

Einfluss des molekularen Aufbaus von Emulgatoren, Fettkugelgröße und Temperaturführung im Abkühlschritt auf die Fettkristallinität und Texturstabilität von Produkten aus emulgierten Triglyceriden



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Heike P. Karbstein/Philipp Schochat Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie FG Lebensmitteltechnologie und -materialwissenschaften Prof. Dr. Stephan Drusch
Industriegruppe(n):	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin
Projektkoordinatorin:	Dr. Katja Bode DMK Deutsches Milchkontor GmbH, Zeven
Laufzeit:	2020 – 2023
Zuwendungssumme:	€ 488.218,--

Ausgangssituation

Viele Milchprodukte bestehen aus Triglyceriden, die in proteinreichen kontinuierlichen Phasen emulgiert sind. Sie werden flüssig oder in Form von Pulvern vermarktet. Beispiele sind H-Milch- und Sahneprodukte, klassische Trockenmilcherzeugnisse, wie Instantgetränke, Kaffeeweißer, oder diätetische Lebensmittel, wie flüssige und sprühgetrocknete Säuglingsanfangs- und Folgenahrung. Ihnen ist gemein, dass sie über mehrere Monate bis Jahre stabil bleiben müssen und dabei ihre Produktfunktionalität nicht verlieren dürfen. Die Mikrostruktur der Emulsion darf sich über diese langen Zeiträume nicht verändern. Zur Herstellung dieser Produkte wird die Fettphase (meist eine Mischung von Triglyceriden) weit über den Schmelzpunkt erwärmt und in einer proteinreichen wässrigen Phase emulgiert (Einstellung der Tropfengröße) und anschließend abgekühlt, um die Fettphase zu kristallisieren (Schmelzemulgierprozess). Die Produkte werden anschließend durch UHT-Behandlung (Ultra-hocherhitzung) oder Sprüh Trocknung haltbar gemacht. Zur Stabilisierung der Tropfen werden oft niedermolekulare Emulgatoren zugesetzt. Beim Trocknen erstarren in der wässrigen Phase gelöste oligomere Kohlenhydrate und Lactose kristallin und/oder amorph. Bei der Lagerung und dem Transport kann es allerdings aufgrund von Temperaturschwankungen zu Aggregationen und (Teil-)Koaleszenzvorgängen der Fettpartikel sowie zur Rekristallisation der Lactose kommen. Konsumenten nehmen diese Texturveränderungen in flüssigen Produkten durch ein Aufrahmen der Fettphase und in Pulvern durch ein Verklumpen wahr. Diese Phänomene sind eine Folge der Phasenübergänge in den dispers verteilten Triglyceriden (Öltropfen zu Festfett), der Stabilisierung der Grenzflächen zur wässrigen kontinuierlichen Phase und der Rekristallisation von Lactose. Das gezielte

Einstellen der Kristallinität der Fettpartikel und der Aufbau eines stabilen Grenzflächenfilms sind damit von zentraler Bedeutung bei der Formulierung dieser Produktgruppe.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Einfluss des molekularen Aufbaus von Emulgatoren, Fettkugelgröße und Temperaturführung im Abkühlschritt auf die Fettkristallinität und Texturstabilität von Produkten aus emulgierten Triglyceriden zu untersuchen. Es sollte Basiswissen geschaffen werden, auf dessen Grundlage Unternehmen Inhaltsstoffe so auswählen und ihre Herstellungsverfahren so steuern können, dass Produkte eine verbesserte Textur aufweisen und diese über längere Zeiträume stabil bleibt.

Forschungsergebnis

Es wurde festgestellt (AP 1), dass die eingesetzten Emulgatoren (Tween 60, BrijS 20, Span 60) als Template fungierten und die Ausbildung eines kristallinen Netzwerkes an der Grenzfläche begünstigten. Das von Tween 60 und BrijS 20 gebildete Netzwerk war weniger kompakt (= instabiler) als das Span-60-Netzwerk. Durch die gezielte Auswahl des Emulgators kann somit die Stabilität einer Emulsion beeinflusst werden: Bei gleicher Fettsäurezusammensetzung, aber kleinerer hydrophoben Kopfgruppe wurde mehr Emulgator in die Grenzfläche eingebaut; dadurch entstand ein dichteres, stabileres Netzwerk. Anschließend wurde die kritische Grenzflächenbelegungskonzentration von β -Lactoglobulin (β -lg) bestimmt. Die Sättigung des Fettsäurerestes des Phospholipides ist entscheidend für das Vorhandensein von Protein-Phospholipid-Wechselwirkungen. Bei gesättigtem Phosphatidylcholin konnte die Ausbildung eines gemeinsamen Protein-Phospholipid-Netzwerkes nachgewiesen werden, bei ungesättigter Phosphatidylethanolamin wurden die Proteine von der Grenzfläche verdrängt, was zu einem instabilen Grenzflächenfilm führte.

Es zeigte sich ferner (AP 2), dass mit steigender Unterkühlung der Anteil kristallisierter Tropfen (Kristallisationsindex KI) stark ansteigt. Allerdings konnte bei den wenigsten Proben eine vollständige Kristallisation der Emulsion (KI = 1 bzw. 100 %) beobachtet werden. Beim vollständigen Aufschmelzen kristallisierter Partikel kann es zudem zum Zerfall der emulgierten Triglyceride kommen, was in der Literatur auch als „Selbstemulgieren“ bezeichnet wird. Bei emulgiertem Trilaurin und Tripalmitin war eine sehr hohe Unterkühlung zwischen 32 K und 42 K erforderlich, um Festfettgehalte (SFC) von mehr als 30 % zu erzielen. Wurde nur mit β -lg emulgiert, lag der SFC maximal bei ca. 80 %. In Mischungen aus β -lg und Phospholipiden (PL) traten – je nach molekularer Zusammensetzung der PL – unterschiedliche Effekte auf: Mit β -lg und ungesättigten PL (DOPE) wurde die Kristallisation gehemmt, während mit gesättigten PL (DSPE) sogar ein SFC von 100 % erreicht werden konnte. Es ist zu vermuten, dass zwischen β -lg und PLs eine Komplexbildung stattgefunden hat und damit der erwartete Template-Effekt gehemmt ist.

Lagerversuche wurden unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt (AP 3). Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz von co-adsorbierten PL die kolloidale Stabilität verbessert wird. Bereits aufgerahmte Schichten konnten wieder dispergiert werden, es kam also nicht zu irreversiblen Veränderungen. Auch fand bei zusätzlichem Einsatz der PL weniger Aggregation statt. Im Gegensatz zu den reinen Grenzflächenuntersuchungen konnte hier kein Einfluss der Größe der hydrophilen Kopfgruppe auf die kolloidale Stabilität festgestellt werden. Auch die mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Differentieller-Scanning-Kalorimetrie (DSC) beobachteten polymorphen Übergänge konnten nicht mit der beobachteten kolloidalen Stabilität korreliert werden. Zwar können diese Übergänge zu unbelegten Grenzflächen führen, diese werden dann aber durch die im Überschuss vorhandenen β -lg und PL-Moleküle schnell genug wieder belegt. Schnelles Abkühlen der Emulsionen nach dem Schmelzemulgieren führte bei allen Proben zu engeren und monodispersen Partikelgrößenverteilungen. In diesen Proben wurden auch keine Hinweise auf polymorphe Übergänge gefunden. Die kolloidalen Instabilitäten konnten aber auch durch hohe Abkühlraten (10 K/min) nicht vollständig verhindert werden.

Es wurde bestätigt (AP 4), dass eine Formulierung mit hohem Anteil an stabilen Kristallen in der Fettphase auch dann als Pulver stabil bleibt, wenn Lagerbedingungen herrschen, bei denen Lactose rekristallisiert. Ein Zusatz an PL sorgte nicht für eine nennenswerte Änderung der Selbstemulgierung im Vergleich zur reinen β -lg-Referenzprobe. In Proben, die mit gesättigten PL in Kombination mit β -lg stabilisiert wurden, wurde gegenüber der Kombination aus β -lg mit ungesättigten PL eine höhere Prozess- und Lagerstabilität gefunden, vergleichbar mit

β -Ig-Referenzproben. Durch die Verwendung von gesättigten PL in Kombination mit β -Ig erhöht sich Stabilität der Pulver auch bei erschwerten Lagerbedingungen (Hitze, Luftfeuchte). Bei Verwendung ungesättigter PL in Kombination mit β -Ig werden die Proteine von der Grenzfläche verdrängt, was zu Öltropfenaggregation und Koaleszenz und damit zu einer höheren Menge an freiem Oberflächenfett im Pulver führt.

Anhand von Säuglingsanfangsnahrung (SAN) wurde bestätigt (AP 5), dass durch Emulgierung die Kristallisation stark reduziert wird gegenüber der entsprechenden Bulkphase. Dieser Effekt wird bei gemischten Fetten mit unterschiedlichem Schmelzbereich weiter verstärkt. Auch konnte bestätigt werden, dass bei kleiner Kopfgruppe mehr Emulgator in die Grenzfläche eingebaut wird, wodurch die Prozessstabilität der Grenzfläche steigt. Gesättigte PL führen in Kombination mit β -Ig zu Grenzflächen mit hohen elastischen Anteilen und die Prozessstabilität der Emulsion steigt. Ungesättigte PL führen in Kombination mit β -Ig dagegen zu viskoserem Grenzflächen und die Prozessstabilität sinkt.

Wirtschaftliche Bedeutung

Im Jahr 2022 erwirtschaftete die milchverarbeitende Industrie in Deutschland mit knapp 40.000 Beschäftigten an über 155 Standorten einen Umsatz von mehr als 35 Mrd. €. Durch die 2015 ausgelaufene EU-weit geregelte Milchmengenproduktionsbeschränkung hat sich der innereuropäische und der internationale Wettbewerb intensiviert. Haltbare Milchprodukte unterliegen hohen Anforderungen an die Stabilität der Textur. Hersteller müssen eine gleichbleibende Produktfunktionalität von flüssigen und pulverförmigen Produkten mit Mindesthaltbarkeitszeiten von über einem Jahr garantieren. Texturveränderungen treten insbesondere bei ungünstigen klimatischen Bedingungen, wie warmen Temperaturen und erhöhten Luftfeuchten, auf, wie sie in typischen Exportländern (Afrika, Arabische Halbinsel, Asien) und aufgrund des Klimawandels mittlerweile auch in Deutschland gefunden werden. Um am Markt bestehen zu können, müssen deutsche Hersteller Produkte anbieten, die eine hohe Temperatur- und Luftfeuchtetoleranz über immer längere Haltbarkeitszeiten aufweisen. Insbesondere kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) mit ihrer höheren Flexibilität in der Produktion und der Option, Kleinchargen produzieren zu können, bietet dies die Möglichkeit, sich abseits der Massenware mit innovativen und qualitativ hochwertigen Spezialprodukten neue Käufergruppen zu erschließen und ihre Wettbewerbsfähigkeit zu stärken.

Mit den Ergebnissen wurde eine Datengrundlage geschaffen, mit deren Hilfe die Auswahl an Formulierungshilfsstoffen vereinfacht wird, indem die Zusammenhänge zwischen dem molekularen Aufbau der Emulgatoren und dem Kristallisationsverhalten der damit stabilisierten Fettphase systematisch untersucht wurden. In Hinblick auf die Stabilität der Produkte wurde zudem erarbeitet, wie sich Formulierungs- und Prozessparameter auf die Vorgänge der Aggregatbildung und dem daraus resultierenden Verlust an Produkttexturen auswirken. Es wurden Handlungsempfehlungen zur Hilfsstoffauswahl und Prozessführung abgeleitet.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2023.
2. Reiner, J., Schwenkschuster, M., Harnisch, L., Gaukel, V. & Karbstein, H. P.: Assessment of Triglyceride Droplet Crystallization Using Mixtures of β -Lactoglobulin and Phospholipids as Emulsifiers. Proc. 11 (9), 2600, <https://doi.org/10.3390/pr11092600> (2023).
3. Reiner, J., Schüler, C., Gaukel, V. & Karbstein, H. P.: Effects of Cooling Rate and Emulsifier Combination on the Colloidal Stability of Crystalline Dispersions Stabilized by Phospholipids and β -Lactoglobulin. Coll. Interfac. 7 (2), 45, <https://doi.org/10.3390/colloids7020045> (2023).
4. Reiner, J., Martin, D., Ott, F., Harnisch, L., Gaukel, V. & Karbstein, H. P.: Influence of the Triglyceride Composition, Surfactant Concentration and Time-Temperature Conditions on the Particle Morphology in Dispersions. Coll. Interfac. 7 (1), 22, <https://doi.org/10.3390/colloids7010022> (2023).
5. Reiner, J.: Assessment of droplet self-shaping and crystallization during temperature fluctuations exceeding the melting temperature of the dispersed phase. Coll. Surfac. A 656, Part B, 130498, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130498> (2023).

Weiteres Informationsmaterial

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik
Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe
Tel.: +49 721 608-42497
Fax: +49 721 608-45967
E-Mail: heike.karbstein@kit.edu

Technische Universität Berlin
Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie
FG Lebensmitteltechnologie und -materialwissenschaften
Königin-Luise-Straße 22, 14195 Berlin
Tel.: +49 30 314-71821
Fax: +49 30 314-71492
E-Mail: stephan.drusch@tu-berlin.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

Förderhinweis

... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © Brückner-Gühmann/TU Berlin

Stand: 16. November 2023