

## Herstellung von Pektin-Mikrogelpartikeln zur Trübung und zur Stabilisierung von Getränkeemulsionen

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Heike P. Karbstein/Dr. Ulrike van der Schaaf
<b>Industriegruppe(n):</b>	Fachverband Pektin e.V., Neuenbürg
	Projektkoordinator: Prof. Dr. Hans-Ulrich Endreß Herbstreith & Fox KG; Neuenbürg
<b>Laufzeit:</b>	2017 - 2019
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 230.610,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Alkoholfreie Erfrischungsgetränke, wie Limonaden, zeichnen sich meist durch ihre typische Zitrusnote sowie häufig durch eine homogene Trübung aus. Um beide Eigenschaften im Getränk zu erzielen, werden oft Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt. Aromaölemulsionen verleihen der Limonade ihren typischen Geschmack. Emulsionen basierend auf Triglycerid-Ölen sorgen für eine Trübung des Getränks. Eine Entmischung beider Komponenten würde zu einer uneinheitlichen Trübung führen, was einen negativen Einfluss auf die Verbraucherakzeptanz hätte. Eine stärkere Entmischung der Öl- und der Wasserphase kann sich auch in Form einer Ringbildung oder einer vollständigen Phasenseparation darstellen. In diesem Fall ist eine Redispergierung der Ölphase durch den Konsumenten kaum noch möglich, so dass sich insgesamt ein uneinheitlicher Geschmackseindruck ergeben kann. Um eine Entmischung und somit eine verkürzte Haltbarkeit zu verhindern, ist es daher notwendig, die Erfrischungsgetränke zu stabilisieren, wobei aus technologischer Sicht der Einsatz geeigneter Stabilisatoren oder Emulgatoren unabdingbar ist.

Ergebnisse des IGF-Vorhabens AiF 18644 N gaben Anlass zur Vermutung, dass sich pektinbasierte Mikrogelpartikel zur Emulsions-

stabilisierung eignen und die Herstellung von Erfrischungsgetränken ermöglichen könnten, die wesentlich weniger sensitiv auf z.B. Verdünnungsschritte reagieren. Neben der Verwendung als Emulgierhilfsstoff könnten Pektin-Mikrogelpartikel auch als eigenständige funktionelle Inhaltsstoffe von Erfrischungsgetränken eingesetzt werden, um eine Trübung in Erfrischungsgetränken zu erzeugen.

Für beide Anwendungsmöglichkeiten (Stabilisierungsmittel für Emulsionen oder Trübungsmittel) ist die Größe, Stabilität und Dichte der Mikrogelpartikel wichtig für deren Funktionalität. Dies bedingt ein ausreichendes Verständnis des Einflusses der Herstellungsparameter auf diese Charakteristika. Ziel des Forschungsvorhabens war es daher aufzuzeigen, wie der Herstellungsprozess der Pektin-Mikrogelpartikel so gestaltet werden kann, dass gezielt die für die jeweilige Anwendung gewünschten Partikeleigenschaften erzeugt werden können und wie sich die gebildeten Mikrogelpartikel auf die Getränkeigenschaften auswirken.

Es wurde davon ausgegangen, dass es möglich ist, Pektin-Mikrogelpartikel über Ausglierung mit Calcium-Ionen im Hochdruckhomogenisationsprozess herzustellen, wobei vermutet wurde, dass insbesondere die Mischeffizienz und -güte zwischen Pektin

und Calciumionen während des Hochdruckprozesses die Größe und innere Struktur der Pektin-Mikrogelpartikel bestimmen. Als technologischer Ansatz wurde mit einer SHM-Blende gearbeitet, da bisherige Untersuchungen der Forschungsstelle zeigten, dass sich gerade in diesem Hochdruckprozess Mischgüte und Mischeffizienz gezielt einstellen lassen.

### Forschungsergebnis:

Ziel des Forschungsvorhabens war es, Pektin-basierte Mikrogel-Partikel herzustellen und die Möglichkeiten dieser für den Einsatz als Emulgierhilfsstoff und als Trübungsmittel in Erfrischungsgetränken zu charakterisieren. Hierzu wurden zunächst Mikrogel-Partikel aus verschiedenen Pektintypen mit Calcium synthetisiert und die Eigenschaften dieser in Lösung und an der Öl-Wasser-Grenzfläche untersucht.

Im Rahmen des Vorhabens wurden folgende Erkenntnisse gewonnen: Die mechanischen Eigenschaften von Gelen aus Citruspektin, amidiertem Pektin und Pektinsäure wurden bestimmt, um die Zerkleinerungsfähigkeit der jeweiligen Gele zu charakterisieren und einen geeigneten Pektin-Typ für die weiteren Versuche auswählen zu können. Dabei wurde festgestellt, dass Gele aus Pektin sich leichter unter Zugbeanspruchung als unter Druck zerkleinern lassen. Außerdem wurde eine Beziehung zwischen mechanischer Gelstärke und dem Vernetzungsgrad aufgezeigt.

Zwei Methoden zur Partikelherstellung wurden getestet: SHM-Blendensystem und Emulsionspolymerisation. Mit dem SHM-Blendensystem konnten erfolgreich Mikrogelpartikel mit länglicher Form und in breiten Größenverteilungen hergestellt werden. Bei der Emulsionspolymerisation wurde beachtet, dass der Zerkleinerungs- und Gelierungsschritt voneinander entkoppelt sind, so dass kleinere Partikelgrößen als mit der SHM-Methode resultierten. Mikrogele aus Citruspektin und Pektinsäure konnten erfolgreich mit Partikeldurchmessern von 1 bis 10 µm produziert werden. Außerdem waren die hergestellten Partikeln nahezu rund, was die Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften erleichterte.

Im Anschluss wurden die Grenzflächenaktivität und die Trübungswirkung der so hergestellten Mikrogel-Partikeln aus Pektinsäure bestimmt. Die Grenzflächenspannung an der Öl-Mikrogel-Suspension-Grenzfläche wurde mittels eines Tropfenprofil-Tensionsimeters gemessen. Die Trübungswirkung der Mikrogele wurde über die Extinktion der hergestellten Suspensionen photometrisch bestimmt. Hierfür wurden Mikrogelsuspensionen mit unterschiedlichen Getränkezutaten versetzt, um den Einfluss von Ionenstärke und osmotischem Druck auf die Trübungswirkung und die Partikelgröße der Mikrogele zu untersuchen.

Außerdem wurde die Hitzebeständigkeit von Mikrogelelen aus Pektinsäure überprüft, indem diese mit einem für die Pasteurisation typischen Temperatur-Zeit-Profil belastet wurden. Des Weiteren wurden Emulsionen hergestellt, die mit Mikrogelelen aus Pektinsäure stabilisiert wurden. Es ist gelungen, mittels Hochdruckhomogenisation feindisperse Emulsionen mit Öltröpfen von 0,1-1 µm herzustellen. Es war kein Einfluss des Prozessdrucks auf das Emulgierergebnis messbar. Diese Emulsionen waren über 3 Wochen stabil.

Der Einfluss des Mikrogel/Öl-Verhältnisses wurde ebenfalls untersucht. Es wurde gezeigt, dass ab einer Partikelkonzentration von 5 Vol.-% eine leichte Agglomeratbildung bemerkbar ist. Dahingegen konnte man Emulsionen mit 1 und 0,5 Vol.-% Partikelanteil gut stabilisieren. In diesem Fall wurde kaum ein Unterschied in der Öltröpfengrößenverteilung in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration gemessen. Ab einer Partikelkonzentration von 5 Vol.-% und 5 Vol.-% Öl wurde eine Viskositätserhöhung beobachtet, die sich als eine Folge der Ausbildung von Kapillarbrücken erklären lässt. Es zeigte sich, dass die Viskositätserhöhung vom Partikelanteil abhängt.

Anschließend wurden Erfrischungsgetränke hergestellt, in denen Mikrogele aus Pektinsäure, amidiertem Pektin und Apfelpektin als Emulgierhilfsstoff und Trübungsmittel eingesetzt wurden. Dabei wurde gezeigt, dass die Mikrogele aus verschiedenen Pektintypen unterschiedlich empfindlich gegenüber pH und Ionenstärke sind, obwohl sie das gleiche Emulgierverhalten aufweisen.

Aus diesem Grund ist die Wahl eines geeigneten Pektintyps für die gewünschte Anwendung wichtig. So kann das Auftreten von Flocken vermieden und die Stabilität der Emulsion und die Aufrechthaltung der Trübungswirkung gewährleistet werden.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Pektine zeichnen sich durch wertvolle technofunktionelle Eigenschaften sowie ein positives Image beim Verbraucher aus, u.a. weil es sich hierbei um lösliche Ballaststoffe handelt. Pektin-basierte Emulgierhilfsstoffe können aus Pflanzen aus regionalem Anbau, z.B. aus Äpfeln oder Zuckerrüben, gewonnen werden, wobei diese Pektine ca. 20 % der weltweit gehandelten Menge ausmachen. Da hierbei Nebenströme der Lebensmittelindustrie, z.B. der Saftproduktion und der Zuckergewinnung, genutzt werden können, wird zusätzlich ein Beitrag zur Nachhaltigkeit geleistet.

Besonders interessant ist der Einsatz von Pektinen zur Stabilisierung von Emulsionen z.B. in Getränken. Bereits heute wird vielfach Zuckerrübenpektin zur Emulsionsstabilisierung in Getränken eingesetzt, wobei es jedoch immer wieder zu Qualitätsproblemen durch z.B. eine Phasenseparation kommt, deren Ursachen noch nicht vollständig verstanden sind. Gerade kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) stellt dies aufgrund des erforderlichen hohen Forschungsaufwands vor Schwierigkeiten.

Die Ergebnisse können u.a. zur Verbesserung der Haltbarkeit von Getränkeemulsionen beitragen. Der potenzielle Nutzerkreis ist groß und umfasst sowohl die Getränke-, Aromen- und Süßwarenindustrie als auch die Pektinhersteller. Da die zu untersuchenden Pektine keine Spezialanfertigungen darstellen und die Herstellungsverfahren der Getränke, wenn überhaupt, nur geringfügig angepasst werden müssen, werden den verarbeitenden Unternehmen keine zusätzlichen Kosten durch die Verwendung von Pektin entstehen. Darüber hinaus sind die Einsatzmöglichkeiten von Pektinen zur Bildung und Stabilisierung von Emulsionen in Lebensmittelprodukten vielfältig.

Da das Forschungsvorhaben sehr weit vorne in der Wertschöpfungskette von Lebensmittelprodukten anzusiedeln ist, kann eine

Vielzahl betroffener KMU direkt oder indirekt von den Forschungsergebnissen profitieren. Die Aromenindustrie in Deutschland umfasst derzeit 60 Betriebe, von denen mehr als die Hälfte kleine und mittelständische Unternehmen sind. Aromen wiederum werden in unterschiedlichsten Lebensmittelprodukten angewandt, so z.B. in Erfrischungsgetränken. Der Umsatz im Bereich alkoholfreier Erfrischungsgetränke in Deutschland betrug 2015 rund 7 Mrd. €, erwirtschaftet durch rund 200 Unternehmen mit mehr als 60.000 Mitarbeitern. Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Einbringung von mit Pektin hergestellten natürlichen Farbstoffemulsionen in Süßwaren. Der Umsatz der deutschen Süßwarenindustrie betrug im Jahre 2015 mehr als 10 Mrd. €. Knapp 600.000 Tonnen Zuckerwaren wurden dabei durch mehr als 37.000 Beschäftigten in ca. 160 Betrieben produziert.

Im Vorhaben konnten zwar die Limitierungen von pektin-basierten Mikrogelpartikeln in Lebensmittelprodukten mit hoher Ionenstärke und sauren pH-Werten aufgezeigt werden, aber es zeigte sich, dass diese Limitierungen von den eingesetzten Pektintyp abhängen. So ist es möglich, je nach Applikation einen geeigneten Pektintyp zur Mikrogelherstellung auszuwählen. Es konnte gezeigt werden, dass sich Mikrogele aus Pektin als Emulgierstoffe eignen und zum Teil bessere Ergebnisse als das reine, ungelierte Pektin liefern. Dies äußerte sich in kleineren Emulsionstropfen bei gleicher Produktstabilität. Durch diese Erkenntnisse können gängige Emulgatoren, wie Gummi Arabicum, in bisherigen Anwendungen durch Pektin-Mikrogele ersetzt werden. Dies wird deutsche KMU rohstoffunabhängiger und somit robuster gegen Schwankungen im Weltmarktpreis und gegen Rohstoffengpässe machen. Außerdem lassen sich nun Pektine in Lebensmittelprodukten anwenden, in denen sie bislang noch nicht zum Einsatz kamen. Hierdurch wird eine schnelle Entwicklung von Lebensmittelprodukten mit neuartigen Eigenschaften möglich und KMU können sich neue Konsumentengruppen, z.B. mit einem Bewusstsein für regional erzeugte Inhaltsstoffe, erschließen.

Um die Wettbewerbsfähigkeit von KMU durch Prozess- und Produktinnovationen zu steigern, sind grundlegende Kenntnisse über

die Zusammenhänge zwischen Rohstoffauswahl, produktspezifischen Parametern, Prozessführung und Produkteigenschaften nötig. Gerade bei der Verwendung von Rohstoffen aus natürlichen Quellen, wie die hier im Fokus stehenden Pektine, war bislang noch sehr wenig verständnisbasiertes Wissen vorhanden. Durch die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten anwendungsorientierten Forschungsarbeiten konnten wichtige Erkenntnisse über die Wechselwirkung von Pektinen mit unterschiedlichen produktspezifischen Parametern gewonnen werden. Dieses neue Verständnis darüber, welche Pektintypen in welchen Anwendungen erfolgreich eingesetzt werden können und wie unterschiedliche Rezepturparameter mit den eingesetzten Rohstoffen wechselwirken, ermöglicht es der pektinverarbeitenden und der Aromen- und Getränkeindustrie, auf die bisher übliche, sehr aufwändige und nicht immer erfolgreiche „trial and error“-Vorgehensweise zu verzichten und systematischer an die Produktentwicklung heranzugehen.

Da die im Rahmen des Projekts erzielten Forschungsergebnisse an modellhaft gewählten Basisrezepturen erarbeitet wurden, nicht firmengebunden sind und zudem öffentlich zugänglich sind, können die Erkenntnisse von allen interessierten Unternehmen umgesetzt werden. Für die industrielle Umsetzung der Projektergebnisse sind keinerlei Investitionskosten erforderlich, was eine schnelle Implementation insbesondere von Seiten von KMU fördert.

1. FEI-Schlussbericht 2019.
2. Saavedra Isusi, Bindereif, G. I. B., Karbstein, H. P., van der Schaaf, U. S.: Polymer or microgel particle: Differences in emulsifying properties of pectin as microgel or as individual polymer chains. *Coll. Surf. A* 598, 1-9 (2020).
3. Saavedra Isusi, G. I., Karbstein, H. P. & van der Schaaf, U. S.: Microgel particle formation: Influence of mechanical properties of pectin-based gels on microgel particle size distribution. *Food Hydrocoll.* 94, 105-113 (2019).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik  
Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe  
Tel.: +49 721 608-42497  
Fax: +49 721 608-942497  
E-Mail: heike.karbstein@kit.edu

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

#### Publikationen (Auswahl):

### ... 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.