

Charakterisierung, Quantifizierung und Dosierung von Emulgatoren zum Erhalt der Technofunktionalität von Milcherzeugnissen für den Export

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	<p>Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelchemie FG Lebensmittelchemie und Analytische Chemie Prof. Dr. Michael Granvogl Dr. Claudia Oellig</p> <p>Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Milchwissenschaft und -technologie Prof. Dr. Dr. Jörg Hinrichs</p>
Industriegruppe(n):	<p>Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin</p> <p>Projektkoordinator: Dr. Christopher Guyot Müller Service GmbH, Freising</p>
Laufzeit:	2017 - 2020
Zuwendungssumme:	€ 286.000,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Emulgatoren werden in zahlreichen Milchprodukten, wie z. B. Eiskrem, Desserts, Kaffeeweißer und Sprühsahne, in geringer Menge (< 1 %) zugesetzt, um technofunktionelle Eigenschaften, wie Viskosität, Aufrahmstabilität, Schaumfestigkeit und -stabilität, einzustellen. Für Lebensmittel zugelassen sind laut Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 Emulgatoren der Zusatzstoff-Gruppe I, die den Emulgator E 471 (Mono-/Diglyceride) sowie Derivate von Mono- und Diglyceriden mit Essigsäure (Acetem), Milchsäure (Lactem), Zitronensäure (Citrem) und Weinsäure (Datem) (E 472a - E 472f) einschließen, die als solche zu deklarieren sind. Die zugesetzten Emulgatoren sind dabei keine definierten Einzelsubstanzen, sondern Mischungen, die zusätzliche Nebenprodukte (Glycerin, freie Fettsäuren, organische Säuren) aus der technischen Gewinnung enthalten.

Zunehmend werden trendige Milchprodukte mit Convenience-Charakter, wie z. B. Milch-

mischgetränke, nachgefragt, die vermehrt bis in den asiatischen Raum exportiert werden. Daraus ergeben sich nicht nur erweiterte mikrobiologische Anforderungen an diese Produkte, sondern auch veränderte Anforderungen an ihre Herstellungstechnologie, d. h. hinsichtlich der Homogenisierung, Erhitzung und Formulierung sowie bezüglich des Zusatzes von Emulgatoren, um trotz langer, thermisch und mechanisch belastender Transportwege bis zum Ende der deklarierten Haltbarkeit (häufig bis zu einem Jahr) die Stabilität, Funktionalität und Sensorik garantieren zu können. So führten Reklamationen bezüglich Schaumfestigkeit und Restentleerung bei Sprühsahne bereits zu technologischen und empirischen Anpassungen bei den zugesetzten Emulgatoren und Stabilisatoren. Milchverarbeitende Unternehmen haben bislang wenig analytische Möglichkeiten, im Rahmen einer Prozess- oder Produktkontrolle ihre Rezepturen hinsichtlich des Emulgatorzusatzes zu überprüfen. Auch Handelslaboratorien bieten aktuell keine Methoden in ihrem

Portfolio an, mit denen technische Emulgatoren qualifiziert oder in Milchprodukten quantifiziert werden können. Es fehlt in der Praxis eine Methode, mit der überprüft werden kann, in welcher Zusammensetzung ein deklarierter Emulgator vorliegt und inwieweit sich die Zusammensetzung einschließlich der Nebenprodukte von einer vorhergehenden Charge unterscheidet. Bereits geringe Abweichungen in der Dosage des komplex zusammengesetzten Emulgators E 471 können z. B. bei homogenisierter Sahne die Viskosität drastisch verändern.

Ziel des Forschungsvorhabens war es deshalb, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und Konzentration technischer Emulgatoren und den technofunktionellen Produkteigenschaften in komplexen Milcherzeugnissen, z. B. Desserts, Kaffeeweißer und Sprühsahne, zu untersuchen. Die chemische Charakterisierung der Emulgatoren beinhaltet die Bestimmung der Mono-, Di- und Triglyceride sowie der freien Fettsäuren und des freien Glycerins. Entwickelt werden sollten analytische Methoden zur Identifizierung und Bestimmung der Emulgatoren E 471 und E 472, die von der Milchindustrie zur Eingangskontrolle kommerzieller Emulgatoren, zur Prozesskontrolle und zur Quantifizierung in Milcherzeugnissen eingesetzt werden können.

Forschungsergebnis:

Zur Charakterisierung und Quantifizierung kommerzieller E 471- sowie E 472-Emulgatoren wurden analytische Methoden entwickelt. Diese umfassten vor allem Methoden der Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC) und Flüssigkeitschromatographie (LC), gekoppelt mit Fluoreszenz-Detektion (FLD) und/oder massenselektiver (MS) oder UV-Detektion. Die entwickelte HPTLC-FLD-Screening-Methode für E 471-Emulgatoren lieferte eine schnelle und einfach durchzuführende Analytik für E 471-Emulgatoren, indem die einzelnen Lipidklassen, d.h. Mono- und Diacylglyceride (MAG, DAG), Triacylglyceride (TAG) sowie freie Fettsäuren (FS), nach deren Fokussierung auf der planaren Schicht in der Summe bestimmt wurden. Durch die Bestimmung der Summenwerte mittels einer einzigen Kalibriersubstanz (1,2-Distearin) und einem Responsefaktor-System zur Umrechnung auf die jeweilige Klasse wurde die zeit-

und kostenintensive Analyse der einzelnen Vertreter umgangen.

Für die E 471-Emulgatoren wurde eine Extraktionsmethode aus Sprühsahne entwickelt und validiert, welche die Analyse von Proben des deutschen Marktes sowie die Charakterisierung der Emulgator-Zusammensetzung in Sprühsahne über einen längeren Lagerzeitraum ermöglichte. Für die Entwicklung der Extraktionsmethode für Sahnematrix wurde eine zunächst zum Nachweis zugesetzter Emulgatoren in Milch entwickelte Methode für Sahnematrix optimiert. Diese lieferte Wiederfindungsraten für AMG und DAG aus Sprühsahne unter Einsatz von MAG/DAG-Emulgatoren von nahe 100 % mit geringen Standardabweichungen und ausreichender Sensitivität zur Bestimmung von MAG und DAG in Sprühsahne aus dem Handel. Eine Übersichtsanalyse von Sprühsahneprodukten vom deutschen Markt zeigte Unterschiede in den eingesetzten Emulgatoren und deren Gehalten. Zusätzlich wurde eine HPTLC-FLD-Methode für die Charakterisierung von E 472-Emulgatoren entwickelt, die auf bildlichen Fingerprints basiert und ergänzend anhand einer HPTLC-MS-Kopplung massenspezifische Informationen liefert. Zur vollständigen kompositionellen Charakterisierung wurde zudem eine HPLC-UV-Methode entwickelt und optimiert, um freie und gebundene Fruchtsäuren der Emulgatoren des Typs E 472 zu bestimmen; des Weiteren wurde der Glycerin- und Aschegehalt ermittelt. Die im Projekt untersuchten 22 Emulgatoren des Typs E 472 zeigten teilweise deutliche Unterschiede innerhalb einer Produktkategorie zwischen Produkten und auch zwischen Chargen eines Produktes. Bei einem technischen Emulgator (ACETEM) wurde ein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung zwischen zwei Chargen festgestellt, der mit veränderten technofunktionellen Eigenschaften im Milchprodukt einherging. Als Alternative zur HPTLC-FLD-Methode wurde für die E 471-Emulgatoren begleitend eine LC-MS-Methode entwickelt, welche die massenselektive Analyse der MG, DG, TG sowie FS ermöglicht und ebenfalls eine robuste und möglichst einfache Quantifizierungsstrategie für die Bestimmung der C12-C18-Vertreter der genannten Lipidklassen nur anhand der C16-Vertreter nutzt. Nach Bestimmung der Responsefaktoren, bezogen auf die C16-Vertreter der Lipidklassen, wurde die Quantifi-

zierungsstrategie anhand unterschiedlicher Mischungen an C16, C18 und C18:1 in verschiedenen Konzentrationen verifiziert und die Strategie für die chemische Charakterisierung der Emulgator-Zusammensetzung technischer Emulgatoren angewandt.

Mit der entwickelten HPTLC-Methode wurden kommerzielle E 471-Emulgatoren charakterisiert und in vier Klassen eingeteilt: gesättigte MAG, gesättigte MAG/DAG, ungesättigte MAG, ungesättigte MAG/DAG. Es zeigte sich, dass sich Emulgatoren gleicher Produktbezeichnung, die von unterschiedlichen Herstellern stammen, bzw. verschiedene Chargen eines Herstellers, in der Zusammensetzung und dem Fettsäurespektrum unterscheiden. Durch Applikation in rekombinierter Modellsprühsahne (30 g/100 g Fett, Butterfett + Margerilmilchpulver) wurde gezeigt, dass gesättigte MAG die Emulsions- und Schaumstabilität erhöhen, wohingegen gesättigte DAG die Schaumstabilität verringern. Für ungesättigte MAG wurde festgestellt, dass diese mit steigender Konzentration die Emulsionsstabilität verringern und das Aufschäumen der Modellsprühsahne verhindern.

Die Lagerversuche, bei denen E 471-Emulgatoren für 8 Wochen bei Temperaturen oberhalb ihres jeweiligen Schmelzpunktes gelagert wurden, zeigten, dass es durch Umesterung zu Änderungen der Emulgatorzusammensetzung während der Lagerung kommt. Der MAG-Gehalt eines gesättigten MAG nahm über die Lagerung bei gleichzeitigem Anstieg des DAG-Gehaltes ab. Dies führte bei Applikation in Modellsprühsahne zu einer verringerten Schaumstabilität. Um unerwünschte Änderungen der Emulgatorzusammensetzung während des Transports und der Lagerung zu vermeiden, muss somit die Temperatur berücksichtigt werden.

Der Einfluss von Nebenprodukten der Emulgatorsynthese wurde durch Zugaben von Glycerin, Palmitinsäure und Stearinsäure zu einem gesättigten MAG, das in Modellsprühsahne appliziert wurde, untersucht. Die Modellsprühsahne wurde für 16 Wochen gelagert (20 °C; 30 °C Temperaturprofil: 20-40-60-40-20 °C, je 33,6 h) und die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung über die Lagerung bestimmt. Für alle untersuchten Bedingungen wurde eine Abnahme im MG-Gehalt von $\approx 20\%$ über einen Lagerungszeitraum von 8 Wochen ermittelt. Durch die Lagerung bei Temperaturprofil trat

nach 4 Wochen, bedingt durch Koaleszenz und Aufrahmen von Fettkugeln, eine Phasentrennung der Proben auf. Auch eine Lagerung bei 30 °C führte zur Emulsionsinstabilität, jedoch trat diese erst nach 8 Wochen Lagerung auf. Bei einer Lagertemperatur von 20 °C war über den gesamten Untersuchungszeitraum (16 W) Emulsionsstabilität gegeben. Die Schaumeigenschaften der Proben änderten sich, solange Emulsionsstabilität gegeben war, nicht. Proben, die bei 30 °C gelagert wurden, zeigten eine signifikant verringerte Drainage und erhöhte Formstabilität, vermutlich bedingt durch veränderte Fettkristallisation beim Kühlen auf die Analysentemperatur von 5 °C. Die unterschiedliche Emulgatorzusammensetzung hatte keinen Einfluss auf die technofunktionellen Eigenschaften.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Im Jahr 2018 erwirtschaftete der Milchverarbeitende Sektor in Deutschland mit knapp 38.000 Beschäftigten an über 150 Betriebsstandorten einen Umsatz von mehr als 28 Mrd. €. Be- und verarbeitet wird an diesen die Milch von fast 63.000 mittelständischen Milcherzeugerbetrieben. Durch das Auslaufen der EU-weit geregelten Milchmengenproduktionsbeschränkung (Milchquote) am 31.3.2015 hat sich der innereuropäische und internationale Wettbewerb intensiviert. Verschärft wird die Situation durch eine steigende Milchproduktion in der EU, die bei stagnierender bzw. sinkender Nachfrage zu sinkenden Rohstoffpreisen führt. Der Exportanteil der deutschen Molkereien betrug 2018 fast 30 % und verdeutlicht die wirtschaftliche Bedeutung von Milchprodukten mit langer Haltbarkeit in Drittländer außerhalb der EU für die Milchindustrie. Innovative und mit technologischem Know-how gestaltete Milchprodukte, die Genuss versprechen und gleichzeitig einen hohen Convenience-Charakter besitzen (z. B. geschäumte Desserts), sind weniger preissensitiv. Insbesondere KMU bietet diese Produktparte die Möglichkeit, sich abseits der Massenware, z. B. mit innovativen Dessertprodukten, neue Käufergruppen über den Export zu erschließen und damit ihre Wettbewerbsfähigkeit zu stärken.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden Methoden zur Quantifizierung und Differenzierung von Mono- und Diglyceriden entwickelt, die einen wichtigen Beitrag zum Aufbau

einheitlicher Standards zur Qualitätskontrolle von Emulgatoren leisten. Auf das aufgebaute analytische und technologische Know-how können KMU gleichermaßen in der Produktentwicklung, der Optimierung von Prozessen und in der Qualitätskontrolle zurückgreifen.

- Oellig, C., Brändle, K. & Schwack, W.: Characterization of E 471 food emulsifiers by high-performance thin-layer chromatography-fluorescence detection. J. Chrom. A 1558, 69- 76, DOI: 10.1016/j.chroma.2018.05.010 (2018).

Publikationen (Auswahl):

- FEI-Schlussbericht (2020).
- Oellig, C., Link, K. & Schwack, W.: Characterization of E 472 food emulsifiers – determination of bound and free fruit acids, free glycerol and ash content. J. Chrom. A, 460946, DOI: 10.1016/j.chroma.2020.460946 (2020a).
- Oellig, C., Link, K. & Schwack, W.: Characterization of E 472 food emulsifiers by high-performance thin-layer chromatography with fluorescence detection and mass spectrometry. J. Chrom. A, 460874, DOI: 10.1016/j.chroma.2020.460874 (2020b).
- Blankart, M., Kratzner, C., Link, K., Oellig, C., Schwack, W. & Hinrichs, J.: Technical emulsifiers in aerosol whipping cream – Compositional variations in the emulsifier affecting emulsion and foam properties. Intern. Dair. J. 102, 104578, DOI: 10.1016/j.idairyj.2019.104578 (2020a).
- Blankart, M., Oellig, C., Averweg, S., Schwack, W. & Hinrichs, J.: Effect of storage at high temperature on chemical (composition) and techno-functional characteristics of E471 food emulsifiers applied to aerosol whipping cream. Food Engin 277, 109882, DOI: 10.1016/j.jfoodeng. 2019.109882 (2020b).

Der Schlussbericht ist für die interessierte Öffentlichkeit bei der Forschungsstelle abzurufen.

Weiteres Informationsmaterial:

Universität Hohenheim
Institut für Lebensmittelchemie
FG Lebensmittelchemie und Analytische Chemie
Garbenstr. 28, 70599 Stuttgart
Tel.: +49 711 459-23979
Fax: +49 711 459-24096
E-Mail: michael.granvogl@uni-hohenheim.de

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

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben **AiF 19355 N** der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, 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.