

## Stabilisierung von sprühgetrockneten Fischöl-Emulsionen unter oxidativen und sensorischen Aspekten

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Universität Kiel Institut für Humanernährung und Lebensmittelkunde Lehrstuhl für Lebensmitteltechnologie Prof. Dr. K. Schwarz/Dr. S. Drusch
<b>Forschungsstelle II:</b>	Universität Karlsruhe (TH) Institut für Thermische Verfahrenstechnik Prof. Dr. M. Kind
<b>Forschungsstelle III:</b>	Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA), Garching Prof. Dr. Dr. P. Schieberle
<b>Industriegruppe:</b>	Bundesverband der Hersteller von Lebensmitteln für eine besondere Ernährung e.V. – Diätverband, Bonn
	Projektkoordinator: Dr. P. Horlacher Cognis Deutschland GmbH & Co.KG, Illertissen
<b>Laufzeit:</b>	2006 – 2008
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 255.050,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Die Supplementierung insbesondere von diätetischen Lebensmitteln mit langkettigen mehrfach ungesättigten Fettsäuren (LCPUFA) wird aus heutiger Sicht erwiesenermaßen als wirksam und auch als sicher bezeichnet. Bei diesen Lebensmitteln limitieren die zugesetzten LCPUFA i.d.R. das Mindesthaltbarkeitsdatum; einige Applikationen, wie z.B. Anreicherungen von Säuglingsanfangsnahrung auf Sojabasis, sind aufgrund der verwendeten Verkapselungsmaterialien nicht möglich. Unzureichend geklärt ist oft der Aspekt der Stabilität der LCPUFAs. Zur Anreicherung werden i.d.R. Fischöle aus Seefischen als Bulköl oder in mikroverkapselter Form unter Verwendung von Gelatine oder Milchproteinen verwendet. Die Verwendung dieser Rohstoffe ist aber z.T. nicht mehr länger erwünscht, da zum einen Verbrauchervorbehalte zum Tragen kommen (z.B. BSE-Problematik bei Gelatine) und zum anderen Milchproteine und Fischgelatine unter die Regelungen zur Kennzeichnung po-

tentiell allergener Substanzen in Lebensmitteln (Richtlinie 2003/89/EG) fallen.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch Optimierung von Matrixparametern und verfahrenstechnischen Parametern die Oxidationsstabilität von mikroverkapselten Ölen mit langkettigen, mehrfach ungesättigten Fettsäuren (LCPUFA) zu erhöhen und diejenigen Aromastoffe zu identifizieren, die ursächlich für Aromaveränderungen verantwortlich sind. Durch Korrelation mit mengenmäßig dominierenden Verbindungen sollte überprüft werden, ob geeignete Indikatorverbindungen zur schnellen analytischen Kontrolle der sensorischen Qualität abgeleitet werden können.

### Forschungsergebnis:

In einem ersten Schritt wurde eine Verkapselungsmatrix, die frei von Milchproteinen und Gelatine ist, entwickelt. Als emulgierender Bestandteil der amorphen Trägermatrix wurde

dabei n-octenylsuccinat-derivatisierte Stärke eingesetzt. Während der verfahrenstechnischen Optimierung zeigte sich, dass das Trocknungsverhalten der Emulsionen, die resultierende physikalische Struktur der Mikrokapseln und damit letztendlich in Hinblick auf die Autoxidation der LCPUFA stabilitätsrelevante Parameter über Interaktionen der stofflichen Charakteristika, wie z.B. dem Molekulargewichtsprofil der verwendeten nOSA-Stärke, und den Trocknungsbedingungen determiniert werden. Aus den physikalischen Partikelcharakteristika lassen sich bereits Aussagen über die Lagerungsstabilität ableiten. Die Mikroverkapselungseffizienz ist hingegen aufgrund einer heterogenen Verteilung der nicht-verkapselten LCPUFA in der Mikrokapsel nur bedingt zur Stabilitätsvorhersage geeignet.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass ohne eine ausreichende chemische Stabilisierung des LCPUFA-reichen Öls bereits während des Mikroverkapselungsprozesses eine oxidative Schädigung der LCPUFA eintritt, sowohl während der Emulsionsherstellung als auch während der Sprühtrocknung. Entsprechend muss die Stabilisierung diesen multiplen Zuständen angepasst werden. Beispielsweise erwies sich eine Kombination aus Tocopherolderivaten, synergistisch wirkendem Ascorbylpalmitat, Lecithin und carnosolsäurereichem Rosmarinextrakt als besonders geeignet zur Stabilisierung von mikroverkapselten LCPUFA-reichem Öl. In rekonstituierten Emulsionen ist die Anwesenheit eines Komplexbildners notwendig. Eine Sprühtrocknung unter Inertgasatmosphäre ist für die Unterbindung einer späteren Autoxidation nicht relevant, jedoch können diskrete Lufteinschlüsse, die durch unzureichendes Entgasen der Emulsion im Produkt verbleiben, die Autoxidation beschleunigen. Zusammenfassend stehen damit nach Abschluss des Projektes sowohl die Zusammensetzung als auch verfahrenstechnische Leitlinien und analytische Möglichkeiten zur Herstellung von amorphen Trägersystemen auf Basis von nOSA-Stärke zur Mikroverkapselung lipophiler funktioneller Lebensmittelinhaltsstoffe für allergenarme Lebensmittel zur Verfügung.

ω-3-Fettsäuren werden als wichtigste Vorstufen zur Bildung des unangenehm fischigen Fehlromas angesehen, das bei der Peroxidation (Lagerung) von Fischölen auftritt. Durch Anwendung der Aromaextraktverdünnungsanalyse auf peroxidierte α-Linolen-(ALA), Eicosapentaen-(EPA) sowie Docosahexaensäure (DHA) konnten 27 geruchsaktive Verbindungen in den Destillaten aus den drei peroxidierten Fettsäuren gefunden

werden, wobei aber unterschiedliche Konzentrationen in Abhängigkeit von der eingesetzten Fettsäure auftraten. Darunter zeigten folgende Verbindungen die höchsten Aromaaktivitäten: trans-4,5-Epoxy-(E,Z)-2,7-decadienal, (Z)-1,5-Octadien-3-on, (Z)-3-Hexenal, (Z,Z)-3,6-Nonadienal, (E,E,Z)-2,4,6-Nonadienal und (Z,Z)-2,5-Octadienal. Neben der erstgenannten, erstmalig in der Literatur in Lebensmitteln beschriebenen Verbindung wurden im Rahmen des Vorhabens insbesondere die geometrischen Isomere in den ungesättigten Aldehyden strukturell zugeordnet. Quantitative Daten, die anhand von Stabilisotopenassays für 12 Schlüsselaromastoffe ermittelt wurden, erlaubten die Erstellung eines Aromarekombinates. Darin konnte anhand von 12 Verbindungen das „fischige“ Aroma des Destillates aus peroxidierte Eicosapentaensäure simuliert werden. Bei der Peroxidation von zwei Menhadenölen entstanden die o.g. Verbindungen ebenfalls wie erwartet, zusätzlich wurden das (E,E,Z)-1,3,5,8-Undecatetraen sowie das (E)-2,4,7,10-Tridecatetraenal als neue Fehlromastoffe gefunden. Sensorische Untersuchungen an mikroverkapselten Fischölen sowie damit „angereicherten“ Lebensmitteln zeigten, dass bei der Herstellung sowie auch der Lagerung die genannten Verbindungen und somit auch das Fehlroma entstanden. Auf der Basis der Untersuchungen können insbesondere (Z)-1,5-Octadien-3-on, (Z,Z)-3,6-Nonadienal, (Z,Z)-2,5-Octadienal und trans-4,5-Epoxy-(E,Z)-2,7-decadienal als Indikatoraromastoffe zur Bewertung der Qualität von Fischöl vorgeschlagen werden.

Als mögliche Applikationen wurden Säuglingsnahrung, Müsliriegel und Brotbackmischungen mit mikroverkapseltem Fischöl supplementiert. Sensorische Abweichungen dieser Produkte wurden bereits in frühen Stadien der Lagerung festgestellt und verdeutlichen die Notwendigkeit eines komplexeren Kapselaufbaus bei der industriellen Mikroverkapselung von LCPUFA. Eine Optimierung des sensorischen Profils konnte sowohl über Aromatisierung als auch über den Zusatz von β-Cyclodextrin erreicht werden. Aufgrund der guten Sauerstoffbarriereigenschaften stellen amorphe Trägermatrices einen integralen und geeigneten Bestandteil multipler Kapseln dar.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die aus dem Projekt resultierenden grundlegenden wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Trägermatrixauswahl und zur verfahrenstech-

nischen Optimierung besitzen eine hohe Relevanz für die industrielle Praxis in Hinblick auf die Applikationsentwicklung und die Qualitätssicherung im Wachstumsmarkt der funktionellen Lebensmittel.

Die Erkenntnisse zum Einfluss der rheologischen Eigenschaften der Emulsionen auf die physikalischen Partikelcharakteristika weisen einen Weg, in einfachen Untersuchungen und Trocknungssimulationen individuelle Testsysteme zu entwickeln, um so in kürzester Zeit über die Eignung verschiedener Trägersysteme für eine Applikation zu entscheiden. Im Rahmen der Experimente zur Mikroverkapselungseffizienz wurden unterschiedliche Extraktionsverfahren zur Quantifizierung des extrahierbaren Öls vergleichend bewertet. Es zeigte sich, dass über gängige Schnellmethoden eine Abschätzung, jedoch nicht eine Quantifizierung des extrahierbaren Öls möglich ist. Hinsichtlich des weit verbreiteten Extraktionsverfahrens nach Soxhlet konnte aufgezeigt werden, dass der Analysenfehler bei der beobachteten inhomogenen Verteilung der Dispersphase durch Standardisierung der Methodik auf eine Anzahl der Lösungsmitteldurchläufe im Gegensatz zu der in der Methodenvorschrift angegebenen Standardisierung der Extraktionszeit minimiert werden kann.

In Hinblick auf eine Applikation ist bei Kernmaterialien, bei deren Oxidation sensorisch aktive Verbindungen auftreten, eine strikte Minimierung des extrahierbaren Kernmaterials bzw. eine effiziente chemische Stabilisierung notwendig. Eine Stabilitätsbeurteilung auf Basis des Gehalts an extrahierbarem Öl ist nicht möglich. Hinsichtlich der chemischen Stabilisierung LCPUFA-reicher Öle kann eine Beurteilung verschiedener Antioxidanskombinationen unter Verwendung des temperaturkatalysierten und durch permanente Sauerstoffzufuhr beschleunigten Rancimat-Tests erfolgen, jedoch darf die verwendete Temperatur nicht mehr als 60 °C betragen. Allgemein hat sich aufgrund der multiplen Systemübergänge während des Mikroverkapselns eine Kombination primärer lipophiler Antioxidantien mit Synergisten und einem hydrophilen chelierenden Agens als besonders effizient erwiesen.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2009.
2. Serfert, Y., Drusch, S. und Schwarz, K.: Chemical stabilisation of microencapsulated oils rich in long chain polyunsaturated fatty acids during homogenisation, microencapsulation and storage. *Food Chem.* 113, 1106-1112 (2009).
3. Drusch, S., Groß, N. and Schwarz, K.: Efficient stabilisation of bulk fish oil rich in long chain polyunsaturated fatty acids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 351-359 (2008).
4. Drusch, S. and Berg, S.: Extractable oil in microcapsules prepared by spray-drying: Localisation, determination and impact on oxidative stability. *Food Chem.* 109, 17-24 (2008).
5. Drusch, S., Serfert, Y., Scampicchio, M., Schmidt-Hansberg, B. and Schwarz K.: The impact of encapsulation matrix on oxidative stability of fish oil microencapsulated by spray-drying. *J. Agric. Food Chem.* 55, 11044-11051 (2007).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Universität Kiel  
Institut für Humanernährung und Lebensmittelkunde  
Lehrstuhl für Lebensmitteltechnologie  
Olshausenstr. 40, 24098 Kiel  
Tel.: 0431/880-2411, Fax: 0431/880-5544  
E-Mail: [kschwarz@foodtech.uni-kiel.de](mailto:kschwarz@foodtech.uni-kiel.de)

Universität Karlsruhe (TH)  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe  
Tel.: 0721/608-2390, Fax: 0721/608-3490  
E-Mail: [Matthias.Kind@ciw.uni-karlsruhe.de](mailto:Matthias.Kind@ciw.uni-karlsruhe.de)

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie (DFA)  
Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching  
Tel.: 089/289-13265, Fax: 089/289-14183  
E-Mail: [peter.schieberle@lrz.tum.de](mailto:peter.schieberle@lrz.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

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

gefördert durch/via:

