

## Mehr aus Molkenpermeat: Nutzung des intrinsischen Karamellisierungspotenzials zur Herstellung eigensüßer Zutaten mit definierten Farb- und Aromaeigenschaften

<b>Koordination:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Technische Universität Dresden Institut für Lebensmittelchemie Professur für Lebensmittelchemie Prof. Dr. Thomas Henle/Dr. Anke Förster
<b>Industriegruppe:</b>	Milchindustrieverband e.V., Berlin
	Projektkoordinator: Dr. Konrad Naßl, Zott SE & Co.KG, Mertingen
<b>Laufzeit:</b>	2014 - 2016
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 261.650,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Molkenpermeate fallen in der deutschen Milchwirtschaft in großen Mengen als Nebenprodukt der Käseherstellung bzw. der Gewinnung von Molkenproteinen an. Die Nutzung dieses Rohstoffs beschränkt sich derzeit hauptsächlich auf eine Aufkonzentrierung und Aktivierung der „latenten“ Süßkraft der enthaltenen Lactose durch enzymatische Hydrolyse. Bei einigen Rezepturen, wie Pudding, gelingt durch Einsatz von Molkenpermeaten als Trockenmasse-Äquivalente eine Einsparung von bis zu 20 % des zugegebenen Kristallzuckers und damit eine Verringerung des Energiegehaltes um ca. 15 %. Trotz Senkung der Gesamtkosten ist jedoch eine wirtschaftliche Rentabilität nicht immer gegeben.

Die Motivation für das vorliegende Projekt bestand daher in der Gewinnung neuer Produkte aus lactosehydrolysierten Molkenpermeaten mit neuer und höherer Wertschöpfung. Diese Produkte sollten über die Erhöhung der Süßkraft hinausgehende Eigenschaften haben und so als attraktive Ingredienzien für Lebensmittel eingesetzt werden können, konkret als süßer Sirup mit definierten Karamelleigenschaften.

Es ist bekannt, dass Zucker in Karamellisierungs- bzw. MAILLARD-Reaktionen zu bräunungs- und aromarelevanten Produkten umgesetzt werden können. Lactosehydrolysierte Molkenpermeate enthalten die für die Reaktionen erforderlichen Ausgangsprodukte (Glucose, Galactose, Lactose, Aminokomponenten in der NPN-Fraktion). Entsprechende Umsetzungen wurden bislang als prozessinduzierte Effekte bei der Herstellung und Lagerung von Konzentraten bzw. Pulvern aus Molke und Molkeprodukten als nachteilig angesehen. Ziel des Forschungsvorhabens war es, diese Prozesse gezielt auszunutzen und derart zu steuern, dass in Molkenpermeaten definierter Zusammensetzung erwünschte und damit praktisch nutzbare Karamell-Eigenschaften generiert werden.

### Forschungsergebnis:

Die Untersuchungen wurden unter Verwendung von lactosehydrolysierten, ultrafiltrierten Mozzarellamolkenpermeaten und sowie Milchpermeaten als Modell für verschiedene Molketypen durchgeführt. Durch Erhitzung im Modellmaßstab für bis zu 1.300 min bei 85 bis

120°C konnte gezeigt werden, dass für Rohstoffe mit hohen Trockenmassen, hohen Nicht-Protein-Stickstoff-Gehalten (NPN), sowie weitgehender Lactosehydrolyse die höchsten Bräunungsgrade erzielt werden konnten. Als zusätzlich fördernd erwiesen sich niedrige Calciumgehalte sowie hohe Ausgangs-pH-Werte von 5,3 (Mozzarellamolke) bis 6,4 (Süßmolken). Niedrigere pH-Werte um 4,6 (Sauermolke) führten neben einer verminderten Bräunung zu einer verstärkten Bildung der Prozesskontaminante 5-Hydroxymethylfurfural. Lactosehydrolysierte Konzentrate aus Süßmolkenpermeaten boten damit die besten Rohstoffvoraussetzungen. Die erzielten Bräunungsgrade lagen im Bereich von kommerziellen Karamellzuckersirupen, während handelsübliche Zuckerkulöre um den Faktor 3 bis 8 stärkere Bräunungsgrade aufwiesen. Beim HMF-Gehalt entsprachen die im Laufe des Projektes erhaltenen Karamelle den Zuckerkulören, während die Karamellzuckersirupe weit höhere Gehalte aufwiesen.

Eine weitere Steigerung der Bräunung ließ sich durch Zusatz von Aminosäuren und Molkenproteinhydrolysaten zur Erhöhung der NPN-Fraktion erreichen. Diese Komponenten wirken als Katalysator für den Ablauf der MAILLARD-Reaktion. Fördernd wirkte ferner eine Erhöhung des pH-Wertes ins basische Milieu. Dies ging jedoch mit einer verstärkten Bildung von HMF sowie der durch EU-Verordnung Nr. 231/ 2012/EG der Kommission vom 9.3.2012 reglementierten Prozesskontaminanten 4-Methylimidazol (4-MEI) und 1,2,3,4- Tetrahydroxybutylimidazol (THI) einher. Bei Einstellung des pH-Wertes mit Ammoniak auf pH 11 kam es dabei zu einer Überschreitung des für THI in Ammoniak-Zuckerkulör geltenden Grenzwertes von 10 mg/kg. Im Rahmen des Projektes ohne weitere Modifizierung des Rohstoffes hergestellte Karamelle lagen weit unter den Grenzwerten.

Durch sensorische Untersuchungen mit einem im Projekt zusammengestellten und geschulten Panel konnte gezeigt werden, dass Karamellpuddinge, die unter Verwendung karamellisierter Molkenpermeate hergestellt wurden, im Vergleich zu kommerziellen Produkten entsprechender Rezeptur ähnliche Beliebtheit trotz abweichender Aromaqualität erreichen. Bei der Textur wurden keine Unterschiede festgestellt. Auch die instrumentell-analytische Erfassung individueller Aromastoffe (Maltol, Furaneol, Norfuraneol, Cycloten) ergab ähn-

liche Gehalte wie in kommerziellen Karamellzuckersirupen. Ein eindeutiger Parameter zur Förderung der Aromabildung konnte nicht identifiziert werden. Es deutete sich jedoch an, dass sowohl der pH-Wert als auch die Herstellungstechnik maßgeblichen Einfluss haben. In ersten Versuchen zum Übertrag der Methode auf molkereitechnische Anlagen zeigte sich, dass sowohl Bräunung als auch Aromabildung bei Erhitzung in einem Durchflusserhitzer im Vergleich zur statischen Inkubation stark gefördert werden.

Untersuchungen zur Lagerstabilität der Projektkaramelle belegten deren Haltbarkeit bei Raum- und Kühlschranktemperatur über 6 Monate. Versuche zur weiteren Haltbarkeitssteigerung durch Trocknung der Produkte zeigten, dass die Sprühtrocknung nicht, die Gefriertrocknung bedingt und eine Walzentrocknung am besten für die Matrix geeignet war. Letztere geht jedoch mit Nachbräunung und Nachbildung von Aromastoffen einher, was das Potential zur gezielten Nutzung zur Karamellisierung bietet und weiter untersucht werden sollte.

Insgesamt bestätigten die durchgeführten Untersuchungen das Potential von lactosehydrolysierten, ultrafiltrierten Molken- und Milchpermeaten zur Generierung farb- und aromagebender Zutaten. Versuche im Molkereitechnikum belegten die Anwendbarkeit im Molkereibetrieb, wobei der Prozess aus dem Labor allerdings nicht direkt übertragbar war. Sensorische Untersuchungen in einer Puddingmatrix zeigten die Akzeptanz der erzeugten Produkte. Die Walzentrocknung wurde als eine vielversprechende Möglichkeit zur weiteren Optimierung der Karamelle identifiziert.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Im Jahr 2015 erwirtschaftete der milchverarbeitende Sektor mit gut 35.000 Beschäftigten an 148 Betriebsstandorten ein Umsatzvolumen von 23 Mrd. €. Neben Desserts und Milchfrischprodukten, wie Joghurt, kommt dem käseproduzierenden Bereich mit einer jährlichen Produktionsmenge von 2,3 Mio. eine hervorgehobene Rolle zu. Innerhalb der EU ist Deutschland führender Exporteur von Käse und Käseprodukten und als solcher dem internationalen Wettbewerb ausgesetzt. Dementsprechend finden bei der Käseherstellung

mittlerweile ganzheitliche wirtschaftliche Betrachtungen statt. Das Nebenprodukt Molkenpermeat ist daher von wirtschaftlichem Interesse. Ausgehend von 13 Mio. t Molke im Jahr 2013 und einer Verarbeitung von 6 Mio. t zu Molkenpulver bleiben 7 Mio. t für andere Verwendungszwecke, wie die Lactosegewinnung (5 Mio. t). Weiterhin werden 2 Mio. t hauptsächlich mittels Membrantrennverfahren zur Gewinnung und Konzentrierung funktioneller Molkenproteine verwendet. Die Eignung dabei anfallender Molkenpermeate als Rohstoff für aroma- und farbgebende Zutaten konnte im Forschungsvorhaben belegt werden.

Karamellierte Molkenpermeate können durch KMU der Milchwirtschaft somit zum einen im eigenen Produktionsprozess für Milchprodukte, -desserts und Joghurts eingesetzt, oder zum anderen als mikrobiologisch stabile Halbfabrikate für andere Industriezweige, wie die Backwaren-, Süßwaren- und die Getränke-Industrie, wertschöpfend veräußert werden. Derzeit zum Färben und zur Aromatisierung eingesetzte kommerzielle Zuckerkulöre und Karamellzuckersirupe liegen bei einem Preis von ca. 1,70 €/kg. Für die im Käseprozess anfallenden Molkenpermeate werden aktuell Verkaufserlöse von max. 0,10 bis 0,16 €/kg erzielt, was ausschließlich den Kosten für die Eindampfung entspricht. Auch wenn eine detaillierte Kalkulation der Kosten derzeit noch nicht erfolgen kann (Prozesskosten für Lactosehydrolyse, Energiebedarf für Erhitzung und Trocknung usw.), so sind aufgrund der niedrigen Rohstoffkosten Produkte zu erwarten, die aus wirtschaftlicher Sicht hochinteressant sind.

Karamellierte lactosehydrolysierte Molkenpermeate sind je nach Bestimmungszweck als „Molkenerzeugnis“ einzusetzen. Es handelt sich nicht um Aroma- oder Zusatzstoffe, wodurch die Attraktivität im Sinne eines „Clean Labeling“ erhöht wird. Die Veredelung bietet darüber hinaus durch eine vollständigere Nutzung des Rohstoffs Milch das Potential, die Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit von Mol-

kereiunternehmen zu steigern. Die verbesserte Ausnutzung der Rohstoffe und das erarbeitete Know-how führen zu einer erhöhten Wertschöpfung, schaffen Potenziale für Innovationen und können insbesondere KMU helfen, diese Produkte einerseits im eigenen Betrieben einzusetzen, andererseits auch als Halbfabrikate an andere Lebensmittel- Industriezweige wertschöpfend abzugeben.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2016.
2. Förster, A., Krämer, M., Götze, M. & Henle, T.: Bräunungsreaktionen in Molkenpermeaten. Lebensmittelchem. 70, 2 (2016).
3. Förster, A., Krämer, M., Götze, M., Wendt, M. & Henle, T.: Karamellisierung und Maillard-Reaktion in Milch- und Molkenultrafiltraten – Einfluss des pH-Wertes. Lebensmittelchem. 71, 92 (2016).
4. Förster, A., Krämer, M., Götze, M., Hädrich, P. & Henle, T.: Karamellaroma und -farbe aus Milch- und Molkenpermeaten. Lebensmittelchem. 70, 128 (2016).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität Dresden  
Institut für Lebensmittelchemie  
Professur für Lebensmittelchemie  
Bergstrasse 66, 01062 Dresden  
Tel.: +49 351 4633-4647  
Fax: +49 351 4633-4138  
E-Mail: thomas.henle@chemie.tu-dresden.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

### ... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



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