

## Struktur und Wasserbindung in Mischgelen aus Milchproteinen und Hydrokolloiden – Messmethodik und Einfluss von Prozessparametern

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Technische Universität München Forschungszentrum für Milch und Lebensmittel Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. U. Kulozik/Dr. B. Rademacher
<b>Forschungsstelle II:</b>	Technische Universität München Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik Prof. Dr. H. Weisser/Dr. J. Götz
<b>Industriegruppen:</b>	Milchindustrie-Verband e.V., Bonn Vereinigung der Förderer und Freunde des Forschungszentrums für Milch und Lebensmittel, Weihenstephan
	Projektkoordinator: Dipl.-Chem. H.-J. Denzler BIOLAC GmbH, Harbarnsen
<b>Laufzeit:</b>	2001 - 2003
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 298.540,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Neuartige bzw. strukturoptimierte Produkttexturen sind eine Möglichkeit für kleine und mittlere Unternehmen der Milchindustrie, sich mit ihren Produkten am Markt abzuheben. Hydrokolloide eröffnen in dieser Hinsicht vielfältige Möglichkeiten zur Texturgestaltung, führen aber auch oftmals zu unerwünschten Phänomenen wie Sandigkeit oder Entmischungen im Produkt, da sie mit Proteinen oftmals nicht kompatibel sind. Ein zentraler Ansatzpunkt zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Rezeptur, Prozess und Produkteigenschaften in diesen Mischgelen ist das Verständnis der Konkurrenz zwischen Milchproteinen und Hydrokolloiden um das freie Wasser und die Wasserbindung im System. Diese kann neben der Zusammensetzung zusätzlich durch die herrschenden Prozessbedingungen beeinflusst werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch die Anwendung der NMR-Messtechnik, rheologischer und sensorischer Analyseverfahren grundlegende Zusammenhänge zum Einfluss von Rezeptur, Milieu- und Prozessbedingungen auf die Wasserbindung und die rheologischen

Eigenschaften in Mischsystemen aus Milchproteinen und Hydrokolloiden zu erfassen. Ausgehend von einfachen Modellsystemen wurde die Messmethodik schrittweise auf komplexere Systeme angewendet, um so die Basis für weitere Untersuchungen zum Einfluss einzelner Prozessparameter in realen Produkten aufzubauen.

### Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Projektes wurde ein breiter Texturbereich von flüssigen, dickflüssigen und stichfesten Produkten untersucht. Grundlegende Unterschiede im strukturellen Aufbau der Mischgele, Wechselwirkungen zwischen den Inhaltsstoffen und Prozesseinflüsse konnten durch die Kombination der Messverfahren Rheologie, Partikelgröße, Sedimentationsverhalten und NMR erfasst werden.

Es wurden zunächst drei unterschiedliche wässrige Systeme, nämlich Carrageenan allein, Carrageenan mit Protein und Carrageenan mit Protein und Stärke untersucht (Tab. 1). Wie sich zeigte, bildet Carrageenan im wässrigen Milieu ein weitmaschiges Netzwerk mit einem hohen Anteil sehr mobilen Wassers und starker Synäreseneigung.

Das elastische Verhalten ist durch einen hohen Speichermodul  $G'$  gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu bildet ein Carrageenan-Milchprotein-System ein engmaschiges Netzwerk mit einer geringeren Wassermobilität, weniger Synärese und einem hohen Speichermodul schon bei geringer Carrageenankonzentration. Die Gelstruktur ist gegenüber dem reinen Carrageenangel also deutlich verändert. Ein System aus Carrageenan, Magermilch und Stärke bildet ein unregelmäßiges Gel mit kleinen Poren, nahezu ohne freies Wasser und kaum messbarer Synärese sowie einem niedrigen Wert für  $G'$ , bezogen auf die vergleichsweise hohe Trockenmasse. Ferner wirken sich Prozessfaktoren aus, welche ausgenutzt werden können, um entweder der Viskositätssteigerung oder der Gelbildung den Vorrang zu geben.

Die nächste experimentelle Stufe zur Untersuchung von Milieu- und Prozessfaktoren wurde anhand von Systemen durchgeführt, welche realen Produkten (Soßen, Trinkjoghurts, Trinkkakao, Pudding, Desserts) in der Komplexität näher kamen. Hier wurde aufgezeigt, welche immensen Effekte selbst kleinere, versteckte Variablen wie das Ionenmilieu, die Proteinzusammensetzung sowie die Reihenfolge von Prozessschritten bzw. die Prozessintensität (Prozesszeit, Scherrate, Erhitzung) haben können. Zur Beschreibung dieser Einflüsse werden die relevanten Faktoren in einer Modellgleichung zusammengefasst.

Prozessfaktoren konnten in einem neu entwickelten Rheometermesssystem direkt variiert werden, so dass die Strukturentwicklung unmittelbar verfolgt werden konnte.

**Tabelle 1:** Darstellung der verschiedenen Geltypen und ihre Charakterisierung durch NMR-Messungen und Rheologie

	Carrageenan-Wasser-Gel	Carrageenan-Milch-Gel	Carrageenan-Milch-Stärke-Gel
<b>NMR</b>	Weitmaschiges Netzwerk, großer Anteil sehr mobiles Wasser	Engmaschiges Netzwerk, kleiner Anteil sehr mobiles Wasser	Kleine Poren / „Störstellen“, kein freies Wasser messbar (Bindung durch Stärke)
<b>Visuelle Beurteilung</b>	Starke Kontraktion, dadurch Synärese	Geringe Kontraktion, daher nur geringe Synärese	Partielle Kontraktion, aber keine Synärese messbar
<b>Rheologie</b>	Speichermodul $G'$ hoch	Speichermodul $G'$ sehr hoch bezogen auf Carrageenankonz.	Speichermodul $G'$ relativ niedrig bezogen auf Gesamt-trockenmasse

In einem Trinkjoghurt-System wurde aufgezeigt, dass die Stabilisatormenge (Pektin) in Abhängigkeit von den Homogenisierbedingungen dosiert werden muss, um ein stabiles System zu erhalten. Eine Vorerhitzung der Proteinkomponente steigert die Stabilität. In stärkehaltigen Systemen ist sicherzustellen, dass die Stärke in den optimalen Quellungsgrad zu überführen ist, dabei aber nicht überschert werden darf (maximale Scherrate 300 1/s).

Anhand eines Kakaotranks wurde gezeigt, wie eine über unterschiedlich alkalisierten Kakao eingebrachte Variation des Kaliumgehaltes in Verbindung mit der Scherbelastung beim Homogenisieren zu einem hochgradig destabilisierten Produkt führen kann.

Es konnte festgestellt werden, dass neben der Produktzusammensetzung gerade im Bereich der Prozessparameter eine Vielzahl von untereinander verknüpften Einflussfaktoren vorhanden sind. Zur Untersuchung dieser vielfältigen Situationen wurde die methodische analytische und experimentelle Basis gelegt, wie an konkreten Produkt-Prozess-Systemen exemplarisch demonstriert wurde. Zusammenfassend zeigt sich, dass gerade im Bereich der Prozessparameter sehr vielfältige und untereinander verknüpfte Einfluss-ebenen vorhanden sind. Zur Untersuchung weiterer praxisrelevanter Mischgelsysteme wurden die experimentelle und analytische methodische Basis gelegt.

### Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Lebensmittelmarkt ist, bedingt durch die fortschreitende Globalisierung und einen nur noch langsam wachsenden Verbrauch, zunehmend durch einen Verdrängungswettbewerb geprägt. Somit fallen Maßnahmen zur Kostenreduzierung (z.B. durch den zielgerichteten Einsatz der Rohstoffe, dem Vermeiden von Fehlchargen), der Steigerung der Produktqualität und Ausbeute sowie der Entwicklung neuartiger Produkte eine steigende Bedeutung zur Stärkung von KMU zu.

Mit dem Forschungsvorhaben wurde die methodische Grundlage zur systematischen Erfassung von Rezeptur- und Prozesseinflüssen auf die Struktureigenschaften von hydrokolloid-stabilisierten Milchprodukten gelegt. Die praxisrelevanten Beispiele können unmittelbar als Wissensbasis bei der Produktentwicklung und Fehlervermeidung und der Produktion bzw. Produktoptimierung dienen. Sie vermitteln den Herstellern

damit durch Quantifizierung des Einflusses bekannter und versteckter Faktoren einschließlich der Interaktionen ein besseres Verständnis zur Produktstruktur- und Prozessoptimierung.

Neben Geschmack und mikrobiologischer Stabilität stellen die Textureigenschaften und das Mundgefühl entscheidende Qualitätskriterien dar. Milchprodukte, in denen potentiell Hydrokolloide eingesetzt werden, machen ein bedeutendes Produktsegment aus. So betrug im Jahr 1997 die Produktion an Milchfrischprodukten aus den Produktgruppen Jogurt, Sauermilch- und Kefirerzeugnisse, Molkerei-Desserts, Kakaostrunk, Fruchtmilch-Getränke, Buttermilch und Fruchtquark 2.877 Mio. Tonnen. Die Produktionsmenge dieser Erzeugnisse beträgt somit rd. 1/3 der im Jahr 1997 insgesamt in Deutschland hergestellten Frischmilcherzeugnisse. Zusätzlich wurden 0.276 Mio. Tonnen Speiseeis produziert.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2003.
2. Rademacher, B., Pentenrieder, M. und Kulozik, U.: Pressure effects on mixtures of hydrocolloids and milk proteins. In: Food Colloids, Biopolymers and Materials (eds. Dickinson, E. et al.), 354-360, Royal Society of Chemistry, London (2003).
3. Sedlmeyer, F., Daimer, K., Rademacher, B. und Kulozik U.: Influence of the composition of milk-protein  $\kappa$ /I-hybrid-carrageenan gels on product properties. Colloids and surfaces B: Biointerfaces 31, 13-20 (2003).
4. Kulozik, U., Bulca, S., Thomae, C., Steinle, S. und Tolkach, A.: The role of processing and matrix design in development and microstructure control in food production. Intern. Dairy J. 13, 621-630 (2003).
5. Sedlmeyer, F., Brack, M., Rademacher, B. und Kulozik, U.: Effect of protein composition and homogenisation on the stability of acidified milk drinks. Intern. Dairy J. 14, 331-336 (2004).
6. Götz, J., Zick, K., Hinrichs, R. und Weisser, H.: Characterisation of carrageenan and whey protein gels using NMR PGSTE diffusion experiments. Eur. Food Res. Technol. 218 (4), 323-332 (2004).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München  
Forschungszentrum für Milch und Lebensmittel  
Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik  
Weihenstephaner Berg 1  
85350 Freising-Weihenstephan  
Tel.: 08161/71-4205, Fax: 08161/71-4384  
E-Mail: ulrich.kulozik@wzw.tum.de

Technische Universität München  
Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-  
verpackungstechnik  
Weihenstephaner Steig 22  
85350 Freising-Weihenstephan  
Tel.: 08161/71-3437, Fax: 08161/71-4515  
E-Mail: horst.weisser@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150  
E-Mail: fei@fei-bonn.de