

Generieren prozessstabiler Molkenprotein-Pektin-Komplexe als neue Strukturierungselemente für Lebensmittelsysteme

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle I:	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Milchwissenschaft und -technologie Prof. Dr. Dr. Jörg Hinrichs
Forschungsstelle II:	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Lebensmittelphysik und Fleischwissenschaft Prof. Dr. Jochen Weiss
Industriegruppen:	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin Bundesverband der Deutschen Fleischwarenindustrie e.V. (BVDF), Bonn Fachverband Pektin e.V., Neuenbürg
	Projektkoordinator: Dr. Thomas Spiegel, Kraft Foods R&D Inc/Mondeléz International, München
Laufzeit:	2013 – 2016
Zuwendungssumme:	€ 422.750,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Milchverarbeitende Unternehmen stehen im starken internationalen Wettbewerb, so dass die Verwertung der bei der Käseherstellung anfallenden Molke (5- bis 10-mal mehr als Käse) inzwischen ein wesentlicher Faktor für den wirtschaftlichen Erfolg der Unternehmen darstellt. Molke wird zu den verschiedensten, möglichst nativen Molkenproteinpräparaten, z.B. Molkepulver, Molkenisolat, veredelt oder direkt in Unternehmen in Milchprodukten eingesetzt. Eine dazu bereits etablierte Technologie ist die sog. Mikropartikulierung, mit der die in Molke enthaltenen Proteine durch eine kombinierte thermische und mechanische Behandlung in partikuläre Molkenproteinaggregate (whey protein particles (WPP)) von 3 bis 5 µm überführt werden (industrielle Verfahren: ALPMA CreamoProt™, APV LeanCreme™, Tetra Therm MicroPart™). Neben dem Vorteil der guten wirtschaftlichen Verwertung der Molkenproteine hat sich gezeigt, dass WPP bei Low-Fat-Produkten zur Texturverbesserung in Richtung eines höher fetthaltigen Produkts beitragen.

Diese Wirkung der WPP wird einerseits auf ihre Größe und andererseits auf ihre geringe Wechselwirkung (inert filler) mit der Struktur, z.B. in fettreduziertem Käse, zurückgeführt.

Die Zugabe von Polysacchariden, wie Pektinen, zu gesäuerten Milchprodukten, z.B. Trinkjoghurt, wird in der Praxis häufig genutzt, um die Viskosität zu erhöhen und die Lagerstabilität zu verbessern. Genutzt wird die elektrostatische Interaktion gesäuerter caseinbasierter Mikrogelpartikel (pH < IEP, positiv geladen) mit den negativ geladenen Pektinen. Wie grundlegende Laborexperimente zeigten, interagieren im sauren Milieu (pH < 4,6) auch isolierte Molkenproteine oder reines β-Lactoglobulin mit Pektinen und bilden partikuläre Molkenprotein-Pektin-Komplexe. Solche komplexartigen Strukturen entstehen bereits beim Mischen von Molkenprotein und Pektin. Die Eignung von Komplexen zum Verkapseln von öllöslichen Aromastoffen und wasserlöslichen Vitaminen wurde bereits beschrieben. Ebenso werden für Lebensmittel, denen solche Komplexe zugesetzt werden, verbesserte texturale Eigenschaften

postuliert. Weiterhin wird in der Literatur beschrieben, dass partikuläre β -Lactoglobulin-Pektin-Komplexe als Fatreplacer (Fettaustauschstoffe) wirken könnten, indem sie ähnlich wie emulgiertes Fett das Licht streuen und die Viskosität von Produkten erhöhen. Nachdem Molkenprotein-Pektin-Komplexe vielversprechend erscheinen, stellt sich die Frage, warum diese nicht bereits in Lebensmitteln als Fatreplacer (analog WPP) eingesetzt werden.

Ein wesentliches Hindernis für den Einsatz von Molkenprotein-Pektin-Komplexen in Lebensmitteln ist, dass die Bildung partikulärer Molkenprotein-Pektin-Komplexe hauptsächlich elektrostatischen Wechselwirkungen unterliegt, die nur in einem engen pH-, Ionenstärke- und Temperaturbereich anziehend sind und damit zu einer Komplexierung führen. Sobald beim Einsatz in einer Lebensmittelformulierung weitere Proteine oder Polysaccharide vorliegen, ergeben sich auch mit diesen Interaktionen.

Eine Hypothese ist, dass die in einem partikulären Molkenprotein-Pektin-Komplex (whey protein pectin complex (WPPC)) enthaltenen reaktiven Molkenproteine durch einen thermisch induzierten Disulfidaustausch im Komplex kovalent verbunden werden. Durch die kovalenten Disulfidbindungen zwischen den Molkenproteinen wird ein Netzwerk aufgebaut, indem das Pektin fixiert wird. Es resultieren partikuläre denaturierte Molkenprotein-Pektin-Komplexe (denatured whey protein pectin complex (dWPPC)), die die für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie notwendige technische Stabilität (Milieu, Temperatur, Mechanik) besitzen.

Ziel des Forschungsvorhabens war es zu untersuchen, wie stabilisierte Molkenprotein-Pektin-Komplexe definierter Zusammensetzung und innerer Struktur und Größe für den Einsatz in Lebensmittelformulierungen hergestellt werden können. Hierfür waren zunächst Basisarbeiten zu Mischungsdiagrammen bzgl. intrinsischer Faktoren (wie z.B. dem Veresterungsgrad des Pektins, dem Biopolymerverhältnis und dem pH-Wert) durchzuführen, um mehr oder weniger stark elektrostatisch stabilisierte Komplexe aus den Biopolymeren Molkenprotein und Pektin gezielt aufbauen zu können (Prozess-Struktur-Funktionsbeziehung für die Ausbildung von WPPC). Im nächsten Schritt war es Ziel, die Komplexe (dWPPC) thermisch zu stabilisieren, wobei die Größe des stabilisierten Komplexes erfasst und gezielt eingestellt wer-

den sollten. Diese noch im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse sollten in einen Prozess im Technikumsmaßstab umgesetzt werden, um stabilisierte Molkenprotein-Pektin-Komplexe zu generieren. In einer Feasibility-Study sollten beispielhaft dWPPC in der Formulierung fettreduzierter Produkte aus dem Milchbereich, wie Joghurtherzeugnisse und Schnittkäse, und aus dem Fleischbereich, wie streichfähige Rohwurst und fettreduzierte Brühwurst, eingesetzt werden. Verglichen wurde mit dem fettreduzierten Produkt ohne Zugabe von dWPPC und dem vollfetthaltigen Produkt.

Forschungsergebnis:

Die Auswirkungen intrinsischer und extrinsischer Faktoren auf die Komplexbildung wurden analysiert und darauf aufbauend die Prozessstabilität der gebildeten Komplexe untersucht. Dabei stellen die Biopolymerkonzentration und der Veresterungsgrad als intrinsische Faktoren und der pH-Wert und die Ionenstärke als extrinsische Faktoren zentrale Parameter zur Modulation funktioneller Eigenschaften sowie der Prozessstabilität dar.

Die Stabilität der Komplexe gegenüber Scherkräften während und nach einer thermomechanischen Beanspruchung wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass scherstabile Komplexe unter thermomechanischer Beanspruchung (500 s^{-1} ; $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 250 s) im Rheometer gebildet werden. Die Gesamtkonzentration an Biopolymeren wurde als ein zentraler Faktor identifiziert. Eine Biopolymerkonzentration von $5,0 \text{ } \%$ Molkenprotein + $1,0 \text{ } \%$ Pektin ist besonders geeignet. Die Verteilung der veresterten Gruppen im hochveresterten Pektin (Veresterungsgrad: $72 \text{ } \%$) ist im Zusammenwirken mit dem Calciumgehalt der Probe ($0 - 30 \text{ mM}$) ein weiterer zentraler Faktor für die Modulation der Scher- und Prozessstabilität der Komplexe. Eine statistische Verteilung der veresterten Gruppen ermöglicht es, scherstabile Komplexe bei unterschiedlichen Scherraten ($0 - 500 \text{ s}^{-1}$) herzustellen. Für diese Pektine werden die Zusammensetzung und die innere Struktur der Molkenprotein-Pektin-Komplexe nicht signifikant von der CaCl_2 -Konzentration der äußeren Phase beeinflusst. Dagegen führt eine blockweise Verteilung der entesterten Gruppen im Pektinmolekül zu fragilen Komplexen, deren innere Struktur signifikant von der CaCl_2 -Konzen-

tration beeinflusst wird. Ein Zusatz von Lactose (0 - 150 mM) hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Mikro- und Makrostruktur der Komplexe.

Im Rahmen des Upscalings wurde ein Modell-Schabe-Wärmetauscher (SWT) aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Dimensionen der Welle wurden so gewählt, dass eine Übertragung der untersuchten Parameterbeziehungen auf andere Versuchsmaßstäbe möglich ist. Die Versuche im Modell-SWT ergaben, dass durch Kombination niedriger Calciumkonzentrationen (0 - 5 mM) mit hohen Biopolymerkonzentrationen (4,01 % WPI + 0,82 % HMP bis 5,0 % WPI + 1,0 % HMP) und hohen Scherraten (430 - 500 s⁻¹) Partikelgrößen im Zielbereich von 1 - 10 µm erreicht werden können. Vorversuche zum Upscale in den Technikumsmaßstab mit einem Schröder-Kombinator (SPX) ergaben, dass zum Generieren prozessstabiler Molkenprotein-Pektin-Komplexe im Größenbereich von 1 - 10 µm hohe Drehzahlen der Schabeelemente (1.200 rpm) mit längeren Verweilzeiten (< 95 L/h) kombiniert werden müssen.

Die Auswirkungen stabiler Molkenprotein-Pektin-Komplexe als Fettersatz in ausgewählten Fleischerzeugnissen wurden im Rahmen von zwei Feasibility-Studien untersucht. Makro- und mikroskopische Analysen zeigten, dass Biopolymerkomplexe mit einem hohen Pektinanteil (Molkenprotein: Rübenpektin 2:1) zu einer Strukturverweichung der Fleischmatrix führten. Diese für Brühwürste nachteilige Veränderung erwies sich allerdings bei Teewürsten in Hinblick auf die Cremigkeit als wünschenswert und bot großes Potential, um fettarme Varianten ohne Einbußen der Streichfähigkeit herzustellen. Die Abnahme an Bissfestigkeit der hergestellten Brühwurst-Proben wurde von einem geschulten Sensorik-Panel als nicht akzeptabel bewertet. Konfokal-mikroskopische Aufnahmen zeigten, dass das Proteinnetzwerk der Brüh- und Teewürste in Gegenwart von Pektin aufgelockert wird. Die Ursache der Strukturverweichung ist auf eine thermodynamische Inkompatibilität zwischen den Fleischproteinen und dem zugegebenen Rübenpektin zurückzuführen. Sie bietet Möglichkeiten zur Herstellung von Produkten mit neuartigen Texturen. Dies wurde für fettarme Teewürste demonstriert.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wurden abhängig von der jeweiligen Zielmatrix

zwei Prozesse postuliert, die das Generieren prozessstabiler Molkenprotein-Pektin-Komplexe im Größenbereich von 1 - 10 µm erlauben. Eine In-situ-Bildung von Molkenprotein-Pektin-Komplexen in Fleischerzeugnissen stellen eine Herausforderung für Hersteller und Produzenten von Wurstwaren dar. Sowohl die Bildung als auch die thermische Stabilisierung der Komplexe vor dem Einmischen in das Fleischbrät sind zusätzliche Prozessschritte (Mischen, Erhitzen, Konzentrieren) gegenüber dem bereits bestehenden Verfahren. Die Entwicklung stabiler Molkenprotein-Pektin-Komplexe als eigenständiges Produkt, das während des Kuttervorganges als Ingredienz dem Brät zugesetzt werden kann, könnte diese Problematik entschärfen. Dabei gilt es, auf den Wassergehalt der Biopolymer-Dispersion zu achten, um Änderung im Aussehen und im Mundgefühl des Produktes zu vermeiden.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Pro-Kopf-Verbrauch von Milchprodukten, z.B. von Joghurtprodukten, ist in Deutschland seit 2000 von 15,3 auf 17 kg/Jahr im Jahr 2016 gestiegen (ZMB nach BLE, BMELV), was z.T. auch durch neue Produkte in diesem Segment zu erklären ist. Neben fetten und hochfetten Milchprodukten liegen fettreduzierte Produkte im Trend. Diese Tendenz wird sich fortsetzen, denn für den berufstätigen Durchschnittsbürger wird sich - beschleunigt durch die digitale Vernetzung das Arbeiten im Home-Office oder der Online-Einkauf via Internet sowie das „Sharing“ von zunehmend elektrogetriebenen Fortbewegungsmitteln - der notwendige Bewegungsumfang weiter verringern. Hinzu kommt, dass sich die Alterszusammensetzung der Bevölkerung in Deutschland bis 2030 deutlich verschieben wird. Auf die Altersgruppe der 20- bis 64-Jährigen entfallen dann ca. 54 % der Gesamtbevölkerung (aktuell 61 %), während der Anteil der über 64-Jährigen von 21 % auf ca. 30 % ansteigen wird. Der Bedarf an Energie aus Lebensmitteln sinkt damit, wohingegen eine bilanzierte Protein- und erhöhte Ballaststoffzufuhr günstiger wäre. Allerdings entstammen Milch- und Fleischprodukte in ihrer gegenwärtigen Form und Zusammensetzung der Entwicklungsgeschichte des modernen Menschen. Sie enthalten Energie und Nährstoffe in einem Verhältnis, das den Anforderungen der technisierten Gesellschaft nicht entspricht und das die anstehenden Veränderungen der Altersstruktur

sowie der Arbeits- und Konsumwelt bisher kaum berücksichtigt.

Damit sind die Milchindustrie (ca. 100 Betriebsstätten, ca. 22 Mrd. € Umsatz) und die fleischverarbeitende Industrie (ca. 400 Betriebe, ca. 17 Mrd. € Umsatz) gefordert, ihre Produktpalette mittelfristig veränderten Bedürfnissen der Bevölkerung anzupassen. Insbesondere kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) sind interessiert, ihre Produktpalette durch Low-Fat-Produkte zu erweitern, um langfristig am Markt bestehen zu können. Konzepte und Produkte, die es erlauben, fettreduzierte Produkte mit vergleichbaren Produkteigenschaften wie fetthaltige Produkte zu entwickeln, werden die Wettbewerbsfähigkeit von KMU steigern.

Für milchverarbeitende Unternehmen stellt die assoziative Wechselwirkung von Molkenproteinen mit negativ geladenen Hydrokolloiden eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung von Molkenproteinen und deren Nutzung als Fat-replacer dar. Auf diesem Wege können Molkenproteine noch effizienter verwendet und neue Verwertungswege, z.B. bei der Produktion von Fleisch- oder Süßwaren, erschlossen werden. Ein besonderer Vorteil der Technologie ist, dass nicht nur Süßmolke, sondern auch Sauermolke verarbeitet werden kann. KMU, in denen Sauermolke mit einer ausreichend hohen Konzentration an Molkenprotein anfällt, oder die durch Konzentrieren mittels Ultrafiltration daraus Molkenproteine gewinnen, könnten mit der neuen Technologie ihre Sauermolke einer besseren Verwertung zuführen.

Die erarbeiteten Erkenntnisse im niedrigen Konzentrationsbereich für Molkenprotein-Pektin-Mischungen eröffnen zudem KMU, die aktuell nicht über die Technologie der Mikropartikulation von Molke verfügen, neue Wege, über partikuläre Molkenprotein-Pektin-Komplexe ihre Low-Fat-Produkte textuell zu beeinflussen. Unternehmen, die bereits Molkenproteinpartikel (WPP) einsetzen, können mit der neuen Technologie ihre Produktpalette auf z. B. Partikel mit Ballaststoffen (dWPPC) ausweiten und gleichzeitig Molkenprotein einsparen.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2016.

2. Protte, K., Nöbel, S. & Hinrichs, J.: Establishing the biopolymer ratio of whey-protein-pectin complexes before and after thermal stabilisation. *Food Hydrocoll.* 89, 554-562 (2019).
3. Protte, K., Weiss, J. & Hinrichs, J.: Insignificance of lactose impurities on generation and structural characteristics of thermally stabilised whey protein-pectin-complexes. *Intern. Dair. J.* 8 (1), 46-51 (2018).
4. Zeeb, B., Schöck, V., Schmid, N., Majer, L., Herrmann, K., Hinrichs, J. & Weiss, J.: Impact of food structure on the compatibility of heated WPI-pectin-complexes in meat dispersions. *Food Funct.* 9 (3), 1647-1656 (2018).
5. Zeeb, B., Mi-Yeon, L., Gibis, M. & Weiss, J.: Growth phenomena in biopolymer complexes composed of heated WPI and pectin. *Food Hydrocoll.* 74, 53-61 (2018).
6. Zeeb, B., Schöck, V., Schmid, N., Majer, L., Herrmann, K., Hinrichs, J. & Weiss, J.: Mixing behaviour of WPI-pectin-complexes in meat dispersions: impact of biopolymer ratios. *Food Funct.* 8, 333-340 (2017).
7. Protte, K., Ruf, T., Sonne, A., Atamer, Z., Weiss, J. & Hinrichs, J.: Influence of shear stress, pectin type and calcium chloride on the process stability of thermally stabilised whey protein-pectin-complexes. *Food Struct.* 14, 76-84 (2017).
8. Stenger, C., Zeeb, B., Hinrichs, J., & Weiss, J.: Formation of Concentrated Biopolymer Particles Composed of Oppositely Charged WPI and Pectin for Food Applications. *J. Disp. Sci. Techn.* 38 (9), 1258-1265 (2017).
9. Zeeb, B., Stenger, C., Hinrichs, J. & Weiss, J.: Formation of concentrated particles composed of oppositely charged biopolymers for food applications – impact of processing conditions. *Food Struct.* 10, 10-20 (2016).
10. Protte, K., Bollow, C., Sonne, A., Menéndez-Aguirre, O., Weiss, J. & Hinrichs, J.: Impacts on micro- and macro-structure of thermally treated whey protein-pectin complexes: A fluorescence approach. *Food Biophys.* 11 (3), 226-234 (2016).
11. Zeeb, B., Herz, L., Kinne, T., Herrmann, K. & Weiss, J.: Herstellung streichfähiger und fettreduzierter Wursterzeugnisse durch Zugabe von Pektin. *Fleischw.* 12, 95-100 (2016).

Weiteres Informationsmaterial:

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelwissenschaft und
Biotechnologie
FG Milchwissenschaft und -technologie
Garbenstraße 21, 70599 Stuttgart
Tel.: +49 711 459-3792
Fax: +49 711 459-3617
E-Mail: jh-lth@uni-hohenheim.de

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelwissenschaft
und Biotechnologie
FG Lebensmittelphysik und Fleischwissenschaft
Garbenstraße 25, 70599 Stuttgart
Tel.: +49 711 459-24415
Fax: +49 711 459-24446
E-Mail: j.weiss@uni-hohenheim.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/via



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.