

## Entwicklung des Potentials dual-modifizierter Stärken für die Anwendung als Geliermittel mit hoher Gelfestigkeit und -transparenz in Gummibonbon- und Gelee-Erzeugnissen



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie FG Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Eckhard Flöter/Dr. Marco Ulbrich
Industriegruppe(n):	Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Bonn Verband der Getreide-, Mühlen- und Stärkewirtschaft e. V. (VGMS), Berlin
Projektkoordinator:	Dr. Jörg Klinkmann August Storck KG, Halle (Westfalen)
Laufzeit:	2018 – 2021
Zuwendungssumme:	€ 304.490,--

### Ausgangssituation

Hydrokolloide werden zur Gelstrukturierung und Wasserbindung u.a. in Süßwaren eingesetzt. Gummibonbon- und Gelee-Erzeugnisse machen bei Zuckerwaren (583.300 t/a) mengenmäßig mit über 55 % den größten Teil aus (Umsatz: 0,7 Mrd. €) und werden vorwiegend mit Gelatine, Pektin oder modifizierter Stärke als Strukturgeber hergestellt. Gelatine genügt allerdings nicht den Ansprüchen, die an die Produktkategorie vegan, halal oder kosher (Produkte mit „V-Label“) gestellt werden, während Stärke vergleichsweise kostengünstig ist. Stärke hat jedoch im Vergleich zu anderen Hydrokolloiden Nachteile bezüglich funktioneller Eigenschaften, wie z.B. der Gelelastizität und -transparenz.

Stärke besteht zumeist aus den Polysaccharid-Fraktionen Amylopektin (AP, verzweigt) und Amylose (AM, unverzweigt). Die Stärkeart steuert über das AM/AP-Verhältnis sowie andere inhärente Eigenschaften die Funktionalität. Des Weiteren bestimmen Art und Intensität einer Modifizierung maßgeblich die spezifischen techno-funktionellen Eigenschaften. Bei gummielastischen Süßwaren ist einerseits eine geringe Heißkleister-viskosität für die Verarbeitbarkeit konzentrierter Lösungen nötig, um die Einbringung der für die Gelierung erforderlichen Stärkemenge ins Produkt zu ermöglichen. Andererseits sind eine hohe Festigkeitsausbildung bei möglichst geringer Einsatzmenge an Geliermittel sowie eine hohe Transparenz des Gelsystems erstrebenswerte Eigenschaften.

Dünnkochend modifizierte Stärken (AT, auch Säurehydrolyse), die durch mineralische Säuren partiell molekular abgebaut sind, weisen eine niedrige Viskosität auf und können prinzipiell feste Gele ausbilden. Die starke Kettenassoziation, die sog. Retrogradation, impliziert aber auch Nachteile, wie reduzierte Elastizität und insbesondere eine starke Opazität. Der Verbraucherwartung an eine transparente Struktur kann aktuell

nur sehr eingeschränkt durch Einsatz von beispielsweise acetylierter (Ac) oder hydroxypropylierter (HP) Stärke oder einer Kombination aus Ac und Oxidation entsprochen werden. Die Einführung der Substituenten (Acetyl- bzw. Hydroxypropyl-Gruppen) bewirkt jedoch eine partielle sterische Hinderung und infolgedessen eine reduzierte Retrogradationsneigung. Bekannte rein stärkebasierende Systeme sind daher untauglich, feste und zugleich transparente Gelstrukturen zu erzeugen. Es fehlt der Süßwarenindustrie bisher eine ökonomische Alternative zur Verwendung von Gelatine in Gummibonbon- und Gelee-Erzeugnissen.

Da genannte chemische Derivate wässrige Stärkesysteme grundsätzlich gegen unerwünschte Trübung stabilisieren und ein spezifischer molekularer Abbau der Polysaccharide, insbesondere des hochverzweigten AP, prinzipiell die Ausbildung eines dreidimensionalen AM-Netzwerkes ermöglicht bzw. unterstützt, leitete sich die Hypothese ab, dass die Kombination von Ac oder HP mit einer gezielten AT in Form einer dual-modifizierten Stärke potentiell die geforderten spezifischen funktionellen Eigenschaften synergistisch in einem Stärkeprodukt vereinen kann. Eine dual-modifizierte Stärke muss die Balance zwischen Netzwerkbildung mit teilkristallinen Verknüpfungsbereichen einerseits (hohe Festigkeit) und Verhinderung weitreichender Retrogradation durch zusätzliche funktionelle Gruppen (hohe Transparenz) andererseits aufweisen.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Identifizierung von Stärken, die eine valide Alternative zu Gelatine oder Pektin in Gummibonbon- und Gelee-Erzeugnissen bieten könnten. Außerdem sollten Erkenntnisse bezüglich des Zusammenhangs zwischen Stärkegel-Aufbau auf molekularer Ebene, Eigenschaften der eingesetzten Stärke und resultierender mechanischer Festigkeit geniert werden mit dem Ziel, zukünftig Produktentwicklungsprozesse noch zielgerichteter zu gestalten und zu vereinfachen.

### ***Forschungsergebnis***

Die Herstellung dual-modifizierter Produkte durch Ac bzw. HP und eine anschließende partielle AT auf Basis von Stärken mit unterschiedlichen AM-Gehalten (Waxy-Kartoffelstärke: WxPS [0-2 % AM], reguläre Kartoffelstärke: PS [etwa 25 % AM] und hochamyloside Maisstärke: HACS [etwa 65-70 % AM]) war erfolgreich. Es ist gelungen, eine signifikante Abstufung ( $X-1/2$ ) des Grades der chemischen Modifizierung (Ac: Substitutionsgrad DS, HP: molare Substitution MS) aller eingesetzten Stärken zu erzeugen. Die granuläre Stärkestruktur blieb nach der Modifizierung grundsätzlich erhalten, und die molekularen Eigenschaften konnten eindeutig mit der Modifizierung und der damit verbundenen Verarbeitbarkeit korreliert werden, wobei sich ein erheblicher Einfluss durch die initiale Stärkebasis (WxPS, PS und HACS) an sich herausstellte. Die technofunktionellen Eigenschaften (z.B. Viskosität der heißen Lösung) ließen sich insgesamt sehr gut über die variierten Parameter Stärkeart, Modifizierung und Stärkekonzentration der Lösung steuern. Die Untersuchung der funktionellen Charakteristika hingegen deutete nicht darauf hin, dass die Ac bzw. HP und die partielle AT (duale Modifizierung) synergistisch im Sinne eines gewünschten Gelbildungsvermögens (hohe Gelfestigkeit) einerseits und einer hohen Geltransparenz andererseits in einem Stärkeprodukt wirken können. Das zielgerichtete Mischen von Stärken war diesbezüglich im Rahmen des Forschungsvorhabens ebenfalls nicht zweckmäßig. Das Potential von PS, als acetyliertes Modifikat (PS-Ac-1/2) durchaus eine erhöhte Transparenz bei ausreichender Festigkeit sicherzustellen, konnte jedoch bei Applikation in einer praxisrelevanten Modellrezeptur nachgewiesen werden. Insbesondere die Reduzierung der spezifischen Stärkemenge erwies sich als besonders effektives Instrument. Möglicherweise könnten ähnliche Zusammenhänge auch bei entsprechenden Erbsenstärke-basierten Produkten herrschen, da diese einerseits sogar einen höheren AM-Gehalt haben (positiv bzgl. Festigkeit) und andererseits ebenfalls keinen bedeutsamen Lipidgehalt aufweisen (positiv bzgl. Transparenz). Die Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojektes ermutigen, die Beurteilung von Stärkeprodukten hinsichtlich ihrer Anwendungsfunktionalität und insbesondere des Gelbildungsvermögens immer im Zusammenhang mit dem Lösungszustand vorzunehmen. Vor allem bei Stärken mit besonders hohem AM-Gehalt ist die Herstellung eines Kleisters oder einer konzentrierten Dispersion ohne Druckkochprozess

praktisch nicht möglich, so dass das mögliche Anwendungspotential nicht genutzt werden kann. Dieses ist jedoch mit Bezug auf die größtmögliche Gelfestigkeit speziell bei höheramyloser Stärke besonders hoch – eine direkte Beziehung zwischen absolutem AM-Gehalt in einem System, dem Ausmaß der stattfindenden Retrogradation und mechanischer Festigkeit, wurde hergeleitet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass wesentliche Ziele des Forschungsvorhabens erreicht werden konnten. Passable Ergebnisse bzgl. Festigkeit und Transparenz wurden mit bestimmten Ac-Stärkeprodukten unter bestimmten Anwendungsbedingungen erzielt, und die herausragende Bedeutung der AM-Fraktion für die Ausbildung mechanisch stabiler Gele konnte unterlegt werden. Die duale Modifizierung als Verfahrensansatz zur Vereinigung verschiedener gewünschter Eigenschaften in einem Stärkeprodukt konnte zwar nicht nachgewiesen werden, dafür aber die herausragende Bedeutung der Stärkeart und der chemischen Modifizierung in Hinblick auf die genannte Applikation. Am Beispiel von Vorzugsvarianten konnte der Einsatz im kleintechnischen Maßstab (produktionsnahes Modellsystem, nicht-spezifische Rezeptur von Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses) zur Erbringung des grundsätzlichen Nachweises der Anwendbarkeit erbracht werden (acetyliertes Modifikat, PS-Ac-1/2).

### **Wirtschaftliche Bedeutung**

Kostengünstige stärkebasierte Alternativen zu Gelatine oder Pektin sind von sehr hoher wirtschaftlicher Relevanz. In Deutschland werden derzeit knapp 440.000 t Stärke in der Süßwarenproduktion eingesetzt (3,7 Mio. t Produktionsvolumen; 12,5 Mrd. € Umsatz; 50.000 Beschäftigte; Exportquote 45 %; Angaben für 2019). Das Potential (chemisch) modifizierter Stärke zur Teil- oder Vollsubstitution anderer Hydrokolloide ist erheblich und könnte zu deutlichen Produktionskosteneinsparungen, insbesondere bei den Fruchtgummiwaren, führen (Absatz und Umsatz 2019 in Deutschland bei 245.000 t bzw. gut 1,0 Mrd. €).

Die Forschungsergebnisse kommen sowohl der Stärke- als auch der Süßwarenindustrie zugute. Die Stärkeindustrie (1,51 Mio. t Produktionsvolumen p.a.; 15 Fabriken, 2.670 Beschäftigte; Angaben für 2019) kann gezielter Stärkeprodukte herstellen und die Süßwarenindustrie wird hierdurch in die Lage versetzt, v.a. die Anwendungsbedingungen noch produktspezifischer auszurichten (60 % der 1,98 Mio. t verarbeiteten Stärke entfällt auf die Lebensmittelindustrie; 2019). Ein nur um 5-10 % höherer Stärkeinsatz allein im Süßwarenbereich entspräche schätzungsweise einem Volumen in Höhe von 37.000 t jährlich (etwa 75 Mio. € p.a.). Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass sich durch einen optimierten Stärkeinsatz zukünftig der Prozessaufwand weiter reduzieren lässt und die spezifischen Produktkosten gesenkt werden. Insbesondere könnten neue Märkte für die Produktkategorien halal oder kosher bedient sowie der stetig wachsende Markt für Produkte des „V-Labels“ durch die Substitution tierischer Zutaten weiter nachhaltig erschlossen werden.

### **Publikationen (Auswahl)**

1. FEI-Schlussbericht 2021.
2. Ulbrich, M., Scholz, F. & Flöter, E.: High Amylose Corn Starch Gels - A Molecular Investigation of the Network Constituting Polymers. *Starch/Stärke*, star.2200032, doi.org/10.1002/star.202200032 (2022).
3. Ulbrich, M., Scholz, F. & Flöter, E.: Chromatographic Study of High Amylose Corn Starch Genotypes - Investigation of Molecular Properties after Specific Enzymatic Digestion. *Starch/Stärke* 2100303, DOI: 10.1002/star.202100303 (2022).
4. Ulbrich, M., Daler, J.M. & Flöter, E.: Acid hydrolysis of corn starch genotypes. II. Impact on functional properties. *Food Hydrocoll.* 98, 105249 (2020).
5. Ulbrich, M. & Flöter, E.: Modification of starches with different amylose/amylopectin-ratios using the dual approach with hydroxypropylation and subsequent acid-thinning – Impacts on morphological and molecular characteristics. *Starch/Stärke*, star.202000015 (2020).

6. Ulbrich, M. & Flöter, E.: Modification of starches with different amylose/amylopectin-ratios using the dual approach with hydroxypropylation and subsequent acid-thinning – II. Impacts on gelatinization and solution properties. *Starch/Stärke*, star.202000145 (2020).
7. Ulbrich, M. & Flöter, E.: Modification of starches with different amylose/amylopectin-ratios using the dual approach with hydroxypropylation and subsequent acid-thinning – III. Impacts on gel characteristics. *Starch/Stärke*, star.202000146 (2020).
8. Ulbrich, M. Daler, J.M. & Flöter, E.: Acid hydrolysis of corn starch genotypes. I. Impact on morphological and molecular properties. *Carbohydr. Polym.* 219, 172-180 (2019).

### Weiteres Informationsmaterial

Technische Universität Berlin  
Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie  
FG Lebensmittelverfahrenstechnik  
Seestr. 13, 13353 Berlin  
Tel.: +49 30 314-27551  
Fax: +49 30 314-27557  
E-Mail: eckhard.floeter@tu-berlin.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

### Förderhinweis

... 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.

Bildnachweis - Seite 1: © Dr. Marco Ulbrich, TU Berlin

Stand: 18. März 2021