

Dissertation ETH No. 15564

**A NEW CONTINUOUS PROCESS FOR  
GEL FORMATION FROM CONCENTRATED  
MILK PROTEIN DISPERSIONS**

A dissertation submitted to the

**SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH**

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by

**Beate A. Kornbrust**

Dipl.-Ing. Univ., Technische Universität München/Weihenstephan

born 09.02.1973  
citizen of Munich, Germany

Accepted on the recommendation of:

- Prof. Dr.-Ing. Erich J. Windhab, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, examiner
- Prof. Dr. Anne-Marie Hermansson, The Swedish Institute for Food and Biotechnology, co-examiner
- Dipl. Lm.-Ing. ETH Markus Stalder, EMMI Schweiz AG, co-examiner

# Summary

In the present work a new continuous process for chymosin induced gel formation, which starts from concentrated protein dispersions, is reported. Variable mechanical energy input during the gelling reaction was applied. This allowed the adjustment of texture and sensory properties of the resulting gel networks. Three main steps were investigated: (1) Characterization of the influence of shear treatment on gelling kinetics at a laboratory scale, (2) development of a continuous process for chymosin induced gel structures with varying mechanical energy input at a pilot plant scale, and (3) scale up to industrial size.

At laboratory scale, the influence of shear treatment on the gelling kinetics of concentrated skim milk powder dispersions was investigated. Shear treatment was applied to skim milk powder dispersions set to 20 %, 40 %, and 50 % dry matter content (DMC). Chymosin solution was added before shear treatment was applied which involved variable shear rates and shearing times. The increase in storage and loss moduli over time was, within the chosen experimental conditions, dependent on dry matter content, protein–chymosin ratio, shear rate, and shearing time. A more homogeneous mixing of concentrate and chymosin solution is achieved with increasing shear treatment. Structural rearrangements can be influenced by the applied shear treatment. Hydrolyzation and the collision probability of hydrolyzed casein micelles is enhanced owing to the shear treatment, which results in faster network formation. For 20 % DMC, a faster increase in storage and loss moduli with increasing shear rate was noted. At 40 % DMC, gelling kinetics showed a more complex behavior, depending on the applied shear rate and the chymosin concentration added. At different chymosin concentrations, applied shear treatment either enhanced or postponed the increase in storage and loss moduli up to around 800 seconds. 50 % DMC showed the most significant increase with increasing shear treatment. At a time of 1000 seconds high shear treated samples showed, at all chymosin concentrations, a trend to higher storage moduli compared to those samples where low or no shear treatment was applied. In experiments, where shear rate and shear time were further increased and exceeded a critical value, storage and loss moduli showed a trend towards reduced values over long measurement times (up to 12000 seconds). This was explicitly demonstrated for 40 % DMC.

Based on these findings, a continuous gel structuring process at the pilot plant scale was devised. The main points of focus during optimization were continuous production, homogeneous mixing of protein concentrate and chymosin solution, avoidance of whey drainage during production, mechanical energy input, and the related structure formation during production. The influence of mechanical energy input on the gel formation under continuous processing conditions (variable chymosin and dry matter concentrations) was also investigated, with respect to draw conditions. The impact of

mechanical energy input on the resulting gel structures was investigated for the newly developed gel shear reactor (GSR) as well as a Kinematica MT 5000 rotor/stator dispersing geometry. Gels at the pilot plant scale were produced using skim milk powder dispersions with 20 %, 40 %, and 50 % DMC and the same protein–chymosin ratios as for the laboratory scale. A tendency towards higher serum loss over time with increasing mechanical energy input and increasing chymosin concentration was seen for gel samples with 40 % DMC. Increasing storage moduli of the gel samples, produced using the GSR, were achieved with increasing mechanical energy input up to a critical specific mechanical energy input. Exceeding this critical mechanical energy input led to decreased storage moduli for the resulting gel structures. This effect was most pronounced for 20 % DMC. The strongly enhanced mechanical energy input with the Kinematica MT 5000 was shown to be beyond the critical mechanical energy input, causing gel weakening with respect to dynamic moduli. However, the fracture forces measured for such gels did not exhibit the same tendency. An increase in fracture forces was measured when experiments were performed with the Kinematica MT 5000.

In a third step, the newly developed CONTIGEL (CONTInuous shear influenced GEL formation) process was installed at an industrial scale in cooperation with EMMI Schweiz AG. This installation allowed the production of a first generation of milk protein gels following the newly developed process. Initial industrial experiments were performed using three different milk concentrate recipes of varying fat content and varying pH. Three experimental conditions (high, medium, and no shear treatment) were compared. Higher storage moduli were found for no shear treated samples compared to high shear treated samples. Higher fat content and lower pH lead towards highest storage moduli at medium or no shear treatment. Fracture forces for high shear treated samples increased for all recipes, compared to samples where no shear treatment was applied. Lower fat content resulted in highest fracture forces at medium shear treatment. An increase in fat content and a lower pH led to an increase in serum loss over time, under comparable mechanical energy input conditions. Confocal images showed denser structures for most high shear treated samples, though this could not be validated for all experiments performed. Pore sizes evaluated from TEM images showed a narrower pore size distribution at high shear treatment for samples with higher fat content and lower pH. Initial non-professional sensory evaluation showed smoother gel structures for high shear treatment for all recipes. Samples, where no shear treatment was applied, were characterized as rough and crumbly.

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von chymosininduzierten Gelstrukturen, ausgehend von hohen Trockensubstanzgehalten, entwickelt. Sensorische und strukturelle Eigenschaften der erhaltenen Gele wurden dabei mittels mechanischen Energieeintrages während der Gelbildung beeinflusst. Schwerpunkte dieser Arbeit waren: (1) Laborversuche zur Charakterisierung der Gelbildungskinetik bei variablem mechanischen Energieeintrag, (2) Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses zur chymosininduzierten Gelbildung, bei dem variabler mechanischer Energieeintrag ermöglicht wurde, und (3) anschließende Übertragung in den industriellen Maßstab.

Der Einfluss des mechanischen Energieeintrages (definierte Schergeschwindigkeit und -zeit) auf die Gelbildungskinetik wurde ausgehend von Magermilchpulverkonzentraten mit Trockensubstanzgehalten von 20 %, 40 % und 50 % untersucht. Die Chymosinzugabe erfolgte vor der Scherbeanspruchung der Konzentrate. Der Anstieg der Speicher- und Verlustmoduli war unter den gewählten Versuchsbedingungen abhängig von den Trockensubstanzgehalten, dem Protein-Chymosin Verhältnis und der Dauer der Scherbeanspruchung. Durch erhöhte Schergeschwindigkeit und damit erhöhtem Energieeintrag kurz nach Chymosinzugabe wird die Homogenität der Durchmischung von Magermilchpulverkonzentrat und Chymosin gefördert. Strukturelle Umlagerungen können durch mechanischen Energieeintrag während der Gelbildung beeinflusst werden. Das mögliche Aufeinandertreffen zweier hydrolysierter Kaseinmizellen wird wahrscheinlicher und führt zu einer schnelleren Gelbildung und einem schnelleren Anstieg der Speicher- und Verlustmoduli. Für einen Trockensubstanzgehalt von 20 % wurde eine Erhöhung der Speicher- und Verlustmoduli als Funktion der Zeit mit zunehmender Scherbeanspruchung gemessen. Trockensubstanzgehalte von 40 % wiesen ein komplexeres Zusammenwirken von Scherbeanspruchung und Chymosinkonzentration auf. Je nach Chymosinkonzentration konnte während einer Messzeit von ungefähr 800 Sekunden durch Variation des mechanischen Energieeintrages entweder ein früherer oder ein verzögerter Anstieg der Speicher- und Verlustmoduli gemessen werden. Bei einem Trockensubstanzgehalt von 50 % war der Einfluss der Scherung auf die Zunahme der Speicher- und Verlustmoduli als Funktion der Zeit am deutlichsten zu sehen. Für alle getesteten Versuchsbedingungen wurde nach einer Messzeit von 1000 Sekunden die Tendenz zu höheren Speichermoduli mit ansteigendem mechanischen Energieeintrag gemessen. Das Überschreiten eines kritischen mechanischen Energieeintrages (Schergeschwindigkeit und Scherdauer) resultierte in geringeren Speicher- und Verlustmoduli bei einer Messzeit von ungefähr 12000 Sekunden, wie exemplarisch am Trockensubstanzgehalt von 40 % dargestellt.

Aufbauend auf den Laborergebnissen wurde ein Pilotprozess im Technikumsmaß-

stab für die kontinuierliche Gelbildung entwickelt. Schwerpunkte bei dieser Entwicklung waren die kontinuierliche Produktion, die kontinuierliche homogene Durchmischung von Chymosin und Konzentrat, der variable mechanische Energieeintrag während der Gelbildung und die Vermeidung von Molke-Drainage. Mechanischer Energieeintrag und die damit verbundene Auswirkung auf die Textureigenschaften der erhaltenen Gele wurden durch Versuche mit dem neuentwickelten Gel-Scher-Reaktor (GSR) und, als Vergleich dazu, mit der Kinematica MT 5000 Rotor/Stator-Dispergiermaschine charakterisiert. Gelstrukturen wurden basierend auf Magermilchpulverkonzentraten mit Trockensubstanzgehalten von 20 %, 40 % und 50 % und mit zu den Laborversuchen vergleichbaren Protein-Chymosin Verhältnissen hergestellt. Trockensubstanzgehalte von 40 % wiesen eine Tendenz zu höherer Molke-Drainage mit erhöhtem mechanischen Energieeintrag auf. Höhere Speichermoduli wurden bis zum Erreichen eines kritischen mechanischen Energieeintrages gemessen. Eine Überschreitung des kritischen mechanischen Energieeintrages resultierte in Gelstrukturen mit geringeren Speichermoduli. Dies war bei einem Trockensubstanzgehalt von 20 % am ausgeprägtesten. Versuche, die mit der Kinematica MT 5000 durchgeführt wurden, überschritten den kritischen Energieeintrag. Gele, die mit dem GSR oder der Kinematica MT 5000 produziert wurden, wiesen steigende Bruchkräfte mit erhöhtem Energieeintrag auf.

In einem dritten Schritt wurde das neu entwickelte Verfahren in Zusammenarbeit mit der EMMI Schweiz AG (CONTIGEL-Anlage: CONTInuos shear influenced GEL formation) in den industriellen Maßstab übertragen. Erste Versuche wurden anhand dreier Rezepturen, basierend auf Proteinkonzentraten mit verschiedenen Fett- und pH-Werten, durchgeführt. Drei verschiedene Versuchsbedingungen (hohe, mittlere und keine Scherbeanspruchung) wurden untersucht. Höhere Speichermoduli wurden bei unbeanspruchten Gelproben im Vergleich zu hoch beanspruchten Proben gemessen. Höherer Fettgehalt und geringerer pH-Wert ergaben höchste Speichermoduli bei mittlerer Scherung. Bruchkräfte der erhaltenen Gelstrukturen wiesen eine Zunahme bei hoher Scherbeanspruchung auf. Geringer Fettgehalt zeigte höchste Bruchkräfte bei mittlerer oder keiner Scherung. Dichtere, homogenere Gelstrukturen bei hoher Scherbeanspruchung wurden mittels konfokaler Mikroskopie beobachtet, jedoch nicht bei allen Proben gleich ausgeprägt. Bei hoher Scherbeanspruchung von Proben mit erhöhtem Fettgehalt und geringerem pH-Wert zeigte sich der Trend zu einer engeren Porengrößenverteilung, wie anhand von TEM Bildern ermittelt wurde. In einer ersten, nicht wissenschaftlichen sensorischen Verkostung wurden Gelstrukturen, die unter hoher mechanischer Scherbeanspruchung hergestellt wurden, als geschmeidig charakterisiert. Ohne mechanischen Energieeintrag produzierte Gelstrukturen wurden als rau und krümelig empfunden.