

## Nicht-bittere Frischkäse-Produkte aus Mikrofiltrations-Vollkonzentraten – Sauermolkefreies Processing

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle I:</b>	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Milchwissenschaft und -technologie Prof. Dr. Dr. Jörg Hinrichs
<b>Forschungsstelle II:</b>	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und Molekulare Sensorik Prof. Dr. Thomas Hofmann/LM-Chem. Andreas Dunkel
<b>Industriegruppe(n):</b>	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin  Projektkoordinatoren: Dr. Bernd Hammelehle Molkerei Hainichen-Freiberg GmbH & Co. KG, Oberschöneegg Dr. Alan Wolfschoon Mondeléz Deutschland GmbH, München
<b>Laufzeit:</b>	2014 - 2017
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 507.900,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Neben Süßmolke (ca. 9 Mio. t pro Jahr) ( $\text{pH} > 6,3$ ) fallen bei der Milchverarbeitung ca. 4 Mio. t Sauermolke ( $\text{pH} \approx 4,6$ ) an, wovon wiederum mehr als 2 Mio. t pro Jahr aus der Frischkäse- und Sauermilchkäseproduktion stammen. Sauermolke ist aufgrund ihrer Zusammensetzung (z. B. Mikroorganismen, wenig Molkenproteine sowie viel lösliches Calcium) und ihres pH-Werts technologisch nur aufwändig zu prozessieren; zudem sind ca. 20 % weniger Lactose als in Süßmolke enthalten. Es stellte sich daher die Frage, ob Frischkäse nicht auch so hergestellt werden kann, dass nur wirtschaftlich wertvolle Süßmolke anfällt.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Prozess der Frischkäseherstellung so zu gestalten, dass keine Sauermolke mehr anfällt. Eingesetzt werden sollte hierfür die Mikrofiltration (MF) in Kombination mit einer Diafil-

tration, wobei insbesondere der Zusammenhang zwischen der Bitterkeit und der Calciumkonzentration sowie die Calcium-getriggerte Bildung von Bitterpeptiden und Bittermodularen bearbeitet und verstanden werden sollte. Dazu sollte im Projekt das Verhältnis von gelöstem Calcium zum gesamten Calcium bestimmt und mit der sensorischen Produktbitterkeit korreliert werden und anhand von molekular-sensorischen Arbeiten Bitter-Modulatoren, wie z.B. Peptide, strukturell und funktionell charakterisiert werden. Darüber hinaus sollte das Verhalten von Mikrofiltrationskonzentraten beim Prozessieren, d.h. beim Konzentrieren, Erhitzen und Fermentieren, in Hinblick auf die Textur des Endprodukts Frischkäse beschrieben werden. Erarbeitet werden sollte damit eine Datenbasis für die Bewertung und die Entwicklung einer neuen Technologie für Frischkäse.

### Forschungsergebnis:

Ausgehend vom heute üblichen Fermentation-Concentration-Herstellungprozesses (FCo) für Frischkäse, bei dem das Bruch-Molke-Gemisch nach der Fermentation in Frischkäse und Sauermolke getrennt wird, wurde zusätzlich ein Concentration-Fermentation-Standardprozess (CoF) erfolgreich im Technikumsmaßstab etabliert. In diesem wird die Milch vor der Fermentation mittels Mikrofiltration konzentriert, wobei eine „ideale“ Süßmolke entsteht, die gut zu verwerten ist. Der FCo-Prozess orientiert sich an der großtechnischen Prozessvariante.

Es wurden Analysemethoden zur chemischen Zusammensetzung, zur mikrobiologischen Unbedenklichkeit sowie zur sensorischen und makrostrukturellen Charakterisierung eigener Proben und von Frischkäseproben von Molkereiunternehmen, die im Rahmen einer Lagerstudie untersucht wurden, etabliert. Zum Entwickeln molekularsensorischer Analysemethoden wurde Frischkäse definiert hergestellt.

Aus dem wässrigen Extrakt wurden die für Käse bereits bekannten Geschmacksstoffe mittels HPLC-MS/MS bzw. Ionenchromatographie quantifiziert und ihr Geschmacksbeitrag beurteilt, wobei im Vergleich zu Hartkäsen die freien Aminosäuren keinen direkten Beitrag zum Bittergeschmack haben. Daher wurde zur Identifizierung der für den Bittergeschmack verantwortlichen Verbindungen in Frischkäse eine Kombination aus einem Sensomics- und Targeted Proteomics-Ansatz angewandt, mit welchem 17 Markerpeptide identifiziert werden konnten. Mit Hilfe von humansensorischen Experimenten wurden die Geschmacksqualitäten und Schwellenwerte ermittelt, wobei die Peptide EIVPNS[phos]VEQK und INTIASGEPT bis zum untersuchten Grenzwert von  $2.000 \mu\text{mol kg}^{-1}$  nicht signifikant sensorisch aktiv waren, während die Schwellenwerte der bitteren Peptide von  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  für ARHPPHLSFM bis  $800 \mu\text{mol L}^{-1}$  für IQKEDVPS reichten. Die Sequenz LHLPLP aus dem  $\beta$ -Casein CN (133-138) ist ein Strukturelement in 3 Peptiden mit vergleichbaren Schwellenwerten sowie ein Schlüsselement für den Bittergeschmack im Frischkäse. Anschließend wurden die identifizierten Markerpeptide im wässrigen Frisch-

käseextrakt mittels LC-MS/MS quantifiziert und ihr Geschmacksbeitrag abgeschätzt, wobei das Peptid ARHPPHLSFM ( $\kappa$ -CN (96-106)) einen Geschmackswert von circa 1 aufwies und somit direkt zum Bittergeschmack des Frischkäses beiträgt. Außerdem konnte ein Unterschied bezüglich der Summe der Geschmackswerte zwischen den FCo-Frischkäse- (0,7) und CoF-Frischkäseproben (1,6) festgestellt werden, wodurch sich eine hohe Korrelation zur Bitterkeit ergab.

Zum Hochkonzentrieren und Diafiltrieren kleiner Massen Magermilch wurde eine dynamische Cross-Flow-(DCF)-Mikrofiltrationsanlage mit Messtechnik ausgestattet und in Betrieb genommen. Zum Herstellen calciumreduzierter MF-Magermilchretentate bei minimalem Membranfouling mittels DCF-Mikrofiltration wurde ein Arbeitsdiagramm zum temperaturinduzierten Sol-Gel-Übergang von angesäuerter pasteurisierter Magermilch und von MF-Magermilchretentaten erstellt.

Unter Zugrundelegung des Arbeitsdiagramms und mithilfe der DCF-Mikrofiltrationsanlage wurden verschiedene Strategien bestehend aus a) Säuern und Konzentrieren der Magermilch, b) Konzentrieren der Magermilch, Säuern und Diafiltrieren des Retentats und c) Säuern und Konzentrieren der Magermilch, Säuern und Diafiltrieren des Retentats untersucht. Die Ergebnisse der Filtrationsexperimente zeigten, dass sich anhand Strategie c) MF-Magermilchretentate mit einem Proteingehalt von 8,5 % mit einem Gesamtcalciumgehalt von  $\leq 1.400 \text{ mg kg}^{-1}$  sauermolkefrei herstellen lassen. Die Prozessoption ermöglicht damit einen vom Proteingehalt unabhängig einstellbaren Calciumgehalt.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudien wurde sauermolkefreier (CoF-)Frischkäse mit unterschiedlichen Calciumgehalten ( $1.400 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$  vs.  $2.800 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ ) und nicht-sauermolkefreie (FCo-)Frischkäse mit einem Proteingehalt von ca. 8,5 % hergestellt, um den Einfluss auf i) das äußere Erscheinungsbild, ii) die textuellen/makrostrukturellen Eigenschaften und iii) die sensorischen Eigenschaften zu untersuchen. Der calciumreduzierte CoF-Frischkäse ( $1.400 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ ) wies gegenüber dem nicht decalcifizierten CoF-Frischkäse ( $2.800 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ ) i) eine visuell



wahrgenommene hellere Farbe, ii) eine signifikant höhere Molkenlässigkeit und iii) eine signifikant höhere Gelfestigkeit auf. Außerdem wurde der calciumreduzierte Frischkäse gegenüber dem nicht decalcifizierten Frischkäse nach einer Lagerzeit von 8 Tagen als signifikant weniger bitter beschrieben.

Die Technologie (CoF vs. FCo) hat, insofern die Gesamtcalciumgehalten ähnlich sind, keinen Einfluss auf die Bitterkeit von 8 Tage gelagertem Frischkäse. Zudem wies der calciumreduzierte CoF-Frischkäse ( $1.400 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ ) gegenüber dem nicht decalcifizierten CoF-Frischkäse ( $2.800 \text{ mg Ca}^{2+} \text{ kg}^{-1}$ ) niedrigere Gehalte an identifizierten Markerpeptiden auf.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Im Jahr 2016 wurden insgesamt 31,4 Mio. t Milch in 152 Molkereibetriebsstätten (Unternehmensgröße: mind. 50 Beschäftigte) be- und verarbeitet. Daraus wurden ca. 2,3 Mio. t Käse hergestellt, womit Deutschland EU-weit an erster Stelle der Käseproduktion steht. Die dabei anfallende Süßmolke wurde zu Molkenpulver (405.000 t) sowie zahlreichen Molkenderivaten, wie Lactose, Molkenproteinisolat und entmineralisiertes Molkenpulver, veredelt. 2016 lag der Export an Molkenprodukten insbesondere nach Asien bei 350.700 t.

2016 wurden ca. 197.668 t Frischkäse und Sauermilchquarkerzeugnisse hergestellt. Dazu werden ca. 500.000 t Milch eingesetzt, d.h. in Deutschland fallen pro Jahr mehr als 250.000 t Sauermolke/-permeat aus der Frischkäseproduktion an. In Sauermolke bzw. -permeat sind ca.  $40 \text{ g Lactose kg}^{-1}$  Molke enthalten, was rechnerisch einer Masse von 40 t Lactose pro Jahr und t Sauermolke entspricht, die bisher nicht oder nur unbefriedigend verwertet werden. Mit der vorgeschlagenen Technologie würde „süße Molke/Permeat“ anfallen, die ebenso wie Süßmolke veredelt werden könnte. Darüber hinaus liefert die Mikrofiltration gegenüber der Ultrafiltration eine sog. „ideale Molke“, die ein hohes Wertschöpfungspotenzial besitzt, da sich die Molkenproteine in nativem Zustand befinden und keine Metabolite der

Mikroorganismen aus der Käseherstellung enthalten sind.

Frischkäseproduzenten stehen aktuell vor dem Problem, die anfallende Molke nur unbefriedigend verwerten zu können. Sie profitieren nicht von der steigenden Nachfrage nach Molkenprodukten und -derivaten auf dem internationalen Markt. Schnitt- und Hartkäseproduzenten können dagegen aufgrund der guten Verwertungsmöglichkeit ihrer Süßmolke profitieren. Entsprechend verringert sich die Spanne für Frischkäseproduzenten zwischen steigenden Rohstoffkosten und Erlösen für das fertige Produkt im Handel. Durch die neue Technologie könnte a) das Nebenprodukt „Molke“ hochwertig verwertet werden, b) der Prozess kostengünstiger und flexibler gestaltet werden (jeder beliebige Fett- und Proteingehalt im Endprodukt, z. B. auch fat-reduced oder Low-Fat, mit einer Membrananlage einstellbar), c) könnten neue Texturen für Produktinnovationen gestaltet werden und d) eine Im-Becher-Fermentation neue Frischkäseprodukte ermöglichen. Außerdem stellt der calciumreduzierte CoF-Frischkäse zu Beginn der Lagerung eine nicht-bittere hochproteinreiche „weiße Masse“ dar, die als geschmacksarmes Intermediat z.B. für Desserts verwendet werden könnte. Gerade kleine und mittelständische Unternehmen bietet sich damit die Chance, sich durch spezifische sensorische Profile ihrer Produkte von den Wettbewerbern abzuheben. Auch kleine Chargen können flexibel mit einer Anlage produziert werden. Auch ermöglicht der erarbeitete Prozess aus Mikrofiltration in Kombination mit Diafiltration, calciumreduzierte Magermilchretentate herzustellen, die z.B. zu Pulver (calciumreduziertes micellares Casein) weiterverarbeitet werden können.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2017.
2. Schäfer, J., Mesch, I., Atamer, Z., Nöbel, S., Kohlus, R. und Hinrichs, J.: Calcium reduced skim milk retentates obtained by means of microfiltration. *J. Food Engin.* 247, 168-177. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.11.016. (2019).
3. Schäfer, J., Sebald, K., Hofmann, T., Rosenthal, I., Schuster, R., Atamer, Z. und

Hinrichs, J.: A feasibility study on the pilot scale manufacture of fresh cheese from skim milk retentates without acid whey production: Effect of calcium content on bitterness and texture. Intern. Dairy J. 93, 72-80. doi:10.1016/j.idairyj.2019.01.012. (2019).

4. Schäfer, J., Bast, R., Atamer, Z., Nöbel, S., Kohlus, R. und Hinrichs, J.: Concentration of skim milk by means of dynamic filtration using overlapping rotating ceramic membrane disks. Intern. Dairy J. 78, 11-19. doi:10.1016/j.idairyj.2017.10.004. (2018).
5. Schäfer, J., Läufler, I., Schmidt, C., Atamer, Z., Nöbel, S., Sonne, A., Kohlus, R. und Hinrichs, J.: The sol-gel transition temperature of skim milk concentrated by microfiltration as affected by pH and protein content. Intern. J. Dairy Technol. 71, 585-592. doi:10.1111/1471-0307.12488. (2018).
6. Sebald, K., Dunkel, A., Schäfer, J., Hinrichs, J. und Hofmann, T.: Sensoproteomics: A New Approach for the Identification of Taste-Active Peptides in Fermented Foods. J. Agric. Food Chem. 66, 11092-11104. doi:10.1021/acs.jafc.8b04479. (2018).
7. Schäfer, J., Hofmann, T. und Hinrichs, J.: Processing und bitterer Geschmack von Frischkäse aus gesäuerter Magermilch und Magermilchkonzentrat durch Mikrofiltration. Ein Werkstattbericht. DMW - Milchwirt. 6 (20), 722-726 (2015).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Universität Hohenheim  
Institut für Lebensmittelwissenschaft  
und Biotechnologie  
FG Milchwissenschaft und -technologie  
Garbenstraße 21, 70599 Stuttgart  
Tel.: +49 711 459-23792  
Fax: +49 711 459-23617  
E-Mail: jh-lth@uni-hohenheim.de

Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Lebensmittelchemie und  
molekulare Sensorik  
Lise-Meiner-Str. 34, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-2901  
Fax: +49 8161 71-2949  
E-Mail: thomas.hofmann@tum.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.