

## Entwicklung eines Extrusionsverfahrens zur Herstellung von Emulgatoren für Lebensmittelanwendungen auf Basis von Protein-Polysaccharid-Konjugaten

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Bereich I: Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Heike P. Schuchmann/Dr. Azad Emin
<b>Industriegruppe:</b>	Fachverband Pektin e. V., Neuenbürg
	Projektkoordinator: Prof. Dr. Hans-Ulrich Endreß Herbstreith & Fox KG, Neuenbürg
<b>Laufzeit:</b>	2014 - 2016
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 249.850,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Fast alle Fett oder Öl enthaltende Lebensmittel sind Emulsionen. Hierbei liegt die Fettphase in Form von sehr kleinen Tropfen vor und trägt zu einer leichteren Verdauung bei. Zudem erlaubt es die Emulsionsstruktur, im Produkt Eigenschaften zu erzeugen, die für Konsumenten wichtig sind: Das Fett rahmt langsamer oder gar nicht mehr auf, das Produkt bleibt homogen. Die Streichfähigkeit, Schneid- oder Löffelbarkeit wird verbessert, ein cremiges Mundgefühl erzeugt. Wurst, Milch und Milchprodukte, Margarine, Mayonnaise u. a. streichfähige Brotbeläge, viele Getränke und Soft Drinks, Dessert-Cremes oder auch die zahlreichen kulinarischen Saucen am Markt enthalten daher Fett in Form fein emulgierter Tropfen.

Emulsionsstrukturen sind allerdings thermodynamisch nicht stabil. Nach einiger Zeit koaleszieren die Tropfen und die Phasen entmischen sich. Daher brauchen alle Emulsionen Hilfsstoffe, sog. Emulgatoren. Alle Emulgatoren sind Zusatzstoffe und als solche zu deklarieren, oft mit E-Nummern. Sie sind meist nur für bestimmte Produktgruppen und/oder in bestimmten Konzentrationen zugelassen.

Verbraucher wünschen heute verstärkt sog. Clean(-er)-Label-Produkte mit natürlichen Hilfsstoffen ohne E-Nummern. Proteine und Polysaccharide stellen solche dar. Proteine, insbesondere Milchproteine, sind natürliche Emulgatoren,

die in Backwaren, Fleischwaren, Milchprodukten und anderen Lebensmitteln weit verbreitet eingesetzt werden. Allerdings wird die industrielle Nutzung von Proteinen als Emulgatoren durch ihre Empfindlichkeit gegenüber Hitze, Salze und Änderungen im pH-Wert eingeschränkt. Daher werden sie oft mit natürlichen langkettigen Kohlenhydraten o.a. Hydrokolloiden kombiniert. Diese übernehmen dann die Aufgabe, Wasser zu binden, das Produkt damit viskoser zu machen, und so die Fettphase gegen ein Aufrahmen zu stabilisieren. Polysaccharide werden in Konfitüren, Getränken, Saucen oder Desserts daher heute schon gerne eingesetzt. Viele Polysaccharide können als natürliche „Stabilisatoren“ oder „Dickungsmittel“ eingesetzt werden, aber nur wenige wirken gleichzeitig als Emulgatoren.

Japanische Forschergruppen, die im Bereich der Entwicklung neuartiger, natürlicher Emulgatoren ohne Zulassungsbeschränkung arbeiteten, haben Anfang der 1990er Jahre herausgefunden, dass aus Proteinen und Polysacchariden durch Mischen und Erwärmen ein sog. Konjugat entsteht, bei dem - laut diesen Veröffentlichungen - beide Moleküle kovalent gebunden vorliegen, und so beispielsweise allergene Strukturen maskiert werden. Weitere Forschergruppen zeigten in den folgenden Jahren, dass die Konjugate besser in Lebensmitteln löslich, thermisch stabiler und zudem gegenüber Änderungen des pH-Werts und der Salz- bzw. Zuckerkonzentration deutlich insensibler sind als Proteine oder Polysaccharide

alleine. Das herausragende Merkmal der Protein-Polysaccharid-Konjugate aber sind die exzellenten Eigenschaften als Emulgatoren, die sogar teilweise kommerziellen Emulgatoren überlegen sind. Diese Molekülgruppe stellt damit für die gesamte Lebensmittelbranche eine äußerst interessante Alternative als naturbasierte, breit einsetzbare Emulgatoren dar.

Allerdings ist bislang kein Herstellungsverfahren bekannt, mit dem für eine kommerzielle Nutzung ausreichende Mengen hergestellt werden könnten. Die bislang bekannten Verfahren beinhalten ein Mischen, Einfrieren, Gefrietrocknen und anschließend tagelanges Inkubieren im Trockenschrank. Dies ist nur im Labormaßstab realisierbar. Die Kosten dieses Verfahrens erlauben keine Markteinführung. Ein 2009 patentiertes Alternativverfahren ermöglicht zwar die Herstellung größerer Mengen zu günstigeren Kosten, ist aber mit Prozesszeiten von 24 Stunden pro Batch schwer technisch umsetzbar; außerdem liegt die Ausbeute bei den momentan verfügbaren Verfahren bei unter 10 %.

Das im Rahmen des Projekts angestrebte innovative Herstellungsverfahren sollte die Herstellung solcher Konjugate in einem kontinuierlichen Verfahren mit deutlich geringeren Prozesszeiten und Herstellungskosten erlauben. Die Idee zu diesem Verfahren stammt aus einer Publikation einer brasilianischen Arbeitsgruppe, die zeigen konnte, dass sich die Extrusion prinzipiell als Herstellungsverfahren für solche Konjugate eignet. In 2012 erschien eine Publikation einer spanischen Arbeitsgruppe, die zudem die Konjugatbildung bei Extrusionsbedingungen nachwies. Die emulgierenden Eigenschaften der Produkte wurden allerdings nicht untersucht.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, diese Lücke im Wissensstand zu schließen. Auf Basis der Extrusion sollte ein Herstellungsverfahren ausgearbeitet werden; gleichzeitig sollte systematisch der Einfluss der Herstellparameter auf die emulgierenden Eigenschaften der Konjugate aufgezeigt werden.

#### Forschungsergebnis:

Im Rahmen des Vorhabens wurde ein Extrusionsprozess entwickelt, der die Herstellung von Reaktionsprodukten auf Basis von Proteinen und Polysacchariden mit verbesserter Emulgierwirkung ermöglicht.

Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte nach definierter thermomechanischer Behandlung zeigte, dass die Reaktionen mit steigender Temperatur zunehmen. Bei Temperaturen ab

80 °C konnte die Bildung von Proteinaggregaten, stabilisiert durch Disulfidbrückenbindungen, nachgewiesen werden. Andere kovalente Bindungen, wie Isopeptidbindungen, oder die Bildung von MAILLARD-Reaktionsprodukten entstehen ab einer Temperatur von 120 °C. Der Einfluss der Scherrate hat je nach Temperatur unterschiedliche Auswirkungen auf die Struktur und Funktionalität. Bei niedrigen Temperaturen, wie z. B. bei 80 °C, konnte kein Einfluss der Scherrate auf die untersuchten strukturellen Eigenschaften festgestellt werden. Jedoch konnte bei 80 °C und zusätzlicher Scherung eine deutlich bessere Emulgierwirkung erzielt werden als bei Proben ohne Scherbeanspruchung. Bei höheren Temperaturen (120 °C und 140 °C) veränderte eine zusätzliche Scherung die strukturellen Eigenschaften, allerdings konnte kein Einfluss auf die Emulgierwirkung nachgewiesen werden. Anhand der ermittelten Ergebnisse unter definierter thermomechanischer Behandlung ist kein Zusammenhang zwischen der Bildung von MAILLARD-Reaktionsprodukten (z. B. Konjugaten) und der Emulgierwirkung zu erkennen.

Die Ergebnisse der Extrusionsversuche zeigten, dass die Schneckenkonfiguration und die Extrusionstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Reaktionsprodukte haben. Eine höhere thermomechanische Behandlung hat einen größeren Effekt auf die strukturellen Veränderungen, die für die Bildung von MAILLARD-Reaktionsprodukten (z. B. Konjugaten) stehen. Zudem konnte für diese Proben auch eine verbesserte emulgierende Eigenschaft nachgewiesen werden. Das Aufschlagverhalten und die Schaumstabilität dieser Proben verschlechterten sich gegenüber den Rohstoffen jedoch deutlich.

Zudem wurde ein Konzept zur einfacheren Kontrolle und Einstellung der reaktionsbeeinflussenden Parameter während der Extrusion entwickelt und dessen Anwendbarkeit überprüft. Hierfür wurde eine temperierbare Reaktionsdüse aufgebaut. Bei diesem Konzept dient der Extruder als Mischer und die Düse als Reaktionsraum. Die Düse erlaubt es, konstante Reaktionsbedingungen einzustellen. Erste Versuche bestätigen die gute Eignung des Konzeptes. Durch die gezielte Einstellung der Reaktionsparameter konnte bereits in ersten Versuchen eine verbesserte Emulgierwirkung der Reaktionsprodukte erzielt werden. Zudem erlaubt das Konzept ein vergleichbar einfaches Scale-up durch die Variation der Düsengeometrie.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit dem entwickelten Extrusionsverfahren Reaktionsprodukte mit verbesserten emulgierenden Ei-

genschaften hergestellt werden können. Zudem wurde im Rahmen des Vorhabens ein erfolgversprechendes Konzept zur weiteren Optimierung des Prozesses erstellt und dessen Eignung überprüft.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Der Markt für Emulgatoren ist sehr groß, es werden pro Jahr ungefähr 500.000 Tonnen Emulgatoren weltweit produziert und gehandelt. Dies entspricht einem Umsatz in der EU von ca. 300 Mio. € und in den USA von ca. 250 Mio. US-Dollar. Emulgatoren werden z. B. in Schmelzkäsen und Milchfrischprodukten, wie Milchlischgetränken, eingesetzt oder im Bereich der Feinkostindustrie für die Herstellung von Soßen, Suppen und Desserts.

Das hohe Interesse von Verbrauchern an sog. Clean(-er)-Label-Produkten wächst jährlich. Protein-Pektin-Konjugate sind naturbasierte, innovative Emulgatoren mit hohem Einsatzpotential für die unterschiedlichsten Lebensmittel und für funktionelle Life-Science-Produkte. Ihre hervorragenden Anwendungseigenschaften wurden bereits nachgewiesen.

Das im Rahmen dieses Forschungsvorhabens entwickelte Herstellungsverfahren ermöglicht es erstmals, innovative Emulgatorsysteme auf natürlicher Basis technisch herzustellen und kommerziell zu vertreiben. Hiervon profitieren insbesondere kleine und mittelständische Unternehmen, die ihre Produktpaletten erweitern und bestehende Produkte bezüglich Qualität und Produktionskosten verbessern können.

Die Ergebnisse sind für alle Firmen relevant, die sich mit der Herstellung und Anwendung von Emulgatoren beschäftigen. Protein- und Pektinherstellern wird zudem ein neues Absatzfeld in einem innovativen, stark wachsenden Markt (Funktionelle Lebensmittel und Lebensmittel, die kosher bzw. halal sind) eröffnet. Sowohl der Markt für mikrostrukturierte Lebensmittel als auch der Markt für Halal-Produkte ist im Wach-

tum begriffen; im Gegensatz zu Frankreich oder Großbritannien ist dieser Markt in Deutschland bislang erst wenig erschlossen.

Die breite Anwendbarkeit solcher Emulgatorsysteme in den unterschiedlichsten Branchen der Lebensmittelindustrie, wie der Milch-, Fleischwaren-, Getränke-, Backwaren-, Süßwaren- und Feinkostindustrie, gibt diesem Projekt einen besonderen branchenübergreifenden Nutzen.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2016.
2. Koch, L., Emin, M. A. und Schuchmann, H. P.: Influence of processing conditions on the formation of whey protein-citrus pectin conjugates in extrusion. J. Food Engin. 193, 1-9 (2017).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik  
Bereich I: Lebensmittelverfahrenstechnik  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe  
Tel.: +49 721 608-48797  
Fax: +49 721 608-942497  
E-Mail: heike.schuchmann@kit.edu

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 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 142-148, 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.