der Probandenanzahl und dem Schulungsstand des Panels. Aus diesem Grund sind für statistisch verwertbare Ergebnisse eine hohe Probandenzahl oder ein geschultes Panel nötig. Daraus resultiert ein hoher Zeit- und Arbeitsaufwand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Verkostungen mit Orangenöl-Pulvern durchgeführt. Die Qualität des CPF-Produktes wurde mit zwei verschiedenen Sensorikpanels getestet. Als Vergleichsprodukt dienten Orangenöl-Pulver, die mit der Wirbelschicht-Agglomeration hergestellt wurden. Die Verkostungen wurden zum einen von einem geschulten Verkostungspanel der Firma Raps in Kulmbach (6 – 12 Personen) und zum anderen an der TU-München im Rahmen der Sensorik-Vorlesung mit ungeschulten Probanden (45 Studenten) vollzogen.

Das geschulte Panel verglich zwei Produkte der Wirbelschicht-Agglomeration mit einem Produkt der CPF-Technologie. In Licht- und Lagertests wurde die Stabilität der Pulver gegenüber Licht, Sauerstoff und Temperatur überprüft. Die Ergebnisse der Verkostungen zeigen, dass mit der CPF-Technologie eine Verkapselung erreicht wurde, die vergleichbar ist mit der der Wirbelschicht. Jedoch konnte der Frischegeschmack der CPF-Produkte nicht während der Lagerung erhalten werden. Außerdem waren aufgrund der hohen Abweichungen der Verkostungsergebnisse oft eindeutige Aussagen nicht möglich. Nach acht Wochen Lagerung waren die Produkte beider Technologien aufgrund des ausgeprägten ‚Altgeschmacks‘ (Fehleraromen durch Oxidation) ungenießbar.

Das Sensorikpanel aus ungeschulten Probanden führte Tests mit einem Wirbelschicht-Produkt sowie einem verkapselten

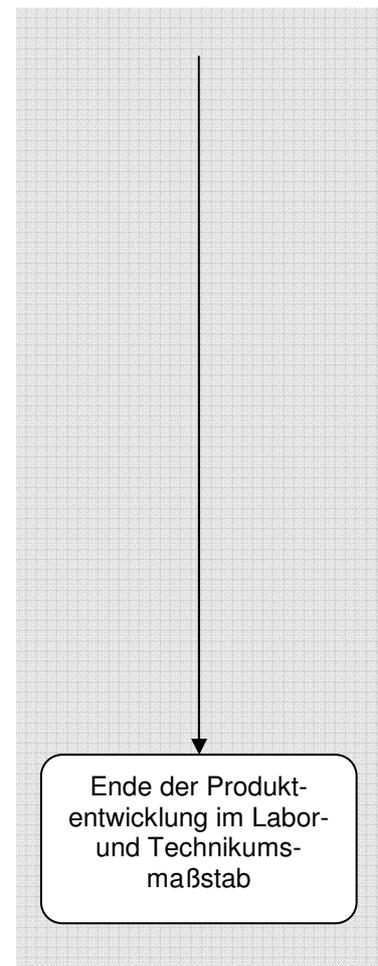


und einem unverkapselten CPF-Produkt durch. Zudem wurden die Pulver drei Tage bei 40 °C gestresst. Bei den Ergebnissen gab es zum Teil sehr hohe Abweichungen, so dass durch die breiten Konfidenzintervalle keine signifikanten Unterschiede zwischen den Produkten festgestellt werden konnten. Das Ergebnis könnte durch ein größeres Panel oder besser geschulte Probanden eindeutiger ausfallen. Dennoch konnten mit diesem Panel folgende zwei Punkte festgestellt werden.

1. Eine signifikante Verbesserung der Lagerfähigkeit der verkapselten CPF-Produkte konnte bestätigt werden.
2. Es wurde mit der CPF-Technologie eine Verkapselung erreicht, die vergleichbar ist mit der der Wirbelschicht.

Der Zeit-, Material- und Arbeitskraftaufwand für die Verkostungen ist im Vergleich zu den anderen Tests des Konzeptes am größten. Jedoch sind diese Tests unabdingbar, um die Qualität der Endprodukte und damit die Akzeptanz beim Verbraucher festzustellen.

Die Ergebnisse beider Verkostungen hätten durch größere Panels oder besser geschulte Probanden eindeutiger ausfallen können. Dennoch stellten beide Panels fest, dass mit der CPF-Technologie eine Qualität der Verkapselung erreicht werden kann, die vergleichbar mit der des Wirbelschicht-Verfahrens ist.



6.2.9 Beurteilung der Qualität des Auswahlkonzeptes

Das Konzept ermöglicht neue Hüllmaterialien auf ihre Eignung für die Mikroverkapselung zu testen. Gegenüber Tests von Fertigprodukten bietet das Konzept eine effektive und kostengünstige Variante unterschiedliche Hüll- und Kernmaterialien zu testen. Denn durch das Testsystem werden in jeder Stufe geeignete Hüllmaterialien selektiert und ungeeignete aussortiert.

In dem ersten Test werden Formulierungen aus Hüllmaterial, Lösungsmittel und Kernmaterial auf ihre Homogenität und Pumpfähigkeit in der CPF-Anlage geprüft. Die Beurteilung erfolgt subjektiv, da wie in Abschnitt erläutert, eine objektive Beurteilung zu diesem Zeitpunkt nicht zweckmäßig ist.

In der nächsten Stufe wird einfach und schnell die **Homogenität** und **Stabilität** mit dem Turbiscan objektiv bestimmt. So können die Ergebnisse eindeutig dokumentiert und verglichen werden.

Durch den **Einsatz von Modellkernen** werden die Eigenschaften für verschiedene Inhaltsstoffklassen simuliert. Mit einzelnen Modellsubstanzen ist im Gegensatz zu den komplexen Inhaltsstoffen eine einfache Quantifizierung von Verlusten während des Prozesses und bei der Lagerung möglich. Das Modellaroma ist geeignet, um einen Eindruck über das Aromaprofil zu erhalten, das durch das Additiv zurückgehalten wird. Mit den Einzelkomponenten wird dagegen konkret das Retentionspotential der Additive für diese Modellsubstanz getestet. Für die Modellkerne Ethanol, Buttersäureethylester und Limonen werden bei den Wiegetests gute Ergebnisse erzielt. Bei den Kernmaterialien Neutralöl und Propandiol ist festzustellen, dass für ölige Stoffe alternative Testmethoden eingeführt werden müssen. Im Rahmen der Aushärte- und Wiegetests zeigten Neutralöl und Propandiol keine Aushärtung. Weiter wurden beide

Kernmaterialien im Rahmen der Wiegetests aufgrund ihrer Siedepunkte als nicht flüchtig eingestuft. Propandiol verflüchtigte sich jedoch dennoch innerhalb der ersten Woche (s. 5.3) und es wurde mit keinem Hüllmaterial eine Retention bei der Lagerung erreicht. Zudem lässt sich Neutralöl schlecht in die Formulierungen einarbeiten. Um Komponenten wie Neutralöl besser einarbeiten zu können, empfiehlt es sich Emulgatoren einzusetzen.

Mit dem **Aushärte- und Wiegetest** in der dritten Teststufe wird das Retentionspotential für die Modellsbstanzten bestimmt. Dieser Test ermöglicht die größte Zeit- und Materialersparnis, da er vor der Produktion der Pulver Aufschluss über die Verkapselungseigenschaften der Formulierung gibt. So kann vor dem Sprühprozess eine Liste mit potentiellen Additiven für die Verkapselung der verschiedenen Modellsbstanzten erstellt werden.

In dem vierten Test liefern die **Sprühversuche** erste Erkenntnisse über das Endprodukt.

Der Gehalt an Modellkernen auf den Pulvern wird in der fünften Teststufe mit der **Perforatoranalyse** oder der quantitativen **HSGC-Analyse** bestimmt. Mit der in dieser Arbeit entwickelten HSGC-Methode wird eine weitere Zeit- und Materialersparnis erzielt. Gegenüber der Perforatoranalyse konnte die Probenanzahl pro Woche verdreifacht werden. Außerdem entfällt die Anwendung von den Lösungsmitteln Diethylether und Dichlormethan. Zugleich ist es nun möglich Ethanol zu bestimmen.

In der sechsten Stufe geben **Stresstests** Aufschluss über die Lagerfähigkeit der Produkte. Durch die drei verschiedenen Tests scheiden wieder ungeeignete Pulver frühzeitig aus, sofern sie keine Verkapselung der Modellkerne bieten.

Der letzte Test ist die **sensorische Prüfung**. Sie ist unerlässlich, um die Qualität der Endprodukte und damit die Akzeptanz beim Verbraucher festzustellen. Es ist die aufwendigste sowie zeit- und materialintensivste Prüfung. Durch die Selektion in den Teststufen eins bis sechs werden jedoch nur die Formulierungen aus Hüll- und Kernmaterial getestet, die zu einer Verkapselung führen.

Fazit

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Konzept sehr gut geeignet ist, um die große Auswahl an Additiven effektiv einzuschränken. Zudem wird durch den Selektionsprozess mit den Tests auf Homogenität und Stabilität sowie dem Aushärte- und Wiegetest vor der Herstellung von Versuchsprodukten erheblich Zeit und Material eingespart. Weitere Zeit- und Materialersparnis wird durch den Einsatz von Modellkernen und einer vereinfachten Analytik erreicht. Aufwendige sensorische Prüfungen werden nur bei erfolgversprechenden Hüllmaterialien durchgeführt.

Weiterhin ist das Konzept nicht nur für die CPF-Technologie geeignet, sondern kann durch geeignete Modifizierung auch auf andere Verfahren wie die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht-Agglomeration angewendet werden. Der Einsatz anderer Modellkernen muss in weiteren Projekten untersucht werden.

6.3 Eignung der CPF-Technologie als Mikroverkapselungstechnik

Aufgrund der Verkostungsergebnisse kann festgestellt werden, dass die Verkapselung mit der CPF-Technologie durchführbar ist. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse in Hinblick auf die Möglichkeiten und Grenzen der CPF-Technologie diskutiert. Außerdem wird die CPF-Technologie mit anderen Mikroverkapselungstechniken verglichen. Am Schluss wird geschildert, welche weiteren Ansätze mit der CPF-Technologie verfolgt werden können und welche Alternativen sich für die Mikroverkapselung von leichtflüchtigen Stoffen anbieten.

6.3.1 Möglichkeiten und Grenzen der CPF-Technologie

In diesem Abschnitt werden die Möglichkeiten und Grenzen des CPF-Verfahrens unter verschiedenen Gesichtspunkten erörtert, z. B. unter Betrachtung der Anforderungen an die Kernmaterialien oder Prozessbedingungen.

Morphologie der Mikro kapseln

Mit der CPF-Technologie werden keine der in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Formen der Mikro kapseln hergestellt, sondern es entsteht eine Matrixverkapselung, die auf Trägerpartikel aufgebracht wird. In der Abbildung 43 ist ein Modell eines mit der CPF-Technologie hergestellten Matrixpartikels dargestellt. Auf einem Träger bzw. Partikel (grau) befindet sich die Matrix aus Kern- und Hüllmaterial (orange und gelb).

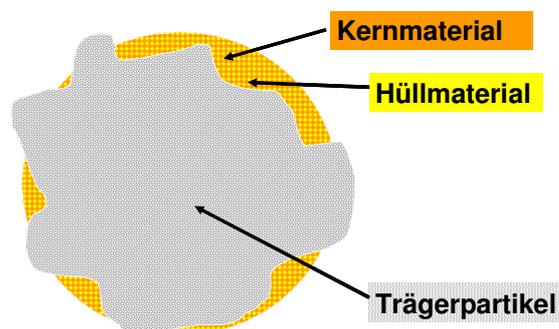


Abbildung 43: Modell eines Matrixpartikels, das mit der CPF-Technologie hergestellt wird

Die Größe der Mikro kapseln wird durch den Träger bestimmt und kann zwischen 200 und 2000 μm betragen.

Der Trägerstoff dient im CPF-Verfahren als technologischer Hilfsstoff zur Sicherstellung von Streu- und Rieselfähigkeit. Für die jeweilige Anwendung kann die Partikelgröße individuell gewählt werden. Außerdem ist durch einen geeigneten Träger eine gezielte Produktion von Komposita mit funktionalen Eigenschaften oder von pulverförmigen Komplettrezepturen möglich.

Einsetzbare Kernmaterialien

Die Kernmaterialien können weitgehend frei gewählt werden. Es können hydrophile und lipophile Materialien sowie flüssige als auch feste Stoffe verkapselt werden.

Bei den festen Materialien ist zu beachten, dass die Feststoffe sich homogen im Hüllmaterial dispergieren lassen. Außerdem müssen die festen Kernmaterialien erheblich kleiner sein als die verwendeten Träger. Zusätzlich wird die Größe der Feststoffe durch die Düsenform und -größe begrenzt.

Anforderung an das Hüllmaterial

Das Hüllmaterial muss folgende Anforderungen erfüllen:

1. Das Hüllmaterial muss mit dem Kernmaterial eine homogene und stabile Emulsion bilden. Zum einen muss sich das Hüllmaterial mit den Modellsubstanzen vereinen, damit eine Matrixverkapselung entsteht. Zum anderen sollte die Mischung für eine praktikable Anwendung in der Produktion mindestens eine Stunde stabil bleiben.
2. Mit dem Hüllmaterial sollte in der Formulierung mit Wasser ein möglichst hoher Feststoffgehalt erreicht werden. Ein hoher Feststoffgehalt wird angestrebt, um die abzutrocknende Menge an Wasser gering zu halten.
3. Die Formulierung muss aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften pumpfähig für den Sprühprozess sein. Die Viskosität der Lösung wird durch das Rühr- und Fließverhalten bei der Herstellung der Mischungen subjektiv beurteilt. Aus Erfahrungswerten wird daraus die Pumpfähigkeit der Lösung für das CPF-Verfahren abgeschätzt.
4. Das Hüllmaterial muss lebensmittelrechtlich zugelassen und vorrangig kennzeichnungsfrei sein.
5. Von Bedeutung sind außerdem die sensorischen und ästhetischen Eigenschaften. Die Hüllmaterialien dürfen keine negativen Auswirkungen auf Geschmack und Aussehen des Produktes haben.

In der Praxis stellte sich heraus, dass für die Formulierung von pumpfähigen Aroma/Additiv-Lösungen im Durchschnitt ein Anteil von ca. 40 % Lösungsmittel erforderlich ist.

Die Auswahl an Hüllmaterialien wird nur durch die oben genannten Parameter eingeschränkt. Zum Einsatz eignen sich Additive, die auch in herkömmlichen Sprühverfahren wie der Wirbelschicht eingesetzt werden; z. B. Akaziengummi, modifizierte Stärken und lipophile Stoffe.

Bei Weiterverarbeitung muss die Kompatibilität der Mikrokapseln mit dem Lebensmittel bzw. Endprodukt gegeben sein. Außerdem ist der Einfluss des Hüllmaterials auf den Nährwert des Lebensmittels zu beachten.

Prozessbedingungen

Die CPF-Technologie wurde konzipiert, um Flüssigkeiten zu freifließenden Pulvern zu verarbeiten, da Pulver in der Produktion meist leichter zu verarbeiten sind als Flüssigkeiten. Für die Pulverisierung leichtflüchtiger Aromen wurde im Vorfeld dieser Arbeit eine Optimierung der CPF-Technologie durchgeführt. Die Optimierung erfolgte hinsichtlich Verfahrensparameter wie Sprühtemperatur, Sprühdruk und Produktdurchsatz. Die ermittelten Parameter für das Versprühen von Aromen sind im Abschnitt 4.4.1 aufgelistet.

Die Prozessbedingungen der CPF-Technologie sind sehr schonend für die Aromen, so dass während des Prozesses keine bis geringe Verluste entstehen. Die maximale Prozesstemperatur

beträgt im statischen Mischer 35 °C und die Produktion findet unter Ausschluss von Sauerstoff statt.

Die moderaten Prozessbedingungen ermöglichen ein schonendes Versprühen der Aromen, jedoch gibt es zwei kritische Punkte bei der Mikroverkapselung von leichtflüchtigen Substanzen:

- Zum einem können, bedingt durch die Verwendung von CO₂ als Prozessgas, teilweise unpolare Aromen (wie z.B. Limonen) ausgetrieben. Dieser Punkt ist im Abschnitt 2.6.1 erläutert.
- Zum anderen enthalten die Sprühlösungen Wasser. Nach dem Prozess verdampft das Wasser aus dem fertigen Produkt (s. 6.1.3), dadurch wird dem Pulver ebenfalls Aroma entzogen. Für eine vollständige Filmbildung bzw. Trocknung im Prozess müsste nach dem Sprühen ein weiterer Verfahrensschritt folgen. Die Trocknung ist notwendig, um ein gleichbleibendes Produkt zu erhalten. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet.

Produktqualität

In den durchgeführten Verkostungen der in dieser Arbeit hergestellten Produkte (Abschnitt 5.7), stellte sich heraus, dass mit der CPF-Technologie bis zu diesem Zeitpunkt eine Produktqualität erreicht wird, die mindestens vergleichbar mit der der Wirbelschicht-Produkte ist.

Direkt nach dem Prozess weisen die CPF-Produkte in der Verkostung ein frischeres Geschmacksprofil auf als die Wirbelschicht-Produkte. Auch gegenüber Sprühtrocknungsprodukten wurde dieser Vorteil in einem Projekt beobachtet [88]. Grund dafür sind die schonenden Prozesstemperaturen. Das sensorisch frischere Geschmacksprofil kann jedoch nicht über die Lagerdauer erhalten werden. Genau wie die Wirbelschichtprodukte altern die CPF-Pulver durch Luftoxidation bei der Lagerung und verlieren ihre Frische. Durch die Oxidation treten Fehleraromen auf.

Maximale Beladung

Mit der CPF-Technologie können pulverförmige Trägerstoffe mit Flüssigkeitsgehalten von bis zu 80 % beladen werden.

Bei der Mikroverkapselung besteht die Flüssigkeit bzw. Sprühlösung neben dem Kernmaterial aus dem Hüllmaterial und dem Lösungsmittel. Die typische Rezeptur der Sprühlösung besteht aus 20 % Aroma, 35 % Hüllmaterial und 45 % Wasser. Dies verringert die Beladung des Pulvers mit Aroma erheblich.

Daneben ist bei wasserhaltigen Sprühlösungen die Auswahl an lebensmittelrechtlich zugelassenen und wasserunlöslichen Trägern gering. Bei diesen Trägern wird maximal eine Beladung mit Flüssigkeit von 30 – 40 % erreicht. Diese Einschränkung verringert die tatsächliche Beladung ebenfalls.

In Versuchen (s. Abschnitt 6.1.3) hat sich außerdem gezeigt, dass auf dem frisch produzierten Pulver während der Lagerung an der Luft das Wasser aus der aufgetragenen Formulierung je nach Aromakomponente zwischen 0 und 99 % abdampft. Im Durchschnitt gehen 60 % des Modellaromas verloren. Dadurch sinkt der relative Anteil an Aroma auf dem Pulver erneut.

In der Abbildung 44 ist eine Modellrechnung für die Beladung des CPF-Pulvers mit Aroma dargestellt.

- Anteil Trägerstoff: 70 %
- Anteil Sprühlösung: 30 %
- Rezeptur der Sprühlösung: 20 % Aroma / 40 % Hüllmaterial / 40 % Wasser
- ⇒ daraus folgt eine maximal mögliche Beladung des Produktes mit 6 % Aroma
- nach dem Sprühprozess dampft das Wasser aus der Formulierung ab
- ⇒ daraus folgt ein rechnerisch möglicher Aromenanteil von 6,8 %
- die Aromen-Verluste bei dem Sprühprozess und vor allem durch die Trocknung betragen durchschnittlich 60 %
- ⇒ **daraus folgt eine maximale Beladung von 2,7 %**

Abbildung 44: Modellrechnung für die Beladung des CPF-Pulvers mit Aroma

Die angeführte Modellrechnung ergibt, dass mit der CPF-Technologie in der Praxis eine Beladung von etwa 2,7 % erreicht wird.

Die wichtigsten Nachteile der CPF-Technologie sind – in Bezug auf die Beladung – der hohe Trägerstoffanteil von 70 % sowie die Aromaverluste durch die Trocknung.

Mögliche Freisetzungsmechanismen

Durch die große Bandbreite der einsetzbaren Hüllmaterialien ist es möglich, unterschiedliche Freisetzungen zu kreieren, z. B. thermische, zeitliche, mechanische oder digestive.

Jedoch muss bei der Wahl des Freisetzungsmechanismus die Verträglichkeit der Matrix mit dem Träger gewährleistet sein. Es ist z. B. nicht möglich, ein wasserlösliches Pulver herzustellen, wenn die Formulierung Wasser enthält. Bei einer Formulierung, die 40 % Wasser enthält, muss der Träger wasserunlöslich sein, sonst löst die Sprühlösung den Träger an und es kommt im Prozess zu Agglomerationen bzw. flüssigen Fehlprodukten. Für ein freifließendes, pulverförmiges Endprodukt muss der Träger in diesem Fall wasserunlöslich sein, somit ist das Endprodukt ebenfalls wasserunlöslich.

Haltbarkeit

Die Verkostungen mit ungeschultem Panel in Abschnitt 5.7 zeigten, dass die verkapselten CPF-Produkte gegenüber den unverkapselten Pulvern eine verbesserte Haltbarkeit besitzen. Weiter stellten beide Panels (geschult und ungeschult) fest, dass die bis zu diesem Zeitpunkt erreichte Haltbarkeit der Produkte vergleichbar ist mit denen, die mit der Wirbelschicht-Technik hergestellt wurden.

Die Aromen konnten stabilisiert werden, jedoch konnte die Oxidation der Aromen nicht verhindert werden. Die ersten Offnoten traten bei 20 °C nach acht Wochen ein. Bei Untersuchungen im Vorfeld der Arbeit wurde ein unverkapseltes CPF-Pulver mit Sprühtrocknungsprodukten verglichen [88]. Hier traten die Oxidationsschäden schon nach vier Wochen auf.

Herstellungskosten

Die Herstellungskosten sind stark abhängig von den Rohstoffen, der Produktionsmenge, der Betriebsart und dem Markt. Im Abschnitt 2.1.8 wurden – basierend auf der Literaturrecherche

– die Herstellungskosten anderer Verfahren grob eingeteilt in hoch, mittel und niedrig. Im Vergleich zu den anderen Verfahren sind die Betriebskosten der CPF-Technologie zurzeit als mittel bis hoch einzustufen. Zum einen ist die Technik noch nicht so weit verbreitet wie z. B. die Sprühtrocknung. Zum anderen führt der Einsatz von CO₂ zu höheren Kosten.

Aromaprofil

Wie im Abschnitt 2.6.1 beschrieben, können bei der CPF-Technologie bedingt durch die Verwendung von CO₂ als Prozessgas unpolare Aromen ausgetrieben. Dies kann jedoch durch die Reduzierung der Polaritätsdifferenz zwischen Prozessgas und Lösungsmittel der Aromen verhindert werden. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen sind die Aromakomponenten in Neutralöl formuliert und bei der Produktion der Pulver kommt es nur zu einer Diskriminierung nach der Flüchtigkeit. Die leichtflüchtigen Komponenten können nicht wie die schwerer flüchtigen Komponenten zu 100 % nach dem Prozess wiedergefunden werden.

Fazit

Die Verkapselungen von leichtflüchtigen Substanzen mit der CPF-Technologie ist generell möglich. Der Prozess weist hinsichtlich der Mikroverkapselung einige Vor- und Nachteile auf.

Die große Auswahl an Kern- und Hüllmaterialien ist ein Vorteil. Weitere Vorteile der Technologie wie die sauerstofffreie Herstellung und die niedrigen Prozesstemperaturen können zurzeit nicht genutzt werden. Die schonenden Prozesstemperaturen führen zwar zu einem sensorisch frischeren Geschmacksprofil, das jedoch durch die Verkapselung bei einer Lagerung nicht erhalten werden kann. Auch die Produktion unter Sauerstoffausschluss verhindert nicht die Alterung durch Luftoxidation bei der Lagerung des Endproduktes.

Der geringe Anteil an Kernmaterial in dem Produkt stellt den größten Nachteil des Verfahrens dar. Grund für die geringe Beladung sind der hohe Trägerstoffanteil von 70 % sowie die Aromaverluste durch die Trocknung der Produkte. Der hohe Anteil an Trägerstoff ist bedingt durch die limitierte Auswahl an lebensmittelrechtlich zugelassenen Trägerstoffen, deren maximale Beladung etwa bei 30 – 40 % liegt. Ein Vorteil durch den Einsatz von Trägerstoffen ist, dass die Partikelgröße beliebig eingestellt werden kann.

Wenn die Sprühlösung Wasser enthält, entstehen weitere Nachteile. Zum einen wird im Sprühprozess nur ein kleiner Teil des Wassers ausgetrieben, so dass für die vollständige Entfernung ein weiterer Verfahrensschritt angeschlossen werden müsste. Außerdem sind die Pulver nicht vollständig wasserlöslich, da es unmöglich ist, eine 40%ige wasserhaltige Lösung auf einen wasserlöslichen Träger zu sprühen.

Die Produktqualität der in dieser Arbeit hergestellten CPF-Pulver unterscheidet sich nicht von der der Wirbelschicht-Produkte. Es kann keine signifikant bessere Produkteigenschaft kreiert werden. Somit kann die geringe Beladung der CPF-Produkte nicht mit einer höheren Qualität der Produkte aufgewogen werden. Aufgrund dessen ist die CPF-Technologie nur bedingt für die Verkapselung leichtflüchtiger Materialien geeignet.

6.3.2 Die CPF-Technologie im Vergleich mit anderen Verfahren

Im Folgenden wird die CPF-Technologie hinsichtlich der im vorherigen Abschnitt diskutierten Möglichkeiten und Grenzen mit anderen in der Praxis verwendeten Mikroverkapselungsverfahren verglichen. In der Tabelle 40 sind die Eigenschaften der einzelnen Verfahren in knapper Form gegenübergestellt. Zu den Verfahren, die auch im Abschnitt 2.1.8 aufgeführt sind, wird hier zusätzlich eine Spalte für die CPF-Technologie aufgeführt. In der Tabelle wer-

den u. a. die Kernmaterialien hinsichtlich des möglichen Aggregatzustandes oder wie der Partikelgröße sowie der maximale Beladung und der Prozesstemperaturen verglichen. Die Ergebnisse des Vergleichs sind sowohl durch Kommentare als auch durch Farben dargestellt: **Grün** steht für gut möglich oder geeignet. **Gelb** bedeutet schwierig und **rot** unmöglich. Für die unbeschrifteten weißen Felder konnten keine Angaben gefunden bzw. keine Aussagen getroffen werden.

Tabelle 40: Vergleich der Mikroverkapselungsverfahren

Verfahren		Wirbelschicht	Koazervation	Sprühtrocknung	Sprühkühlung	Extrusion	CPF
Art des Kernmaterials	hydrophil	möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	möglich ^[14]	nicht möglich ^[3]		möglich
	lipophil	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[3]		möglich
	fest	möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13] ^[14]	bedingt möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13] ^[14]	nicht möglich ^[13]	bedingt möglich
	flüssig	möglich ^[11]	möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13] ^[14]	bedingt möglich ^[13] ^[14]	möglich ^[13]	möglich
	> 100 µm	möglich ^[13]	möglich ^[13]		möglich ^[13]		nicht möglich
	< 100 µm	möglich ^[11]	möglich ^[13]		möglich ^[13]		möglich
Übliche Beladung mit Aroma [%]		20 ^[11]	40 ^[11]	20 ^[11] ^[13]	10 ^[11]	6 ^[11] – 8 ^[13]	
Maximale Beladung an Aroma [%]		50 ^[11]	90 ^[3]	50 ^[11]	20 ^[11] ^[3]	20 ^[11] ^[3]	
Größe der Kapseln [µm]		35 – 5000 ^[1] ^[14]	2 – 2000 ^[14]	1 – 50 ^[3] ^[14]	20 – 200 ^[11]	200 – 2000 ^[11]	
Matrixkapseln		möglich ^[11]		möglich ^[11] ^[54]	möglich ^[11]	möglich ^[11] ^[54]	möglich
Reservoirkapseln			möglich ^[11] ^[54]				
Mögliche Hüllmaterialien		kaum eingeschränkt ^[1]	stark eingeschränkt ^[11]	eingeschränkt ^[11]	eingeschränkt ^[11]	stark eingeschränkt ^[11]	kaum eingeschränkt
gezielte Freisetzung	wasserlöslich	möglich ^[11]	nicht möglich ^[13]	möglich ^[11]	möglich ^[11]	möglich ^[11]	bedingt möglich
	thermisch	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[11] ^[13]	bedingt möglich ^[13]	möglich
	zeitlich	möglich ^[13]	möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich ^[13]	möglich
	mechanisch	bedingt möglich ^[13]	möglich ^[11] ^[13]	bedingt möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	möglich
	digestiv	möglich ^[13]	möglich ^[13]	bedingt möglich ^[13]	nicht möglich ^[13]	nicht möglich ^[13]	möglich

Verfahren Parameter	Wirbelschicht	Koazervation	Sprührocknung	Sprühkühlung	Extrusion	CPF
Prozesstemperatur [°C]			100 – 200 [1] [11]		100 – 125 [1] [14]	max. 35
Herstellungskosten	mittel [13]	hoch [13]	niedrig [13]	niedrig [13]	mittel [13]	mittel bis hoch

*maximale erreichte Beladung in dieser Arbeit

Wie in der Gegenüberstellung deutlich wird, bietet die CPF-Technologie eine weitere Verkapselungsmöglichkeit zu den herkömmlichen Verfahren. Sie hat wie die anderen Verfahren bestimmte Vor- und Nachteile und ist somit für verschiedene Problemlösungen geeignet.

Hervorzuheben sind die geringe Prozesstemperatur und die einfache Einstellung der Partikelgröße. Der größte Nachteil der Technologie für eine kommerzielle Nutzung ist jedoch die geringe Beladung der CPF-Mikrokapseln.

6.3.3 Ausblick

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Ausblick über alternative Anwendungen der CPF-Technologie im Bereich Mikroverkapselung, weitere Filmbildungsmechanismen sowie die Mikroverkapselung mit einem weiteren innovativen Verfahren gegeben.

Alternative Anwendungen der CPF-Technologie im Bereich Mikroverkapselung

Eine alternative Anwendung für das CPF-Verfahren sind Stoffe, die nur in geringen Konzentrationen erwünscht sind und durch eine Pulverisierung leichter zu dosieren wären. Zu solchen Zusätzen gehören in der Lebensmittelbranche z. B. Senf, Chili und Meerrettich. Beispielsweise besteht eine Rezeptur für Meerrettichpulver zu 99,2 % aus Maltodextrin und zu 0,8 % aus Senfölen. Mit der CPF-Technologie könnten aufgrund der milden Prozesstemperaturen und des Ausschlusses von Sauerstoff qualitativ höherwertige Produkte hergestellt werden als es sie zurzeit auf den Markt gibt.

Weitere Anwendungen könnten die Verkapselung von hochwertigen Pflanzen- und Kräuterölen sein. Auch hier könnten die moderaten Temperaturen und die Produktion unter Sauerstoffausschluss einen Produktvorteil generieren. Aufgrund der erheblich geringeren Flüchtigkeit dieser Kernmaterialien sind die Verluste bei der Verarbeitung und Trocknung geringer und somit höhere Beladungen möglich. Da die Öle in dieser Arbeit die Filmbildung behindern, ist bei der Verkapselung von Ölen die Herausforderung geeignete Hüllmaterialien zu finden, die eine Ausbildung eines Filmes trotzdem ermöglichen.

Weitere Anwendungsbereiche für die Mikroverkapselung mit der CPF-Technologie sind auch in anderen Industriezweigen zu suchen, in denen die Auswahl an Hüllmaterialien nicht so eingeschränkt ist wie in der Lebensmittelindustrie. Dazu gehören in erster Linie die Kosmetik- und Pharmaindustrie.

Weitere Ansätze zur Mikroverkapselung mit der CPF-Technologie bzw. alternative Filmbildungsmechanismen

Weitere Filmbildungsmöglichkeiten – neben dem Lösungsmittelentzug – wurden in dieser Arbeit nicht getestet. Mögliche Ansätze wären wie unter 2.1.9 dargestellt:

- die Koazervation und
- die Verfestigung von Schmelzen.

Die Koazervation ist ein spezielles chemisches Verfahren, das im Abschnitt 2.1.7 beschrieben ist. Eine Filmbildung auf diesem Wege ist mit der CPF-Technologie nicht möglich.

Die Verfestigung von Schmelzen wäre ein Weg für die CPF-Technologie, jedoch wurden für diese Arbeit Fette als Hüllmaterialien ausgeschlossen (s. 6.1.1). Eine Verfestigung durch Schmelzen wird auch bei der Extrusion mit Maltodextrinen und modifizierten Stärken verfolgt. Da der Vorteil der CPF-Technologie in der niedrigen Prozesstemperatur liegt und Aromen sensibel auf hohe Temperaturen reagieren, wurde dieser Ansatz ebenfalls nicht verfolgt.

Eine Filmbildung durch Polymerisation ist nicht möglich, da dafür nach dem Lebensmittelrecht keine geeigneten Polymere zugelassen sind.

Zudem müsste wie bei den in Abschnitt 2.1.7 beschriebenen Verfahren ‚Verkapselung durch den Einsatz überkritischer Gase‘ der Einfluss von überkritischem CO₂ im Autoklaven auf die Rezepturen getestet werden.

Mikroverkapselung mittels PGSS-Trocknung

Eine weitere Alternative neben den geschilderten herkömmlichen Methoden, wäre die PGSS (Powder from Gas Saturated Solutions)-Trocknung. Bei der PGSS-Trocknung handelt es sich um eine Variante des PGSS-Verfahrens [104], das wie die CPF-Technologie mit überkritischem CO₂ bzw. Fluiden arbeitet um rieselfähige Pulver herzustellen. Im Gegensatz zur CPF-Technologie wird kein pulverförmiger Trägerstoff eingesetzt, hier werden die Partikel durch die Verdampfung des Lösemittels erzeugt. Dies wird durch einen hohen Überschuss an CO₂ und eine starke Erhitzung der Sprühlösung kurz vor dem Durchtritt durch die Düse erreicht.

Bei der PGSS-Trocknung werden Sprühlösungen verwendet, die aus Kern- und Hüllmaterial sowie einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser bestehen. Die Partikel entstehen indem bei der Entspannung des Gemisches aus Gas und Sprühlösung, die Flüssigkeit in feinste Tröpfchen zerissen wird und gleichzeitig das Lösungsmittel verdampft. Der hohe Gasüberschuss wird mit Lösemittel gesättigt und führt es unterstützt durch ein Gebläse aus dem Sprühturm ab. Im Sprühturm fällt das lösungsmittelarme Pulver an [105].

Durch den Einsatz der PGSS-Technologie könnten die zentralen Nachteile der CPF-Verkapselung beseitigt werden. Zum einen entfällt bei der PGSS-Trocknung die Zugabe eines Trägerstoffes, womit sich die Beladung des Produktes mit Flüssigkeit erheblich erhöhen lässt. Es können nun auch wasserlösliche Produkte entwickelt werden. Weiterhin werden hier kurzzeitig höhere Prozesstemperaturen verwendet, damit ist eine vollständige Trocknung und damit eine abgeschlossene Filmbildung möglich.

Ein möglicher Nachteil der PGSS-Trocknung besteht darin, dass durch den höheren CO₂-Durchsatz und die höheren Temperaturen größere Aromenverluste entstehen können.

7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es die Verkapselung von leichtflüchtigen Stoffen – insbesondere von Aromen – mit Hilfe der ‚Concentrated Powder Form‘ (CPF)-Technologie zu untersuchen. Um dieses Ziel zu verfolgen, wurde ein effektives Testsystem zur Charakterisierung und Auswahl von Hüllmaterialien entwickelt.

Das CPF-Verfahren ist ein Hochdrucksprühverfahren mit dem es möglich ist, Flüssigkeiten sehr schonend bei moderaten Temperaturen und unter Sauerstoffausschluss auf Pulver aufzubringen. Als Ergebnis eines vorangegangenen Projektes konnten mit der CPF-Technologie sensorisch bessere Produkte hergestellt werden können als mit dem Sprühtrocknungsverfahren. In einer sensorischen Prüfung wurden die mit der CPF-Technologie hergestellten Produkte „frischer“ bewertet als die mittels Sprühtrocknung hergestellten. Jedoch wiesen die CPF-Produkte gegenüber den Sprühtrocknungsprodukten eine schlechtere Lagerfähigkeit und höhere Lichtempfindlichkeit auf. Um die Stabilität der CPF-Pulver bei offener Lagerung zu erhöhen, sollten Additive gesucht und getestet werden, die eine Retention bzw. Verkapselung dieser leichtflüchtigen Substanzen ermöglichen.

Durch die Entwicklung eines Auswahlkonzeptes zur Charakterisierung von Additiven ist es möglich eine große Anzahl an potentiellen Hüllmaterialien für die Verkapselung mit der CPF-Technologie zu untersuchen. Das Konzept unterstützt eine schnelle, objektive und effektive Bewertung der möglichen Kapselmaterialien.

Zuerst wurde eine Vorauswahl an geeigneten Hüllmaterialien mittels Literaturrecherche und Produktspezifikationen von Zulieferfirmen getroffen, dabei wurden verschiedene Stoffklassen wie Stärken, Maltodextrine und Gummen ausgewählt. Die ausgewählten Materialien durchliefen dann im Konzept ein mehrstufiges Testsystem, in dem in jeder Stufe geeignete Hüllmaterialien selektiert und ungeeignete aussortiert wurden. In der ersten Teststufe erfolgten die Herstellung einer homogenen Mischung aus Aromen und Additiven sowie die Beurteilung der Filmbildung und Viskosität. War die Mischung homogen, so wurde das Retentionsvermögen der Mischung mittels eines Wiegetests ermittelt. Fiel der Test positiv aus, wurde die Sprühbarkeit der Mischung mit der CPF-Anlage getestet. Konnte ein homogenes Pulver produziert werden, erfolgte die Analyse der Pulver hinsichtlich ihrer Beladung und Lagerstabilität.

Um Verluste, Diskriminierung und Abbaureaktionen quantifizieren zu können, kamen Modellkerne zum Einsatz. Modellkerne sind eine Mischung aus sieben Aromakomponenten oder einzelne Aromaverbindungen, Ethanol sowie ölige Substanzen. Zur Quantifizierung der Aromakomponenten wurden gaschromatografische Methoden eingesetzt. Wenn ein Additiv alle Tests positiv durchlief, wurde es ersten Sensorik- und Lagertests mit Realaromen unterzogen. Dabei waren die CPF-Produkte mit Stärkekapselfen zu vergleichen, die mit der Wirbelschichttechnologie hergestellt wurden.

Im Rahmen der Konzipierung des Testsystems zur Auswahl von geeigneten Hüllmaterialien wurde der Aushärte- und Wiegetest entwickelt. Dieser Test ermöglicht eine einfache und effektive Evaluierung des Retentionspotentials der Formulierungen aus Hüll- und Kernmaterial. Dabei werden aus dem Gewichtsverlust bei der offenen Lagerung der Mischung Rückschlüsse auf das Verkapselungspotential der Additive gezogen. Die Ergebnisse dieses Tests wurden mit gaschromatografischen Methoden überprüft und es wurde eine ausreichende Übereinstimmung zwischen den Methoden festgestellt.

Zur Quantifizierung der Aromakomponenten wurde eine schnelle und einfache Headspace-Gaschromatografie (HSGC)-Methode entwickelt, um die material- und zeitaufwendige gaschromatografische Analytik aus den vorangegangenen Projekten zu ersetzen. Gegenüber der vorherigen Methode konnte die Probenanzahl pro Woche verdreifacht werden. Zugleich entfällt der hohe Verbrauch von den Lösungsmitteln Diethylether und Dichlormethan. Mit der HSGC-Methode ist es zudem möglich Ethanol zu bestimmen. Beim Vergleich der Methoden

wurde eine sehr gute Übereinstimmung bei der Quantifizierung der Aromakomponenten festgestellt.

Bei der Evaluierung der CPF-Technologie hinsichtlich der Verkapselung von leichtflüchtigen Substanzen stellte sich heraus, dass durch den Einsatz von Hüllmaterialien eine signifikante Verbesserung der Lagerfähigkeit der CPF-Produkte bewirkt wird. Zudem ergaben die sensorischen Prüfungen, dass mit der CPF-Technologie eine Verkapselungsgüte erreicht wird, die vergleichbar ist mit Produkten der als Referenz-Technologie eingesetzten Wirbelschicht-Agglomeration.

Mit dem CPF-Verfahren wurde eine Beladung von ca. 2,7 % für leichtflüchtige Substanzen erreicht. Grund für die geringe Beladung sind der hohe Trägerstoffanteil von 70 % sowie die Aromaverluste durch die Trocknung der Produkte. Das Ziel – die Verkapselung von leichtflüchtigen Stoffen mit der CPF-Technologie – wurde erreicht, obwohl durch die geringe Beladung der Pulver eine kommerzielle Nutzung dieser Technologie für die Massenproduktion zweifelhaft ist.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit ist herauszustellen, dass erfolgreich ein effektives Konzept zur Charakterisierung und Auswahl von Kapselmaterialien entwickelt wurde. Das Testsystem ermöglicht eine schnelle und kostengünstige Evaluierung der großen Auswahl an Hüllmaterialien. Auf dem Markt gibt es ein großes Angebot von hunderten verschiedenen Hüllmaterialien aus den unterschiedlichsten Stoffklassen, das jedes Jahr um speziell modifizierte Produkte erweitert wird. Mit Hilfe des Selektionsprozess – den Tests auf Homogenität und Stabilität sowie dem Aushärte- und Wiegetest – wird bereits vor der Herstellung von pulverförmigen Versuchsprodukten die Eignung der Hüllmaterialien geprüft. Durch die Tests vor dem Sprühprozess werden erheblich Zeit und Material eingespart. Beim Test von Produkteigenschaften und Produktqualität wird durch den Einsatz von Modellkernen und einer vereinfachten Analytik mit der HSGC-Methode Zeit-, Material- und Personalaufwand bedeutend reduziert. Aufwendige sensorische Prüfungen mit speziell ausgebildeten Panels mit hohem Personalaufwand werden nur bei erfolgversprechenden Hüllmaterialien durchgeführt.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept ist nicht nur für die Evaluierung von Hüllmaterialien für die CPF-Technologie geeignet, sondern kann durch geeignete Modifizierung auch auf andere Verfahren wie die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht-Agglomeration angewendet werden.

8 Literaturverzeichnis

8.1.1 Literatur Mikroverkapselung

- [1] SHAHIDI, F.; HAN, X.-Q. (1993): Encapsulation of Food Ingredients. *Critical reviews in food science and Nutrition*, 33 (6), S. 501 – 547
- [2] BOH, B.; KARDOŠ, D. (2003): Microcapsule Patents and Products – Innovation and Trend Analysis. In: Arshady, R.; Boh, B. (Hrsg.): *Microcapsule Patents and Products (The MML Series; v. 6)*, London: Citus books, S. 47 – 83
- [3] MADENE, A.; JAQUOT, M.; SCHER, J.; ET AL. (2006): Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, S. 1 – 21
- [4] DZIEZAK, J. D. (1988): Microencapsulation and Encapsulated Ingredients. *Food Technology*, 42 (1 – 4), S. 136 – 151
- [5] BOH, B.; SAJOVIC, I.; VODA, K. (2003): Microcapsule Applications – Patent and Literature Analysis. In: Arshady, R.; Boh, B. (Hrsg.): *Microcapsule Patents and Products (The MML Series; v. 6)*, London: Citus books, S. 86 – 156
- [6] KUNZ, B.; KRÜCKENBERG, S.; WEIBBROT, J. (2003): Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelverarbeitung. *Chemie Ingenieur Technik*, 75 (11), S. 1733 – 1740
- [7] RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. (Hrsg.) (1995): *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*. ACS Symposium Series 590, Washington, DC: American Chemical Society
- [8] POTHAKUMURY, U. R.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. (1995): Fundamental aspects of controlled release in foods. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 6 (Dezember), S. 397 – 406
- [9] GIBBS, B. F.; KERMASHA, S.; ALLI, I.; MULLIGAN, C. N. (1999): Encapsulation in the food industry: a review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50, S. 213 – 224
- [10] AUGUSTIN, M. A.; SANGUANSRI, L.; MARGETTS, C.; YOUNG, B. (2001): Microencapsulation of food ingredients. *Food Australia*, 53 (6), S. 220 – 223
- [11] UHLEMANN, J.; SCHLEIFENBAUM, B.; BERTRAM, H.-J. (2002): Flavor Encapsulation Technologies: An Overview Including recent Developements. *Perfumer & Flavorist*, 27 (Sept./Oct.), S. 52 – 61
- [12] ARSHADY, R.; BOH, B. (Hrsg.) (2003): *Microcapsule Patents and Products (The MML Series; v. 6)*, London: Citus books
- [13] GOUIN, S. (2004): Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, 15, S. 330 – 347
- [14] FINCH, C. A.; BODMEIER, R. (2005): Microencapsulation. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a16_575
- [15] ARSHADY, R.; BOH, B. (2003): *Microcapsule Patents and Products – The Art and Science of Microcapsules, Patents and Patent Databases*. In: Arshady, R.; Boh, B. (Hrsg.): *Microcapsule Patents and Products (The MML Series; v. 6)*, London: Citus books, S. 1 – 46

- [16] HOLZNER, G. (1989): Perfume composition with deodorising or antiperspirant action. US4803195
- [17] REINECCIUS, G.A. (1995): Controlled Release Techniques in the Food Industry. In: Risch, S.J.; Reineccius; G.A. (Hrsg.): Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. ACS Symposium Series 590. Washington, DC: American Chemical Society, S. 8 – 25
- [18] RÖMMP ONLINE (2007): Cellulose. Fachgebiet Chemie, Unterthema Kohlenhydrate. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Kohlenhydrate. Fachgebiet Biotechnologie und Gentechnik, Unterthema Umweltbiotechnologie. Fachgebiet Naturstoffe, Unterthema Naturstoffe (allgemein), Analytik. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-03-00833
- [19] RÖMMP ONLINE (2004): Chitosan. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Spezielle Lebensmittel (u.a. diätetische Lebensmittel, Zuckeraustauschstoffe, Süßstoffe, Nahrungsergänzungsmittel). Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-03-01351
- [20] INFORMATIONSDIENST WISSENSCHAFT (2001): Shrimps-Schalen heilen Wunden, klären Wasser und halten Lebensmittel frisch. Pressemitteilung Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF), 04.09.2001 http://idw-online.de/public/zeige_pm.html?pmid=38505
- [21] RÖMMP ONLINE (2007): Cyclodextrine. Fachgebiet Biotechnologie und Gentechnik, Unterthema Nahrungsmittel, Ernährung. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-03-03101
- [22] HEDGES, A. R.; SHIEH, W. J.; SIKORSKI, C. T. (1995): Use of Cyclodextrins for Encapsulation in the Use and Treatment of Food Products. In: Risch, S.J.; Reineccius; G.A. (Hrsg.): Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. ACS Symposium Series 590. Washington, DC: American Chemical Society, S. 60 – 71
- [23] BHANDARI, B. R.; D'ARCY, B. R.; PADUKKA, I. (1999): Encapsulation of Lemon Oil by Paste Method Using – Cyclodextrin: Encapsulation Efficiency and Profile of Oil Volatiles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, S. 5194 – 5197
- [24] YULIANI, S.; TORLEY, P. J.; D'ARCY, B. (2006): Extrusion of mixtures of starch and d-limonene encapsulated with β -cyclodextrin: Flavour retention and physical properties. *Food Research International*, 39, S. 318 – 331
- [25] RÖMMP ONLINE (2007): Gummi. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Bedarfsgegenstände. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-07-02168
- [26] RÖMMP ONLINE (2007): Agar(-Agar) Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Kohlenhydrate. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-01-01016
- [27] TANAKA, Y. (1977): Encapsulated Food Stuffs and Process for the Production of Same. GB000001489539A
- [28] RÖMMP ONLINE (2007): Alginate. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Kohlenhydrate. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-01-01413
- [29] RÖMMP ONLINE (2007): Carrageen. Fachgebiet Naturstoffe, Unterthema Meeresorganismen-Inhaltsstoffe; Fachgebiet Biotechnologie und Gentechnik, Unterthema Produkte, Herstellung; Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Zusatzstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-03-00587
- [30] ZIBELL, S. E. (1989): Method of making chewing gum with wax-coated delayed release ingredients, US4885175

- [31] HANSUKHANI, G.; CHERUKURI, S. R.; KAPAKKAMANNIL, C. J. (1988): Stable cinnamon-flavored chewing gum composition. US4722845
- [32] RÖMMP ONLINE (2007): Gelatine. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Fleisch und Erzeugnisse aus Fleisch. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-07-00483
- [33] KIM, Y.D. & MORR, C.V. (1996). Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins: spray dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, S. 1314 – 1320
- [34] Guilbert, S.; Gontard, N.; Cuq, B. (1995): Technology and Applications of edible Protective Films. *Packaging Technology and Science*, 8, S. 339 – 346
- [35] SHUKLA, R.; CHERYAN, M. (2001): Zein: the industrial protein from corn. *Industrial Crops and Products*, 13, S. 171 – 192
- [36] RÖMMP ONLINE (2004): Zein. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Getreide und Getreideprodukte, Backwaren. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-26-10081
- [37] LIU, X.; SUN, Q.; WANG, H.; ET.AL. (2005): Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system. *Biomaterials*, 26, S. 109 – 115
- [38] BAI, J.; ALLEYNE, V.; HAGENMAIER, R. D.; ET AL. (2003): Formulation of zein coatings for apples. *Postharvest Biology and Technology*, 28, S. 259 – 268
- [39] BROCKHAUS ENZYKLOPÄDIE ONLINE (2007): Harze. Mannheim: Bibliographisches Institut & F. A. Brockhaus AG.
- [40] RÖMMP ONLINE (2007): Schellack. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Zusatzstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-19-10791
- [41] STROEVER SCHELLACK BREMEN (2003): Lieferprogramm Naturharz Schellack. Bremen: Stroever Schellack Bremen (Produktinformation)
- [42] STROEVER SCHELLACK BREMEN: SSB Pharma: Shellac for Pharmaceutical Applications. Bremen: Stroever Schellack Bremen (Produktinformation)
- [43] C.E. ROEPER GMBH (2004): Produktspezifikation: Ceroga Colophony / Gum Rosin WW. Hamburg: C.E. Roeper GmbH (Produktinformation)
- [44] RÖMMP ONLINE (2004): Kolophonium. Fachgebiet Chemie, Unterthema Makromolekulare Chemie. Fachgebiet Chemie, Unterthema Bindemittel für Beschichtungsstoffe. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Zusatzstoffe Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-11-01612
- [45] Reineccius, G. (2003): FSCN8337 Flavor chemistry, Encapsulation. Food Science and Nutrition. University of Minnesota.
<http://courses.che.umn.edu/03fscn8337%2D1f/ENCAPSULATION.html>
- [46] QUELLET, C.; TASCHI, M.; UBBINK, J. B. (2001): Composite Materials. US2001/0008635
- [47] Schleifenbaum, B.; Uhlemann, J.; Renz, K.-H. (2000): Encapsulated flavour. EP1099385A3
- [48] UHLEMANN, J.; BOECK, R.; HINDERER J.; SCHLEIFENBAUM, B. (1995): Einkapselte Aroma und/oder Riechstoffzubereitungen. DE199956604A1
- [49] GREENER DONHOWE, I.; FENNEMA, O. (1994): Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions, and Testing Methods. In: Krotscha, J. M.; Baldwin, E.

- A.; Nisperos-Carriedo, M. O. (Hrsg.): Edible Coatings and Films to improve food quality. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., S. 1 – 24
- [50] Benoit, J-P.; Rolland, H.; Thies, C. (1995): Methods of coating particles. EP0784506B1
- [51] Shine, A.D.; Gelb, J. (1998): Microencapsulation process using supercritical fluids. US5766637
- [52] RÖMMP ONLINE (2004): Liposome. Fachgebiet Biotechnologie und Gentechnik, Unterthema Medizin, Diagnostik, Biopharmaka. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-12-11294
- [53] BRANDAU, T. (2003): Mikroverkapselte Wirkstoffe und Mikrokugeln in pharmazeutischen und kosmetischen Anwendungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 75 (11), S. 1741 – 1745
- [54] BENCZEDI, D.; BLAKE, A. (1999): Encapsulation and controlled release of flavours, *Leatherhead Food RA Food industry Journal*, 2 (1), S. 37 – 48
- [55] RÖMMP ONLINE (2007): Härtung. Fachgebiet Chemie, Unterthema Bindemittel für Beschichtungsstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-08-00138
- [56] RÖMMP ONLINE (2007): Koazervation. Fachgebiet Chemie, Unterthema Physikalische Chemie. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-11-01366
- [57] RÖMMP ONLINE (2007): Glaszustand. Fachgebiet Chemie, Unterthema Kristallographie, Festkörper. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-07-01222
- [58] HABIG MCHUGH, T.; KROTCHA, J.M. (1994): Permeability of Edible Films. In: Krotscha, J. M.; Baldwin, E. A.; Nisperos-Carriedo, M. O. (Hrsg.): Edible Coatings and Films to improve food quality. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., S. 139 – 187

8.1.2 Literatur Stabilitätscharakterisierung von Dispersionen und Emulsionen

- [59] DIN EN ISO 862:1995-10-00: Grenzflächenaktive Verbindungen – Begriffe (ISO 862:1984 + Corrigendum 1:1993)
- [60] HEUSCH, R.; REIZLEIN, K. (2002): Disperse Systems and Dispersants. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a08_577
- [61] HEUSCH, R. (2002): Emulsions. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a09_297
- [62] RÖMMP ONLINE (2007): Dispersion. Fachgebiet Chemie, Unterthema Beschichtungssysteme, Beschichtungsstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-04-02073
- [63] SCHRAMM, L.L. (2005): Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA
- [64] LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R. (1997): Dispersionen und Emulsionen. Darmstadt: Steinkopff Verlag
- [65] FORMULATION (2003): Turbiscan LAb User Guide. o.O. (Produktinformation)
- [66] FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR FERTIGUNGSTECHNIK UND ANGEWANDTE MATERIALFORSCHUNG – KLEBTECHNIK UND OBERFLÄCHEN (o. J.): Partikelgrößen- und Stabilitätsanalyse von Nanoteilchen Charakterisierung von trüben und konzentrierten Emulsionen und Dispersionen. In:

- http://www.ifam.fraunhofer.de/2804/fachinfo/infoblaetter/Produktblatt-2804-DE-Klebtechnik-Partikelgroessen- und-Stabilitaetsanalyse_von_Nanoteilchen.pdf
[26.02.2007]
- [67] L.U.M. GMBH (o. J.): LUMiFuge. In: http://www.lum-gmbh.de/pages/produkte/lumifuge/produkte_lumifuge.htm [26.02.2007]
- [68] ITEC-IFAC TECHNOLOGY (o. J.): DualCon™ – Präzise Erfassung von Temperatur, Zeit und Spannungspotential wässriger Dispersionen und Emulsionen im Labormaßstab. In: http://www.itec.ifac.de/itec_deutsch/dualcon.htm [26.02.2007]
- [69] FORMULATION (o. J.): Turbiscan. In: <http://www.turbiscan.com/home/home.htm> [26.02.2007]
- [70] SNABRE, P.; BRUNEL, L.; MEUNIER, G. (2004): Multiple Light Scattering Methods for Dispersio Characterization and Control of Particulate Processes. In: Proveder, T; Texter, J. (Hrsg.) *Particle Sizing and Characterization. ACS Symposium Series 881*. Washington; American Chemical Society, S. 33 – 44
- [71] BRU, P.; BRUNEL, L.; BURON, H. ET. AL (2004): Particle Size an Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique In: Proveder, T; Texter, J. (Hrsg.) *Particle Sizing and Characterization. ACS Symposium Series 881*. Washington; American Chemical Society, S. 45 – 61
- [72] PRIESTER, T.; KLANK, D. (2005): Untersuchung und Bewertung der Stabilität disperser Systeme. *Partikelwelt Spezial: Aktuelle Fachbeiträge der Quantachrome GmbH, Formulation*, März. Odelzhausen: Quantachrome GmbH.

8.1.3 Literatur gaschromatographische Analytik

- [73] HACHENBERG, H.; BERINGER, K. (1996): Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode. 1. Auflage, Braunschweig/Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft
- [74] KOLB, B.; ETTRE, L.S. (2006): Static Headspace-Gaschromatography: Theory and Practice. 2. Ausgabe, New York: Wiley-VCH, Inc.
- [75] ENGEL, W. (2002): Skript zum Seminar Chromatographie <http://dfa.leb.chemie.tu-muenchen.de/~wolfy/> [Stand:17.02.2007]
- [76] CAMMAN, K. (Hrsg.) (2001): Instrumentelle Analytische Chemie. Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung. 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- [77] KOLB, B. (1999): Gaschromatographie in Bildern – Eine Einführung. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH
- [78] RÖMMP ONLINE (2004): Headspace-Analyse. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Analytische Verfahren und Grundlagen. Fachgebiet Chemie, Unterthema Thermodynamische, chromatographische und elektrochemische Analysenmethoden. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-08-00636
- [79] ROMEU-NADAL, M. CASTELLOTE, A.I. ; LOPEZ-SABATER, M.C. (2004): Headspace gas chromatographic method for determining volatile compounds in infant formulas. *Journal of Chromatography A*, 1046, S. 235 – 239
- [80] WEEL, K.G.C.; BOERLRIJK, Q.E.M.; BURGE, J.J ET.AL. (2004): effect of emulsion properties on release of esters under static headspace, in vivo, and artificial throat conditions in relation to sensory intensity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, S. 6572 – 6577

- [81] JELEN, H. H.; WLAZLY, K.; WASOWICZ, E.; ET.AL. (1998): Solid-phase microextraction for analysis of some alcohols and esters in beer: comparison with static headspace method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, S. 1469 – 1473
- [82] Mori, M.; Nakajima, H.; Seto, Y. (1996): Determination of fluoroacetate in aqueous samples by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 736, S. 229 – 234

8.1.4 Literatur Concentrated Powder Form (CPF)-Technologie

- [83] GRÜNER, S. (1999): Entwicklung eines Hochdrucksprühverfahrens zur Herstellung hochkonzentrierter flüssigkeitsbeladener Pulver. Erlangen: Friedrich-Alexander-Universität, Dissertation
- [84] WEINREICH, B.; WEIDNER, E.; DIRSCHERL, J.; STEINER, R. (2000): Method for producing a powder product from a liquid substance or mixture of substances. European Patent EP 1021241 A

8.1.5 Literatur sensorische Beurteilung

- [85] RÖMMP ONLINE (2007): Sensorik. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Analytische Verfahren und Grundlagen. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-19-01928
- [86] JELLINEK, G. (1981): Sensorische Lebensmittelprüfung. Pattensen: Verlag Doris & Peter Siegfried
- [87] DERNDORFER, E. (2006): Lebensmittelsensorik. Wien: Facultas Verlags- und Buchhandels AG.

8.1.6 Literatur vorangegangene Projekte

- [88] RAPS (2000): SCE Projekt FP 005. Kulmbach: Raps GmbH & Co. KG (unveröffentlichte, firmeninterne Dokumentation)
- [89] RÖMMP ONLINE (2007): Brotaroma. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Aromen, Aromastoffe, Riechstoffe, Geschmacksstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-02-02768
- [90] RÖMMP ONLINE (2007): Wein. Fachgebiet Biotechnologie und Gentechnik, Unterthema Produkte, Herstellung / Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Alkoholische Getränke. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-23-00511
- [91] FAHLBUSCH, K.-G.; HAMMERSCHMIDT, F.-J.; PANTEN, J.; ET AL (2003): Flavors and Fragrances. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a11_141
- [92] RÖMMP ONLINE (2007): Fruchtester. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Aromen, Aromastoffe, Riechstoffe, Geschmacksstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-23-00511
- [93] BELITZ, H.-D.; GROSCH, W. (1992): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag, Berlin; 5. Auflage, S. 752
- [94] KUNKEE, R. E; ESCHNAUER, H. R. (2002): Wine. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a28_269

- [95] SIEGEL, H.; EGGERSDORFER, M. (2002): Ketones. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.a15_077
- [96] RÖMMP ONLINE (2007): Limonen. Fachgebiet Lebensmittelchemie, Unterthema Aromen, Aromastoffe, Riechstoffe, Geschmacksstoffe. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-12-01176
- [97] RÖMMP ONLINE (2007): Phenole. Fachgebiet Chemie, Unterthema Organische Chemie, Substanzklassen. Georg Thieme Verlag. Dokumentkennung RD-16-01583
- [98] OTTO, F.; GRÜNER, S.; WEINREICH, B. (2001): Optimization of CPF-Technology for Pulverization of Flavours. Poster Präsentation, Eurocaft 2001 – European Conference on Advanced Technology for Safe and High Quality Foods, Berlin
- [99] GRÜNER, S.; OTTO, F.; WEINREICH, B. (2000): Ein Modell zur Beurteilung und Optimierung von Sprühverfahren Kulmbach: Raps GmbH & Co. KG. (Stiftungspräsentation)
- [100] ADALBERT-RAPS-FORSCHUNGSZENTRUM (2003): E-fc-26-a-23.09.03. Freising: Adalbert-Raps-Forschungszentrum. (unveröffentlichte, interne Dokumentation)
- [101] ADALBERT-RAPS-FORSCHUNGSZENTRUM (2003): E-fc-17-a-20.08.03. Freising: Adalbert-Raps-Forschungszentrum. (unveröffentlichte, interne Dokumentation)

8.1.7 Literatur Diskussion

- [102] HACK, B. (2002): Entwicklung eines pulverisierten Aromas mit ‚Controlled Release‘-Eigenschaften am Beispiel Joghurt. Freising: TU-München. (Studienarbeit)
- [103] QUANTACHROME. (2007): Weltneuheit HORUS. Optische Analyse des Trocknungsverhaltens dünner Schichten. *Partikelwelt: Aktuelle Fachbeiträge der Quantachrome GmbH & Co. KG*, Nr. 6. Odelzhausen: Quantachrome GmbH.
- [104] WEIDNER, E. ; KNEZ, Z. ; NOVAK, Z. (1995): process for preparing particles and powders . WO001995021688A1
- [105] PHAM, M.; KILZER, A. KARETH, S.; ET AL. (2006): Micronization of polymer solutions by PGSS-Drying. Proc. 8th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications, Ischia, Italy, Mai 2006

9 Anhang

9.1 Homogenitätstests

9.1.1 Homogenitätstests (HT) ohne Wasser

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1010	Triacetin	90,00			Methocel E15 FG	10,00	inhomogen	nicht getestet	Sedimentation	nur 20 ml, 30 Sekunden gerührt	flüssig	nicht geeignet
HT1011	Triacetin	90,00			Methocel E15 FG	10,00	inhomogen	nicht getestet	Sedimentation	nur 20 ml, 60 Minuten gerührt	flüssig	nicht geeignet
HT1012	Triacetin	80,00	Wasser	10,00	Methocel E15 FG	10,00	inhomogen	nicht getestet	Flockung	nur 20 ml, 60 Minuten gerührt	flüssig, krümelig	nicht geeignet
HT1013	Triacetin	70,00	Wasser	10,00	Methocel E15 FG	20,00	inhomogen	nicht getestet	Flockung	nur 20 ml, 60 Minuten gerührt	flüssig, krümelig	nicht geeignet
HT1014	Triacetin	70,00			Methocel E15 FG	30,00	inhomogen	nicht getestet	Sedimentation	nur 20 ml, 0,5 Minuten gerührt	flüssig,	nicht geeignet
HT1015	Triacetin	60,00	Wasser	20,00	Methocel E15 FG	20,00	inhomogen	nicht getestet	Flockung	nur 20 ml, 0,5 Minuten gerührt	flüssig, krümelig	nicht geeignet
HT1016	Triacetin	60,00			Methocel E15 FG	40,00	inhomogen	nicht getestet	inhomogen	nur 20 ml, 0,5 Minuten gerührt	fest	nicht geeignet
HT1017	Triacetin	55,00			Methocel E15 FG	45,00	inhomogen	nicht getestet	inhomogen	nur 20 ml, 0,5 Minuten gerührt	fest	nicht geeignet
HT1018	MAT	60,00			Methocel E15 FG	40,00	inhomogen	inhomogen	Sedimentation	nur 20 ml, 0,5 Minuten gerührt	fest	nicht geeignet
HT1019	Triacetin	90,00			Colophoniu m WW portug. Schuppen	10,00	inhomogen	homogen	inhomogen	löst sich unter rühren bei 100 °C, braucht lange, trübe Lösung,	flüssig	nicht geeignet
HT1020	Neutralöl	90,00			Colophoniu m WW portug. Schuppen	10,00	inhomogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren bei 50 °C, braucht lange, klare Lösung	flüssig	geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1021	Propandiol	90,00			Colophonium WW portug. Schuppen	10,00	inhomogen	homogen	inhomogen	löst sich unter rühren bei 50°C, braucht lange, trübe Lösung	flüssig	nicht geeignet
HT1022	Neutralöl	70,00			Colophonium WW portug. Schuppen	30,00	inhomogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren bei 50°C, braucht sehr lange, zum Lösen, (>3 Stunden), klare Lösung	flüssig	geeignet
HT1023	Neutralöl	60,00			Colophonium WW portug. Schuppen	40,00	inhomogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren bei 50°C, braucht sehr lange, zum Lösen, (>3 Stunden), klare Lösung,	flüssig	geeignet
HT1024	Triacetin	90,00			ZeinF4000	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	löst sich unter rühren nicht, Zugabe von Ethanol führt zu Bildung eines Klumpen	flüssig	nicht geeignet
HT1025	Neutralöl	90,00			ZeinF4000	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	löst sich unter rühren nicht, Zugabe von Ethanol bewirkt nichts	flüssig	nicht geeignet
HT1026	Propandiol	90,00			ZeinF4000	10,00	homogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren, gelb	flüssig	geeignet
HT1027	Propandiol	80,00			ZeinF4000	20,00	homogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren, dunkelgelb	flüssig, viskos	geeignet
HT1028	Propandiol	70,00			ZeinF4000	30,00	homogen	homogen	inhomogen	löst sich unter rühren, braunorange	zähflüssig	bedingt geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1029	Propandiol	99,00			ZeinF4000	1,00	homogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren, hellgelb	flüssig	geeignet
HT1030	Propandiol	95,00			ZeinF4000	5,00	homogen	homogen	homogen	löst sich unter rühren, hellgelb	flüssig	geeignet
HT1031	Neutralöl	90,00			Methocel E15 FG	10,00	inhomogen	nicht getestet	2 Phasen	dipergierbar	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1032	Propandiol	90,00			Methocel E15 FG	10,00	inhomogen	nicht getestet	2 Phasen	dispergierbar	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1033	Propandiol	90,00			Chitosan	10,00	inhomogen	nicht getestet	2 Phasen	dispergierbar	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1034	Neutralöl	90,00			Chitosan	10,00	inhomogen	nicht getestet	2 Phasen	dispergierbar	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1035	Triacetin	90,00			Chitosan	10,00	inhomogen	nicht getestet	2 Phasen	dispergierbar	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1036	Triacetin	99,50			Quick soluble Agar Type N 900	0,50	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	unlöslich bei bis zu 100 °C, durch die Zugabe von Wasser bilden sich Schlieren die sich bei Abkühlung in Geltröpfchen umwandeln	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1037	Neutralöl	99,50			Quick soluble Agar Type N 900	0,50	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	unlöslich, Rühren und Erwärmung bis zu 100 °C, durch die Zugabe von Wasser bilden sich Schlieren die sich bei Abkühlung in Geltröpfchen umwandeln	flüssig, fest	nicht geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1038	Propandiol	99,50			Quick soluble Agar Type N 900	0,50	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	unlöslich bei bis zu 100 °C, durch die Zugabe von Wasser bilden sich Schlieren die sich bei Abkühlung in Geltröpfchen umwandeln	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1039	Triacetin	90,00			Schellack SSB 57 GR	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	unlöslich, bei RT und 250 U/min 30 min homogenisiert, dann weitere 30 min bei 250 U/min und 50 °C und weitere 60 min bei 500 U/min und 50 °C	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1040	Neutralöl	90,00			Schellack SSB 57 GR	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	unlöslich, bei RT und 250 U/min 30 min homogenisiert, dann weitere 30 min bei 250 U/min und 50 °C und weitere 60 min bei 500 U/min und 50 °C	flüssig, fest	nicht geeignet
HT1041	Propandiol	90,00			Schellack SSB 57 GR	10,00	inhomogen	homogen	homogen	bei RT und 250 U/min 30 min homogenisiert, dann weitere 30 min bei 250 U/min und 50 °C und weitere 60 min bei 500 U/min und 50 °C	flüssig,	geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1042	Propandiol	80,00			Schellack SSB 57 GR	20,00	inhomogen	homogen	homogen	bei 50 °C und 500 U/min 80 min erhitzt, dann weitere 40 min bei 100 °C	flüssig	geeignet
HT1043	Propandiol	70,00			Schellack SSB 57 GR	30,00	inhomogen	homogen	homogen	bei 50 °C und 500 U/min 80 min erhitzt, dann weitere 40 min bei 100 °C	flüssig,	geeignet
HT1044	Propandiol	50,00			Schellack SSB 57 GR	50,00	inhomogen	homogen	homogen	bei 50 °C und 500 U/min 80 min erhitzt, dann weitere 40 min bei 100 °C	flüssig, viskos	geeignet
HT1045	Triacetin	90,00			C*Tex-Instant 12602	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und flüssige Phase	nicht geeignet
HT1046	Neutralöl	90,00			C*Tex-Instant 12602	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und flüssige Phase	nicht geeignet
HT1047	Propandiol	90,00			C*Tex-Instant 12602	10,00	inhomogen	homogen	2 Phasen	rühren + erhitzen (150 °C) überstand, an Öl, Stärke leicht aufgequollen, Zugabe von Wasser gibt keine Verbesserung	flüssig, leicht viskos	nicht geeignet
HT1048	Propandiol	75,00			C*Tex-Instant 12602	25,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen, lässt sich nicht mischen	fest, pastös	nicht geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1049	Propandiol	60,00			C*Tex-Instant 12602	40,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen, lässt sich nicht mischen	fest, pastös	nicht geeignet
HT1050	Triacetin	90,00			Hi-Cap 100	10,00	inhomogen	nicht getestet	nicht getestet	rühren		nicht geeignet
HT1051	Neutralöl	90,00			Hi-Cap 100	10,00	inhomogen	nicht getestet	nicht getestet	rühren		nicht geeignet
HT1052	Propandiol	90,00			Hi-Cap 100	10,00	homogen	nicht getestet	homogen	rühren, lange stehen lassen, Inhomogenität im Turbiscan durch starke Blasenbildung	leicht viskos	geeignet
HT1053	Propandiol	80,00			Hi-Cap 100	20,00	homogen	nicht getestet	homogen	rühren, lange stehen lassen, Inhomogenität im Turbiscan durch starke Blasenbildung	viskos	geeignet
HT1054	Propandiol	70,00			Hi-Cap 100	30,00	homogen	nicht getestet	homogen	rühren, lange stehen lassen; Inhomogenität im Turbiscan durch starke Blasenbildung	zäh, zieht Fäden, klebrig	geeignet
HT1055	Triacetin	90,00			Capsul TA	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und ölige Phase	nicht geeignet
HT1056	Neutralöl	90,00			Capsul TA	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und ölige Phase	nicht geeignet
HT1057	Propandiol	90,00			Capsul TA	10,00	inhomogen	homogen	Sedimentation	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und ölige Phase	nicht geeignet
HT1058	Triacetin	90,00			N-Lok	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und ölige Phase	nicht geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1059	Neutralöl	90,00			N-Lok	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und ölige Phase	nicht geeignet
HT1060	Propandiol	90,00			N-Lok	10,00	inhomogen	homogen	Sedimentation	rühren + erhitzen (150 °C)	leicht viskos	bedingt geeignet
HT1061	Propandiol	80,00			N-Lok	20,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C)	leicht viskos	geeignet
HT1062	Propandiol	70,00			N-Lok	30,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C), Luftblasen nach 2 Tagen stabil	leicht viskos	geeignet
HT1063	Propandiol	60,00			N-Lok	40,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C), Luftblasen nach 2 Tagen stabil	sehr viskos	geeignet
HT1064	Triacetin	90,00			Textra Plus	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	feste + flüssige Phase	nicht geeignet
HT1065	Neutralöl	90,00			Textra Plus	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	feste + flüssige Phase	nicht geeignet
HT1066	Propandiol	90,00			Textra Plus	10,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (100 °C),	viskos	geeignet
HT1067	Propandiol	80,00			Textra Plus	20,00	inhomogen	homogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), keine Abfüllung in Turbiscan möglich	zäh, wie Kleister	geeignet
HT1068	Propandiol	70,00			Textra Plus	30,00	nicht getestet	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), zu zäh zum mischen	zäh	nicht geeignet
HT1069	Triacetin	90,00			Capsul	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und flüssige Phase	nicht geeignet
HT1070	Neutralöl	90,00			Capsul	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C)	feste und flüssige Phase	nicht geeignet
HT1071	Propandiol	90,00			Capsul	10,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C)	flüssig	geeignet

HT-ID	Lösungs- mittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Voraus- wahl er- wärmt	Turbiscan- messung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1072	Propandiol	80,00			Capsul	20,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C)	viskos	geeignet
HT1073	Propandiol	70,00			Capsul	30,00	inhomogen	homogen	Sedimentation	rühren + erhitzen (150 °C), geliert nicht	viskos	nicht geeignet
HT1074	Triacetin	90,00			Novation 1900	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1075	Neutralöl	90,00			Novation 1900	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1076	Propandiol	90,00			Novation 1900	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1077	Triacetin	90,00			Novation 1600	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1078	Neutralöl	90,00			Novation 1600	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1079	Propandiol	90,00			Novation 1600	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1080	Triacetin	90,00			Glucidex 21	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1081	Neutralöl	90,00			Glucidex 21	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssige und feste Phase	nicht geeignet
HT1082	Propandiol	90,00			Glucidex 21	10,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssig	geeignet
HT1083	Propandiol	80,00			Glucidex 21	20,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssig	geeignet
HT1084	Propandiol	70,00			Glucidex 21	30,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	leicht viskos	geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1085	Propandiol	60,00			Glucidex 21	40,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	viskos	geeignet
HT1086	Propandiol	90,00			Capsul TA	10,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	viskos	geeignet
HT1087	Propandiol	80,00			Capsul TA	20,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	viskos	geeignet
HT1088	Propandiol	70,00			Capsul TA	30,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	viskos	geeignet
HT1089	Triacetin	90,00			Hylon VII	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1090	Neutralöl	90,00			Hylon VII	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1091	Propandiol	90,00			Hylon VII	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1092	Triacetin	90,00			C*Gel 03402	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1093	Neutralöl	90,00			C*Gel 03402	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1094	Propandiol	90,00			C*Gel 03402	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1095	Triacetin	90,00			Weizenstärke 200	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1096	Neutralöl	90,00			Weizenstärke 200	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1097	Propandiol	90,00			Weizenstärke 200	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1098	Triacetin	90,00			C*EmCap 06376	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1099	Neutralöl	90,00			C*EmCap 06376	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet

HT-ID	Lösungs- mittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Voraus- wahl er- wärmt	Turbiscan- messung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1100	Propandiol	90,00			C*EmCap 06376	10,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	flüssig	geeignet
HT1101	Propandiol	80,00			C*EmCap 06376	20,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	leicht viskos	geeignet
HT1102	Propandiol	70,00			C*EmCap 06376	30,00	inhomogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C),	viskos	geeignet
HT1103	Triacetin	90,00			Kartoffel- stärke 7773	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1104	Neutralöl	90,00			Kartoffel- stärke 7773	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1105	Propandiol	90,00			Kartoffel- stärke 7773	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C),		nicht geeignet
HT1106	Triacetin	90,00			C*Dry MD 01915	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1107	Neutralöl	90,00			C*Dry MD 01915	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1108	Propandiol	90,00			C*Dry MD 01915	10,00	inhomogen	inhomogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich, klart auf		geeignet
HT1109	Propandiol	80,00			C*Dry MD 01915	20,00	inhomogen	inhomogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich, klart auf		geeignet
HT1110	Propandiol	70,00			C*Dry MD 01915	30,00	inhomogen	inhomogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich, klart auf		geeignet
HT1111	Propandiol	60,00			C*Dry MD 01915	40,00	inhomogen	inhomogen	homogen	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich, klart auf		geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1112	Triacetin	90,00	Xanthan	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht wird braun, intensiver Geruch		nicht geeignet
HT1113	Neutralöl	90,00	Xanthan	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht wird braun, intensiver Geruch		nicht geeignet
HT1114	Propandiol	90,00	Xanthan	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht wird braun, intensiver Geruch		nicht geeignet
HT1115	Triacetin	90,00	Traganth	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1116	Neutralöl	90,00	Traganth	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1117	Propandiol	90,00	Traganth	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1118	Propandiol	90,00	Traganth	10,00			inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (150 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1119	Triacetin	90,00			Glucidex 12	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1120	Neutralöl	90,00			Glucidex 12	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1121	Propandiol	90,00			Glucidex 12	10,00	homogen	inhomogen	Sedimentation	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich		nicht geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1122	Propandiol	60,00			Glucidex 12	40,00	homogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich		geeignet
HT1123	Propandiol	90,00			Glucidex 6	10,00	homogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich		geeignet
HT1124	Propandiol	60,00			Glucidex 6	40,00	homogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich		bedingt geeignet
HT1125	Triacetin	90,00			Johannisbrotkernmehl	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (50 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1126	Neutralöl	90,00			Johannisbrotkernmehl	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (50 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1127	Propandiol	90,00			Johannisbrotkernmehl	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (50 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1128	Triacetin	90,00			CEROKON Konjak Pulver Type CKA 5012	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1129	Neutralöl	90,00			CEROKON Konjak Pulver Type CKA 5012	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1130	Propandiol	90,00			CEROKON Konjak Pulver Type CKA 5012	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet

HT-ID	Lösungsmittel	Anteil in %	Additiv 1	Anteil in %	Additiv 2	Anteil in %	Vorauswahl RT	Vorauswahl erwärmt	Turbiscanmessung	Bemerkung	Konistenz bei RT	Ergebnis
HT1131	Triacetin	90,00			CEROKON Konjak Pulver Type CKAA 1220	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1132	Neutralöl	90,00			CEROKON Konjak Pulver Type CKAA 1220	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1133	Propandiol	90,00			CEROKON Konjak Pulver Type CKAA 1220	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1134	Triacetin	90,00			Resinogum DD IRX 29130	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1135	Neutralöl	90,00			Resinogum DD IRX 29130	10,00	homogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (50 °C), löst sich nicht		geeignet
HT1136	Neutralöl	90,00			Resinogum DD IRX 29130	10,00	inhomogen	inhomogen	nicht getestet	rühren + erhitzen (100 °C), löst sich nicht		nicht geeignet
HT1137	Neutralöl	80,00			Resinogum DD IRX 29130	20,00	homogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (50 °C), löst sich nicht		geeignet
HT1138	Neutralöl	70,00			Resinogum DD IRX 29130	30,00	homogen	homogen	homogen	rühren + erhitzen (50 °C), löst sich nicht		geeignet

9.1.2 Homogenitätstests mit Wasser

- Akaziengummi-Lösung I

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 65,54

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	27,54	20,06	5 min , Magnetrührer
Ethanol-Wasser (50:50)	37,56	20,01	5 min, Magnetrührer
Buttersre.ethylester	27,54	20,06	2 h, Magnetrührer
Limonen	27,56	20,02	1 h, Magnetrührer
Neutralöl	27,55	20,06	2 h, Magnetrührer
Propandiol	27,55	20,04	5 min , Magnetrührer

- Akaziengummi-Lösung II

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 57,59

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	46,09	19,98	5 min, Rührfisch
Ethanol-Wasser (50:50)	56,08	20,01	5 min, Rührfisch
Buttersre.ethylester	46,03	20,05	inhomogen
Limonen	46,06	20,02	2 h, Rührfisch
Neutralöl	46,03	20,09	inhomogen
Propandiol	45,86	20,37	5 min, Rührfisch

- Crystal Tex 626 [modifizierte Tapiokastärke, Dextrin]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 42,11

Modellschubstanz	geplanter Zusatz an Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	20	33,70	19,98	mit Rührfisch eingearbeitet
Ethanol	30			inhomogen
Ethanol-Wasser (50:50)	20	43,69	20,05	mit Rührfisch eingearbeitet
Ethanol-Wasser (50:50)	30	44,51	30,04	mit Rührfisch eingearbeitet
Ethanol-Wasser (50:50)	40	45,27	40,00	mit Rührfisch eingearbeitet
Buttersre.ethylester	20			inhomogen
Limonen	20			inhomogen
Neutralöl	20	33,69	20,00	mit Rührfisch eingearbeitet

Modellsubstanz	geplanter Zusatz an Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Propandiol	30	29,48	30,00	mit Rührfisch eingearbeitet
Propandiol	40	25,26	40,01	mit Rührfisch eingearbeitet

- Fibregum AS IRX 29830 [Akaziengummi] Lösung Nr. 1

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellsubstanz [%]: 49,95

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Homogenität	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	39,96	19,99	1 h stabil	2 min, Magnetrührer
Ethanol-Wasser (50:50)	49,97	20,07	1 h stabil	2 min, Magnetrührer
Buttersre.ethylester	39,93	20,04	inhomogen	-
Limonen	39,95	20,01	1 h stabil	16 h, Magnetrührer
Neutralöl	39,95	20,02	inhomogen	-
Propandiol	39,94	20,03	1 h stabil	2 min, Magnetrührer

- Hi-Cap 100 [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellsubstanz [%]: 38,13

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	30,50	20,02	Rührfisch, 1 Min
Ethanol-Wasser (50:50)	40,54	20,06	Rührfisch, 1 Min
Buttersre.ethylester	30,49	20,01	Rührfisch, 2 h
Limonen	30,50	20,01	Rührfisch, 10 h
Neutralöl	30,50	20,00	inhomogen
Propandiol	30,49	20,02	Rührfisch, 1 Min

- Capsul TA [chemisch modifizierte Tapiokastärke]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellsubstanz [%]: 40,41

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	32,32	20,03	Rührfisch, 1 Min
Ethanol-Wasser (50:50)	42,36	20,05	Rührfisch, 1 Min
Buttersre.ethylester	32,32	20,03	Rührfisch, 10 Min, 1000 U/min
Limonen	32,27	20,15	Rührfisch, 10 Min, 1000 U/min

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Neutralöl	32,31	20,06	Rührfisch, 5 Min, 1000 U/min
Propandiol	32,30	20,07	Rührfisch, 1 Min

- Methocel E 15 FG [HPMC]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellsubstanz [%]: 83,33

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	66,67	20,00	5 min, Magnetrührer
Ethanol-Wasser (50:50)	76,68	20,10	5 min, Magnetrührer
Buttersre.ethylester	66,65	20,00	inhomogen
Limonen	66,67	20,00	inhomogen
Neutralöl	66,65	20,02	inhomogen
Propandiol	66,59	20,09	5 min, Magnetrührer

- Marcoat [Schellack]-HPMC

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellsubstanz [%]: 78,90

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	63,10	20,03	5 min
Ethanol-Wasser (50:50)	73,12	19,97	5 min
Buttersre.ethylester	63,12	19,98	15 min
Limonen	63,12	20,00	15 min
Neutralöl	63,11	20,01	inhomogen
Propandiol	63,09	20,04	5 min

- Marcoat [Schellack]-HPMC-Triacetin

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellsubstanz [%]: 71,82

Modellsubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellsubstanz [%]	berechneter Anteil Modellsubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Ethanol	57,45	20,02	15 min mit Magnetrührer
Ethanol-Wasser (50:50)	67,45	20,04	15 min mit Magnetrührer
Buttersre.ethylester	57,48	20,00	4 h mit Magnetrührer
Limonen	57,45	20,02	inhomogen
Neutralöl	57,39	20,10	1 h mit Magnetrührer
Propandiol	47,78	33,47	15 min mit Magnetrührer

- Hylon VII [unmodifizierte Maisstärke mit hohem Amylosegehalt (ca. 70 %)]

Formulierung 1: Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 59,95

Formulierung 2: Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 74,83

In beiden Fällen war die Viskosität der Lösungen zu hoch, weitere Versuche wurden nicht durchgeführt.

- National M2 [Maltodextrin aus Tapioka, DE: 13-16]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 34,50

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	27,59	20,02	nicht mischbar (24h gerührt, Turrax, etc.)
Limonen	27,56	20,11	nicht mischbar (24h gerührt, Turrax, etc.)
Ethanol	27,61	19,98	mischbar, schon nach kurzer Zeit mit dem Rührer, immer unter Verschluss, Verluste nicht berücksichtigt)
Neutralöl	27,60	19,99	inhomogen

- N-Lok [chemisch modifizierte Wachsmaisstärke]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 45,80

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	36,62	20,05	nicht mischbar (2h gerührt, Turrax, etc.)
Limonen	36,53	20,24	nicht mischbar (2h gerührt, Turrax, etc.)
Ethanol	36,61	20,06	mischbar, schon nach kurzer Zeit mit dem Rührer, immer unter Verschluss, Verluste nicht berücksichtigt)
Neutralöl	36,67	19,93	inhomogen

- Crystal Tex 626 : National M2

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 29,42

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	23,53	20,00	sehr lange Rührzeit, erst dann einigermaßen homogen
Ethanol	23,54	20,00	mischbar, schon nach kurzer Zeit mit dem Rührer, immer unter Verschluss, Verluste nicht berücksichtigt)

- National M2 : Hi-Cap 100

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 29,42

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	23,53	20,01	nicht homogen mischbar (8h gerührt)
Ethanol	23,53	20,01	mischbar, schon nach kurzer Zeit mit dem Rührer, immer unter Verschluss, Verluste nicht berücksichtigt)

- Instant Soluble Gum Acaciam 3861 [Akaziengummi]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 35,71

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	28,56	20,02	nicht mischbar (24h gerührt)
Ethanol	28,56	20,01	homogen mischbar (trotz langem Rühren erst immer noch Phasenbildung, erst zum Schluss vermutlich homogen)

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 50,00

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	40,00	20,00	nicht mischbar (24h gerührt)
Ethanol	39,99	20,02	Scheinbar homogen mischbar (trotz langem Rühren erst immer noch Phasenbildung, erst zum Schluss vermutlich homogen)

- Spray dried Gum Acacia 386A [Akaziengummi]

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 41,76

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	33,40	20,02	nicht mischbar (24h gerührt)
Ethanol	33,40	20,03	homogen mischbar (trotz langem Rühren erst immer noch Phasenbildung, erst zum Schluss vermutlich homogen)

Wasseranteil der Ausgangsformulierung ohne Modellschubstanz [%]: 55,56

Modellschubstanz	berechneter Anteil Wasser in der Formulierung mit Modellschubstanz [%]	berechneter Anteil Modellschubstanz [%]	Beschreibung des Mischvorgang
Buttersre.ethylester	44,45	20,00	nicht mischbar (24h gerührt)
Ethanol	44,44	20,02	Scheinbar homogen mischbar (trotz langem Rühren erst immer noch Phasenbildung, erst zum Schluss vermutlich homogen)

9.2 Sprühversuche

9.2.1 Sprühversuchsprotokolle

Im Folgenden sind drei Beispiele für die Sprühprotokolle angegeben, sie wurden in einer Datenbank abgelegt. Die Übersicht der in dieser Arbeit durchgeführten Sprühversuche ist im nächsten Abschnitt aufgeführt.

<u>Sprühversuchsprotokoll</u>		S04Modick220506	
Arbeitsanweisung: A-ck-020-h-15.05.06-mp			
<hr/>			
<i>gesprüht von</i>	Päs, Henke	<i>am</i>	22.05.2006 <i>in</i> Freising
<i>Modellaroma*</i>		<i>auf</i>	Vivapur Mikrokristalline Cellulose Type 105
<i>Rezeptur:</i> *Sprühsg.e:Buttersäureel/H2O/HICapp100 (20:40:50)			
<hr/>			
<u>Temperaturen:</u>		<u>Sprühzeit in Min./Sek:</u> 1:40	
<i>Extraktbehälter</i>	25 °C		
<i>Extraktleitung</i>	35 °C	<u>Pulverdosierung:</u> mit CO2 / 2 bar	
<i>CO2-Leitung</i>	35 °C		
<i>Autoklav / Mischer</i>	35 °C	<u>Düse</u> HK 0,3 90(Schlick)	mit Drallkörper
<i>Sprühturm</i>	7 °C		
<u>Drücke:</u>			
<i>Sprühdruck</i>	80	bar	
<i>CO2 Dosierung in den Sprühturm</i>	keine		
<u>Eingesetzte Massen:</u>		<u>Beladung</u>	
<i>Masse gesamt</i>	1060 g	<i>Geplante Gesamtbeladung:</i>	30 % (w/w)
<i>Masse Trägerstoff</i>	700 g	<i>Gesamtbeladung laut Massenbilanz:</i>	25,5 % (w/w)
<i>Masse Plastiksack</i>	120 g	<i>Beladung ohne Additiv laut Massenbilanz:</i>	% (w/w)
<i>Masse Flüssigkeit</i>	248 g	<i>Gesamtbeladung laut Analyse:</i>	% (w/w)
<i>Anteil Additiv</i>	%	<i>Schüttdichte d. Sprühmusters:</i>	kg/m ³
<hr/>			
<u>Pulverbeschreibung:</u>			
rieselfähig, aber ca. 10gr. Feuchtagglomerate, werden abgesiebt, nach Sieben homogen, daher bei 26% nicht weiterbeladen			
<u>Bemerkungen:</u>			
Extraktpumpe in mm: 10-9-8			
Autoklav/Pumpe			
CO2-Pumpe in mm:10 , Sprühturm auf -10°C vorkühlen			
Mischung 4Tage nach Herstellung gesprüht			

Abbildung 45: Sprühversuchnr. 43

Sprühversuchsprotokoll S02Modick220506

Arbeitsanweisung: A-ck-020-h-15.05.06-mp

gesprüht von Päs, Henke am 22.05.2006 in Freising
 Modellaroma* auf Vivapur Mikrokristalline Cellulose Type 105

Rezeptur: *Sprühlg. b:EtOH/H₂O/HICapp100 (20:20:50)

<u>Temperaturen:</u>		<u>Sprühzeit in Min / Sek:</u>	2:00
Extraktbehälter	25 °C	<u>Pulverdosierung:</u>	mit CO ₂ / 2 bar
Extraktleitung	35 °C	<u>Düse</u>	HK 0,3 90°(Schlick) mit Drallkörper
CO ₂ -Leitung	35 °C		
Autoklav / Mischer	35 °C		
Sprühurm	7 °C		

Drücke:

Sprühdruck 80 bar

CO₂ Dosierung in den Sprühurm keine

<u>Eingesetzte Massen:</u>		<u>Beladung</u>	
Masse gesamt	1087 g	Geplante Gesamtbeladung:	30 % (w/w)
Masse Trägerstoff	700 g	Gesamtbeladung laut Massenbilanz:	27,6 % (w/w)
Masse Plastiksack	120 g	Beladung ohne Additiv laut Massenbilanz	% (w/w)
Masse Flüssigkeit	267 g	Gesamtbeladung laut Analyse	% (w/w)
Anteil Additiv	%	Schüttdichte d. Sprühmusters:	kg/m ³

Pulverbeschreibung:

inhomogen, Träger läßt sich nicht beladen, eventuell flüssiges CO₂-Bündel zu leer für Sprühversuch, Versuch kann aufgrund fehlender Verdickermischung nicht wiederholt werden

Bemerkungen:

Extraktpumpe in mm: 10-9-8
 Autoklav/Pumpe
 CO₂-Pumpe in mm: 10, Sprühurm auf -10°C vorkühlen
 Mischung 4Tage nach Herstellung gesprüht

Abbildung 46: Sprühversuchnr. 46

Sprühversuchsprotokoll S06Modick220506

Arbeitsanweisung: A-ck-020-h-15.05.06-mp

gesprüht von Päs, Henke am 22.05.2006 in Freising
 Modellaroma* auf Vivapur Mikrokristalline Cellulose Type 105

Rezeptur: *Sprühlg. d: Ethanol/H₂O/HICapp100 (20:40:50)

<u>Temperaturen:</u>		<u>Sprühzeit in Min / Sek:</u>	2:00
Extraktbehälter	25 °C	<u>Pulverdosierung:</u>	mit CO ₂ / 2 bar
Extraktleitung	35 °C	<u>Düse</u>	HK 0,3 90(Schlick) mit Drallkörper
CO ₂ -Leitung	35 °C		
Autoklav / Mischer	35 °C		
Sprühturm	7 °C		

Drücke:

Sprühdruck 80 bar
 CO₂ Dosierung in den Sprühturm keine

<u>Eingesetzte Massen:</u>	<u>Beladung</u>
Masse gesamt 1137 g	Geplante Gesamtbeladung: 30 % (w/w)
Masse Trägerstoff 700 g	Gesamtbeladung laut Massenbilanz: 31,0 % (w/w)
Masse Plastiksack 122 g	Beladung ohne Additiv laut Massenbilanz % (w/w)
Masse Flüssigkeit 315 g	Gesamtbeladung laut Analyse % (w/w)
Anteil Additiv %	Schüttdichte d. Sprühmusters: kg/m ³

Pulverbeschreibung:

wenige Feuchteagglomerate, nach Sieben homogen

Bemerkungen:

Extraktpumpe in mm: 10-9-8
 Autoklav/Pumpe
 CO₂-Pumpe in mm: 10, Sprühturm auf -10°C vorkühlen
 Mischung 4Tage nach Herstellung gesprüht

Abbildung 47: Sprühversuchnr. 47

9.2.2 Tabelle der durchgeführten Sprühversuche

Sprüh- ver- suchs- nr.	Anteil an der Sprühlösung		Anteil Sprüh- lösung auf dem Pulver [%]	Trägerstoff	Ergebnis
	Kern- material	Hüllmaterial			
1	Modellaroma in Triacetin	-	49,0	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	homogenes Pulver
2	Modellaroma in PG	-	9,9	C*Pur (C*Dry) MD 1908/ 7362	Träger wird angelöst; großer Klumpen
3	Modellaroma in PG	-	10,2	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
4	Modellaroma in PG	10 % Schel- lack	6,8	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
5	Modellaroma in PG	10 % Schel- lack	8,7	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
6	Modellaroma in PG	30 % Schel- lack	9,5	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
7	Modellaroma in PG	10 % Zein	11,6	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
8	Modellaroma in PG	10 % Zein	10,4	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
9	Modellaroma in PG	Akazien- gummi- Lösung I	8,0	Fibregum AS IRX 29830	leicht gelbes Pulver mit Klumpen, angelöst
10	Modellaroma in PG	Akazien- gummi- Lösung I	11,4	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
11	Modellaroma in PG	Akazien- gummi- Lösung I	9,6	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
12	Modellaroma in Neutralöl	-	10,2	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
13	Modellaroma in Neutralöl	10 % Kolo- phonium	11,4	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
14	Modellaroma in Neutralöl	10 % Kolo- phonium	12,5	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
15	Modellaroma in Neutralöl	10 % Kolo- phonium	10,0	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
16	Modellaroma in Neutralöl	25 % Kolo- phonium	3,4	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
17	Modellaroma in Neutralöl	25 % Kolo- phonium	10,2	Fibregum AS IRX 29830	homogenes, leicht gelbes Pulver
18	Modellaroma in Neutralöl	Akazien- gummi- Lösung I	6,8	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes, leicht gelbes Pulver

Sprüh- ver- suchs- nr.	Anteil an der Sprühlösung		Anteil Sprüh- lösung auf dem Pulver [%]	Trägerstoff	Ergebnis
	Kern- material	Hüllmaterial			
19	Modellaroma in Neutralöl	Akazien- gummi- Lösung I	8,9	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes, leicht gelbes Pulver
20	Modellaroma in Triacetin	Akazien- gummi- Lösung I	8,0	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
21	Modellaroma in Triacetin	Akazien- gummi- Lösung I	12,5	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
22	Orangenöl dunkel	Akazien- gummi- Lösung II	21,50	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines hellgelbes Pulver
23	Orangenöl dunkel	Akazien- gummi- Lösung II	26,50	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines hellgelbes Pulver, Anteil an Agglomerate < 1 %
24	Orangenöl dunkel	Akazien- gummi- Lösung II	25,90	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines hellgelbes Pulver, Anteil an Agglomerate < 1 %
25	Orangenöl dunkel	Akazien- gummi- Lösung II	27,00	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines hellgelbes Pulver, Anteil an Agglomerate < 1 %
26	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	34,20	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	Viele, feuchte und große Agglomerate, überladen
27	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	31,30	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines weisses Pulver, Anteil an Agglomerate < 1 %
28	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	30,20	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines weisses Pulver, Anteil an Agglomerate < 1 %
29	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	29,00	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	feines weisses Pulver, Anteil an Agglomerate < 1 %
30	Modellaroma in Propandiol	30 % Capsul TA + 10 % Wasser	16,8	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	Feuchtigkeitsnester (Extraktventil zu früh geöffnet), weisses Pulver
31	Modellaroma in Propandiol	30 % Capsul TA + 10 % Wasser	12,1	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	homogenes weisses Pulver
32	Modellaroma in Propandiol	30 % Capsul TA	0,0	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	weisses Pulver

Sprüh- ver- suchs- nr.	Anteil an der Sprühlösung		Anteil Sprüh- lösung auf dem Pulver [%]	Trägerstoff	Ergebnis
	Kern- material	Hüllmaterial			
33	Modellaroma in Propandiol	30 % Capsul TA	25,2	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	weisses Pulver
34	Modellaroma in Propandiol	30 % Capsul TA	10,6	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	homogenes weisses Pulver
35	Modellaroma in Propandiol	3 % Hi-Cap 100	9,5	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	homogenes weisses Pulver
36	Modellaroma in Propandiol	30 % Hi-Cap 100	5,3	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	homogenes weisses Pulver
37	Modellaroma in Propandiol	30 % Hi-Cap 100	8,7	Kartoffelstärke Aero-Myl 33	homogenes weisses Pulver
38	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	15,70	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
39	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	15,80	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
40	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	14,9	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
41	Modellaroma in Neutralöl (fünffachkon- zentriert)	Akazien- gummi- Lösung I	16,1	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	homogenes weisses Pulver
42	Modellaroma in Neutralöl		11,1	Vivapur Mikro- kristalline Cellu- lose Type 105	
43	Ethanol	30 % Wasser + 50 % Hi- Cap 100	30,1	Vivapur 105	nach Sieben homogen
44	Limonen	36,4 % Wasser + 45,4 % Hi- Cap 100	21,3	Vivapur 105	nach Sieben homogen
45	Ethanol	22,2 % Wasser + 55,6 % Hi- Cap 100	27,6	Vivapur 105	inhomogen, Träger läßt sich nicht beladen, mög- liche Ursache: Flüssig- CO ₂ wahrscheinlich leer; Versuch kann nicht wie- derholt werden, da Ver- dickermischung leer
46	But- tersäureethyl ester	36,4 % Wasser + 45,4 % Hi-	25,5	Vivapur 105	rieselfähig, aber ca. 1 % Feuchteagg., werden abgesiebt, nach Sieben homogen, 25% max.

Sprüh- ver- suchs- nr.	Anteil an der Sprühlösung		Anteil Sprüh- lösung auf dem Pulver [%]	Trägerstoff	Ergebnis
	Kern- material	Hüllmaterial			
47	Limonen	Cap 100 36,4 % Wasser + 45,4 % Hi- Cap 100	31	Vivapur 105	Beladung wenige Feuchteagglome- rate, nach Sieben homo- gen
48	Orangenöl	-	10,5	Vivapur 105	homogenes weisses Pulver

9.3 Sensorische Beurteilung

Anmerkung: Die Wirbelschichtprodukte werden im Protokoll als Flavocaps bezeichnet. Außerdem wurden firmeninterne Details geschwärzt.

	
<p>nur für Forschung</p>	
<p>Versuchsprotokoll allgemein</p>	
Datum:	26.09.05
Verteiler:	[Redacted]
Projekt:	[Redacted]
Projektbearbeitung:	[Redacted]
1. Aufgabenstellung:	Sensorik- und Lagertests mit Aromaöl-Emulsionen und realen Aromen
2. Durchführung:	Verkostung der flüssigen Aromen gegen flüssige Emulsionen, sowie Verkostung der mit den Lösungen hergestellten CPF- und Flavocaps-Pulvern
3. Ergebnis:	<p><u>Geruchliche Beurteilung der Pulver:</u></p> <p>-Basilikum: das CPF-Pulver riecht am frischesten, das Flavocapspulver der Emulsion dagegen am geringsten, das Flavocapspulver des Konzentrats ordnet sich dazwischen ein.</p> <p>-Orange: auch hier weißt das CPF-Pulver das frischeste und beste Geruchsprofil auf, es folgt das Flavocapskonzentrat und abschließend das Flavocapspulver der Emulsion.</p> <p>Bemerkung: es muß hierbei beachtet werden, das die Pulver unterschiedliche Gehalte an Aromen haben und so ein geruchlicher Rangordnungstest nicht durchführbar ist.</p>
<p>[Redacted]</p>	



nur für
Forschung

Sensorische Beurteilung durch Verkostung:

Alle Pulver sowie die Öle und Emulsionen wurden in der gleichen Endkonzentration zum Verkosten angesetzt.

Es ergaben sich folgende Ansätze:

für Flavocaps mit reinem Öl : 0,1g/100mL Verkostungslsg.
 für Flavocaps mit Emulsion : 0,333g/100mL Verkostungslsg.
 für CPF Orange : 0,15g/100mL Verkostungslsg.
 für CPF Basilikumkräuterölk.: 0,135g/100mL Verkostungslsg.
 Basilikumkräuterölkonz. : 0,04mL/300mL Verkostungslsg.
 Orangenöl : 0,004mL/300mL Verkostungslsg.
 Emulsionen : 0,4g/300mL Verkostungslsg.

Ergebnis Basilikum:

Bei einer Rangordnungsprüfung beurteilten 6 von 6 Prüfer das Flavocapspulver der Emulsion als am schwächsten.

4 der Prüfer beurteilten das Flavocapspulver des Konzentrats als am intensivsten im Geschmack, zwei Prüfer das CPF Pulver als stärker.

Ergebnis Orangenöl:

Hier beurteilten alle 6 Prüfer das CPF-Pulver als am schwächsten. Die beiden Flavocapspulver weichten nicht gravierend in der Intensität voneinander ab.

