

Entwickeln einer Schnellmethode zum Charakterisieren und Quantifizieren von E 472-Emulgatoren sowie Einfluss der Emulgatorzusammensetzung auf die Emulsionsstabilität und das Aufschäumverhalten

(Anschluss zu AiF 19355 N)



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelchemie FG Lebensmittelchemie und Analytische Chemie PD Dr. Claudia Oellig
	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Milchwissenschaft und -technologie Prof. Dr. Dr. Jörg Hinrichs
Industriegruppe(n):	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin
Projektkoordinator:	Dr. Christoph Guyot Müller Service GmbH, Freising
Laufzeit:	2020 – 2023
Zuwendungssumme:	€ 252.489,--

Ausgangssituation

Milchprodukte mit Convenience-Charakter, z. B. Desserts oder Milchmischgetränke, werden vermehrt nachgefragt und bis in den asiatischen Raum exportiert. Voraussetzung für den nachhaltigen Markterfolg mit innovativen Produkten ist jedoch, dass die technofunktionellen Eigenschaften – auch unter Einsatz von Emulgatoren – im Exportmarkt zuverlässig über das deklarierte Haltbarkeitsdatum garantiert werden können. Bei Instant-Sahne (\triangleq Sprühsahne) kommt es – gerade bei Exportprodukten – wiederholt zu Instabilitäten (*fat-clumping*, unzureichende Aufschäumbarkeit, mangelnde Restentleerung). Inwieweit bei Reklamationen (3 – 60 pro 1 Mio. verpackten Einheiten; persönliche Kommunikation) zu abweichenden Produkteigenschaften jahreszeitliche Schwankungen der Zusammensetzung der Rohmilch und/oder die zugesetzten Emulgatoren (< 1 %) verantwortlich waren, war bisher nicht zu klären. Ein Grund hierfür war, dass der Analytik bzw. Charakterisierung der Zusammensetzung von Emulgatoren und deren Nachweis in Lebensmitteln bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurden. Zahlreichen Lebensmitteln, wie z. B. Eiscreme, Kaffeeweißer, Sprühsahne, Fruchtzubereitung, Desserts und Backwaren, dürfen gemäß Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 die Emulgatoren E 471 und E 472 ohne Mengenbeschränkung zugesetzt werden, und zwar „so viel wie nötig“ bzw. eine ausreichende Menge (lat. *quantum satis*, kurz *qs*), um die Technofunktionalität, wie z. B. die Emulsionsstabilität der Lebensmittelformulierung, während des Transports und der Lagerung bis zum Konsum sicherzustellen.

Im Rahmen des IGF-Projekts AiF 19355 N gelang ein erster Schritt in Richtung Charakterisierung und Quantifizierung von Emulgatoren. Untersucht wurden Emulgatoren, die in technischer Qualität (Reinheitsgrad) vorlagen, und es wurde gezeigt, dass sich E 471-Emulgatoren unterschiedlicher Hersteller in ihrer

Zusammensetzung signifikant unterschieden und auch Chargen in der Zusammensetzung deutlich variierten. Zudem unterschieden sich die Emulgatoren – aufgrund ihrer Herstellung und Aufarbeitung – in den Nebenbestandteilen (u. a. Glycerin- und Asche-Gehalt), mit Anteilen von bis zu 5 %. Inwieweit derartige Variationen in der Zusammensetzung der E 471-Emulgatoren die technofunktionellen Eigenschaften beeinflussen, wurde an Instant-Sahne mit 30 % Fett untersucht. Ausgewählt wurde das Produkt, da eine Emulsionsstabilität > sechs Monate bei Umgebungstemperatur gefordert ist. Zudem soll auch am Ende der Haltbarkeit ein Overrun von 400 bis 600 %, bei guter Schaumstabilität und Restentleerung, garantiert werden. Da für dieses System kein Modell in der Literatur beschrieben war, wurden zunächst geeignete Modellsysteme und Methoden zur Charakterisierung der technofunktionellen Eigenschaften entwickelt und anschließend E 471-Emulgatoren unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Durch Applikation von gesättigten Monoacylglyceriden (gesMG) wurden kleinere Fettkugeln und engere Partikelgrößen erreicht als durch Applikation von gesättigten Mono- und Diacylglyceriden (gesMG/DG). E 471-Emulgatoren mit ungesättigten MG (ungesMG) erhöhten die Viskosität und Fettkugelgröße von Sprühsahne und destabilisierten die Emulsion und ein Aufschäumen war nicht möglich. Höhere Dosagemengen an gesMG/DG erhöhten zwar den Overrun und die Schaumfestigkeit, jedoch nahm auch die Drainage zu (Blankart et al. 2020a).

Aufgrund der Tatsache, dass die Methoden für die analytische Charakterisierung und Quantifizierung sowie geeignete Tests für technofunktionelle Eigenschaften im komplexen System Sprühsahne mit Lagerversuchen zunächst entwickelt und aufgebaut werden mussten, wurde mit E 471-Emulgatoren gestartet, da diese weniger komplex zusammengesetzt sind als E 472-Emulgatoren. Letztere schließen Ester von MG/DG mit Essigsäure (ACETEM), Milchsäure (LACTEM), Zitronensäure (CITREM), Weinsäure (DATEM) und Mischungen aus Wein- und Essigsäure (MATEM) (E472a – E472f) ein.

Unternehmen bzw. Handelslaboratorien steht damit kein vollständiger Methodensatz zur Verfügung, um überprüfen zu können, ob sich Chargen an E 471- oder E 472-Emulgatoren hinsichtlich der Haupt- und Nebenbestandteile (u. a. MG, DG, Triacylglyceride (TG), freie Fettsäuren, Glycerin, Ester aus MG und DG mit Fruchtsäuren und freie Fruchtsäuren) unterscheiden, wodurch die Technofunktionalität des Produkts beeinflusst werden kann. Ziel des Anschlussprojektes war es daher, auf Basis der gesammelten Erfahrungen a) Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung von E 472-Emulgatoren mittels HPTLC weiterzuentwickeln bzw. mittels HPLC–MS neu zu entwickeln sowie den Einsatz beider Methoden zur Bestimmung in Instant-Sahne auszuweiten und b) die Auswirkung auf technofunktionelle Eigenschaften vertieft zu untersuchen. Zudem sollen detailliertere Erkenntnisse gewonnen werden, wie – im Gegensatz zu Schlagsahne, der keine Emulgatoren zugesetzt werden – die Schaumbildung und -stabilisierung im System Instant-Sahne erfolgt.

Forschungsergebnis

Im Rahmen des Vorhabens wurden HPTLC–FLD- und HPLC–MS-Methoden entwickelt, um E 472-Emulgatoren zu charakterisieren. Für die HPLC–MS-Methode wurden Einzelstandardverbindungen synthetisiert (E 472a) bzw. isoliert (E 472b). Diese ermöglichen die Quantifizierung von Einzelsubstanzen der Emulgatoren. Sowohl mittels HPTLC–FLD als auch mit HPLC–MS konnten 21 E 472b-Emulgatoren unterschiedlicher Hersteller und unterschiedlicher Chargen charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass die Emulgatorzusammensetzung bei Emulgatoren unterschiedlicher Hersteller zum Teil deutlich variierte. Anhand des Anteils an unveresterten MG/DG/TG und des Anteils an mit Milchsäure veresterten MG/DG/TG ließen sich die Emulgatoren in Gruppen einteilen. Die gleiche Einteilung ließ sich auch auf Basis der HPTLC–FLD-Fingerprints erreichen. Auf dieser Basis konnte im Anschluss ein Modell zur automatisierten Auswertung des HPTLC-Fingerprints in Grundzügen entwickelt werden. Dieses Modell liefert einen schnellen und einfach auszuwertenden Vergleich unterschiedlicher Emulgator-Chargen und -Produkte und kann z. B. in der Wareneingangskontrolle bzw. bei der Erstellung von Produktspezifikationen zum Einsatz kommen. Des Weiteren wurde eine HPTLC–FLD-Methode zur Quantifizierung von E 472b-Emulgatoren in drei Matrices (Sprühsahne, Fruchtschaum und Joghurtschaum) entwickelt und validiert. Forschungsstelle 2 stellte hierfür Modellsprühsahne mit definierten Gehalten an E 472b bereit, die von Forschungsstelle 1 für das Entwickeln und Optimieren der Extraktion und Quantifizierung genutzt wurden. Extraktionsmethoden, die eine robuste, vollständige und möglichst selektive Extraktion der E 472b-

Emulgatoren gewährleistet, wurden etabliert. Für die E 472b-Emulgatoren in den Matrices Sprühsahne und Joghurtschaum ließ sich die LLE-Methode, welche für die E 471-Emulgatoren bereits entwickelt wurde (siehe IGF-Projekt AiF 19355 N), direkt anwenden. Die direkte Übertragbarkeit dieser LLE-Methode war auch für die Matrix Fruchtschaum möglich, allerdings wurde für diese Matrix aufgrund des niedrigen Fettgehaltes eine deutlich zeitsparendere Extraktion entwickelt. Die entwickelte und validierte Methode wurde zur Bestimmung des E 472b-Emulgatorgehalts in verschiedenen Handelsproben (Sprühsahne, Joghurtschaum, Fruchtschaum) angewendet.

Auf der chemischen Charakterisierung mittels HPTLC–FLD basierend wurde ein E 472b-Emulgator mit geringen Anteilen an Nebenbestandteilen ausgewählt und dessen technofunktionelle Eigenschaften für die Applikation in Modellsprühsahne, Modellfruchtschaum und einem für geschäumte fermentierte Modellmilchprodukt charakterisiert. In Modellsprühsahne (30 g/100 g Fett, 6/1 MPa) wurde eine E 472b-Konzentration von 0,8 g/100 g als Optimalkonzentration ermittelt. Bis zu dieser E 472b-Konzentration stieg die Emulsionsstabilität und die Schaumstabilität der Modellsprühsahne an. Höhere E 472b-Konzentrationen änderten die Emulsionsstabilität nicht, verringerten aber die Schaumstabilitäten. Analog zu gesMG (IGF-Projekt AiF 19355 N) muss für die Applikation von E 472b in Sprühsahne und anderen aufschäumbaren emulsionsbasierten Lebensmitteln das Konzept der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) erweitert werden. Die CMC von E 472b liegt ungefähr doppelt so hoch wie bei gesMG, da E 472b eine Emulgatordoppelschicht mit Wassereinschluss um die Fettkugeln ausbildet, ein sog. α -Gel. Für gesMG wurde im Vorgängerprojekt AiF 19355 N der Mechanismus einer kristallinen monomolekularen Emulgatorhülle postuliert. Durch Überschreiten der CMC bilden sich E 472b dominierte Fettkugelmembranen aus, die beim Aufschäumprozess die partielle Koaleszenz und das Zusammenlagern von Fettkugeln verringern, wodurch die Schaumstabilität reduziert wird. In Modellfruchtschäumen führte die Applikation von E 472b zu kleineren Gasblasen und einem erhöhten Glanz des Schaums. Es wurde eine Sättigungskonzentration von 0,1 g/100 g ermittelt. Ein Überschuss an E 472b-Emulgator beeinflusste die Schaumeigenschaften von Modellfruchtschäumen nicht, sollte aber zugunsten der Kostenreduktion vermieden werden. In dem geschäumten fermentierten Modellmilchprodukt wurden durch den Einsatz von E 472b kleinere Gasblasen und ein stabilerer Schaum erhalten. Als Sättigungskonzentration wurde 1,0 g/100 g E 472b ermittelt.

Anschließend wurde der Einfluss von Nebenbestandteilen auf die technofunktionellen Eigenschaften von E 472b und auf die Produkteigenschaften von Modellsprühsahne untersucht. Da E 472b durch Verestern von Milchsäure mit gesMG synthetisiert wird, verbleibt immer ein Rest an unverestertem gesMG und freier Milchsäure in E 472b. Daher wurde Modellsprühsahne (30 g/100 g Fett, 6/1 MPa) mit Zusatz von 0,8 g/100 g E 472b mit definierten Anteilen an gesMG und freier Milchsäure hergestellt und die Emulsions- und Schaumeigenschaften bestimmt. Mit steigendem Anteil an gesMG sank die Schaumstabilität der Modellsprühsahne. Die Emulsionsstabilität wurde nicht beeinflusst. Die Reduktion der Schaumstabilität liegt darin begründet, dass durch gesMG die zum Stabilisieren der Modellsprühsahne benötigte spezifische CMC schon bei geringeren Konzentrationen überschritten wird und der Schaum destabilisiert wird. Mit steigendem Anteil an freier Milchsäure in E 472b nimmt der pH-Wert der Modellsprühsahne ab und auch die Emulsions- und Schaumstabilität wird reduziert. Diese Reduktion ist ab einem Milchsäuregehalt von > 5 % signifikant.

E 472-Emulgatoren werden nach der Synthese zu Lebensmittelherstellern transportiert und verarbeitet oder weiter gelagert. Dies erfolgt oft bei erhöhten Temperaturen im geschmolzenen Zustand. Da es sich bei der Veresterung von gesMG mit Milchsäure um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde postuliert, dass durch Transport, Lagerung und Prozessierung Änderungen der E 472b-Zusammensetzung stattfinden. Dazu wurde E 472b-Emulgatoren zunächst oberhalb des Schmelzpunktes für einen Zeitraum von bis zu acht Wochen gelagert und dann in Modellsprühsahne appliziert. Forschungsstelle 1 zeigte, dass es bereits nach 72 h zur Reduktion der Mono-, Di-, Tri- und Tetramilchsäureester kam. Gleichzeitig nahm der Gehalt an DG zu. Dies führte zu einer Reduktion der Schaumfestigkeit und einem Anstieg der Drainage der Modellsprühsahne. Eine Lagerung und ein Transport von E 472b oberhalb des Schmelzpunktes sollten daher möglichst vermieden bzw. die Zusammensetzung über die Lagerdauer, auch bei niedrigeren Temperaturen, überwacht werden.

Bei Sprühsahne handelt es sich um ein Produkt, das außerhalb der Kühlkette gelagert wird und auch ins Nicht-EU-Ausland exportiert wird. Während des Transports und der Lagerung wird das Produkt auch Temperaturen > 20 °C ausgesetzt. Dies wurde in Experimenten durch Lagerung der Sprühsahne bei 20 °C, 30 °C sowie einem Temperaturprofil (TP; 20 – 40 – 60 – 40 – 20 °C) simuliert. Über eine Lagerzeit von 12 Wochen wurden die E 472b-Zusammensetzung sowie die Produkteigenschaften der Sprühsahne analysiert. Es zeigte sich, dass eine größere Temperaturbelastung zu einer verstärkten Hydrolyse von höher veresterten E 472b-Vertretern führte. Allerdings war schon bei niedrigeren Lagertemperaturen über eine Lagerdauer von 12 Wochen eine veränderte Zusammensetzung ersichtlich. Eine Lagerung bei 30 °C und dem TP verringerte zunehmend den pH-Wert, vermutlich bedingt durch die fortschreitende Reduktion der Lactat-Gehalte und den damit verbundenen Anstieg der Konzentration an freier Milchsäure. Der verringerte pH-Wert führte zur Agglomeration von Fettkugeln und zu einer Reduktion der Schaumstabilität. Dieser Prozess lief auch bei der Lagerung der Sprühsahne bei 20 °C ab, jedoch mit einer verringerten Reaktionsgeschwindigkeit. Die Lagerung und der Transport von mit E 472b prozessierter Sprühsahne bei erhöhten Temperaturen ist somit zu vermeiden. Durch Anpassung der Formulierung und Austausch von E 472b durch gesMG ist möglicherweise eine höhere Stabilität der Sprühsahne möglich.

Wirtschaftliche Bedeutung

Im Jahr 2021 erwirtschaftete der milchverarbeitende Sektor in Deutschland mit ca. 40.000 Beschäftigten einen Umsatz von 29 Mrd. € und verarbeitete an 163 Standorten Milch von rd. 55.000 Milcherzeugerbetrieben. Für 2021 wurden als Warenwerte für den Export 7,9 Mrd. € innerhalb der EU und ca. 1,5 Mrd. € außerhalb der EU genannt. Der Absatz innovativer und mit technischem Know-how gestalteter Milchprodukte, die sowohl Genuss versprechen als auch einen hohen Convenience-Charakter besitzen (z. B. geschäumte Desserts), ist dabei von zunehmender Bedeutung, da dieser durch volatile Milchpreise weniger beeinflusst wird. Besonders kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) bietet diese Sparte die Möglichkeit, sich abseits der Massenware neue Käufergruppen über den Export zu erschließen und damit ihre Wettbewerbsfähigkeit zu stärken. Voraussetzung für den nachhaltigen Markterfolg solcher innovativen Produkte ist jedoch, dass die technofunktionellen Eigenschaften - auch unter Einsatz von Emulgatoren - im (Export-)Markt zuverlässig über das deklarierte Haltbarkeitsdatum garantiert werden können. Bisher war es wegen fehlender analytischer Methoden nur bedingt möglich aufzuklären, ob Schwankungen der Produkteigenschaften durch Abweichungen in der Zusammensetzung der zugesetzten Emulgatoren oder der Milchbasis verursacht werden. Die erzielten Forschungsergebnisse sind daher für alle produzierenden Unternehmen der Branche von großer wirtschaftlicher Relevanz.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2023.
2. Schuster, K., Blankart, M., Wagner, M., Tritschler, D., Hinrichs, J., Granvogl, M. & Oellig, C.: Determination of E 472b emulsifiers in foamed food formulations by high-performance thin-layer chromatography-fluorescence detection. *Eur. Food Res. Techn.* 249, 993-1006 (2023).
3. Blankart, M., Hetzer, B. & Hinrichs, J.: Similar but not equal – a study on the foam stabilisation mechanism of mechanically whipped cream and aerosol whipping cream. *Intern. Dair. J.* 139, 105562 (2022).
4. Blankart, M., Neugebauer, K. & Hinrichs, J.: Expansion of the concept of critical micelle concentration for the application of a saturated monoacylglyceride emulsifier in aerosol whipping cream. *Food Res. Intern.* 161, 111791 (2022).

Weiteres Informationsmaterial

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelchemie
FG Lebensmittelchemie und Analytische Chemie
Garbenstraße 28, 70599 Stuttgart
Tel.: +49 711 459-24094
Fax: +49 711 459-24096
E-Mail: claudia.oellig@uni-hohenheim.de

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie
FG Milchwissenschaft und -technologie
Garbenstraße 21, 70599 Stuttgart
Tel.: +49 711 459-23792
Fax: +49 711 459-23792
E-Mail: j.hinrichs@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

Förderhinweis

... ein Projekt der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

Gefördert durch:



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 Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Bildnachweis - Seite 1: © Uni Hohenheim

Stand: 11. August 2023