



# Milchproteine zum Emulgieren

**Walter Bisig**

Agroscope, Institut für Lebensmittelwissenschaften ILM,  
Bern-Liebefeld

[www.agroscope.ch](http://www.agroscope.ch) | gutes Essen, gesunde Umwelt

Emulgieren und Stabilisieren von Molkereiprodukten,  
MUVA Kempten, 3. Dezember 2014



## Übersicht

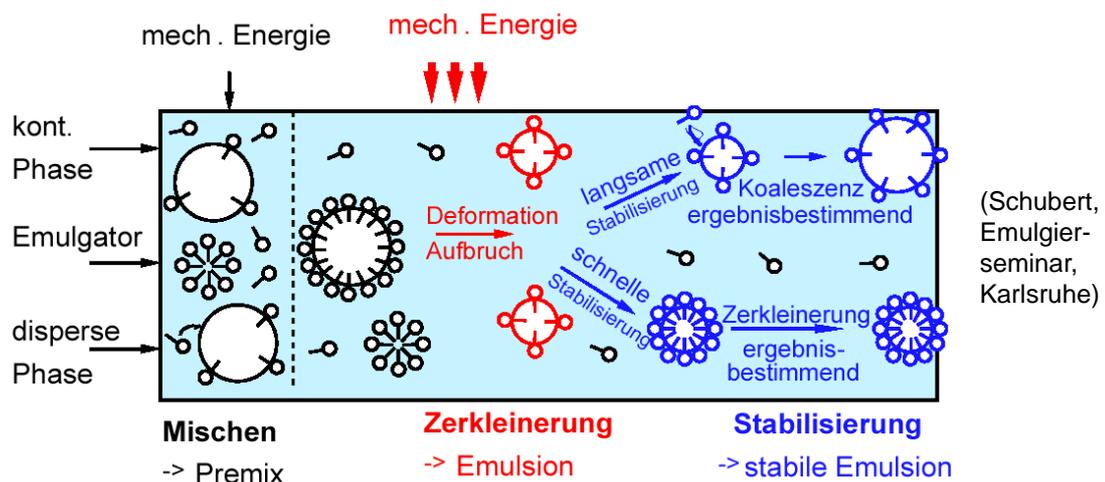
1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen



## Emulgieren



### Beiträge zur Emulsionsstabilität:

- Tiefe Grenzflächenspannungen
- enge Partikelgrößenverteilungen
- möglichst kleine Tröpfchen ( $d \approx 1 \mu\text{m}$ )
- Stabilität der Grenzfläche, räumliche Abstossung
- Viskosität der kontinuierlichen Phase

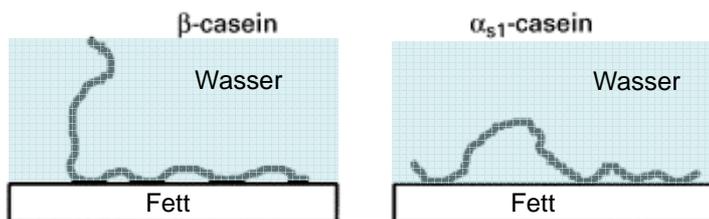


# Emulgierhilfsstoffe

Emulgierhilfsstoff	Grenzflächenaktivität	Wirkung	Molekulargewicht	Beispiele
<b>Emulgator</b> , nieder- molekular	Ja	Kurzzeit- Stabilität	Tief < 1.3 kDa	Glyzerin- Monoester, Polysorbate, Lezithin
<b>Protein</b> , makro- molekular	Ja	Kurz- und Langzeit- Stabilität	Hoch > 10 kDa	Milchproteine, Eigelb- Proteine
<b>Stabilisator</b>	Nein	Langzeit- Stabilität	Hoch	Stärke, Xanthan, Guar, etc.



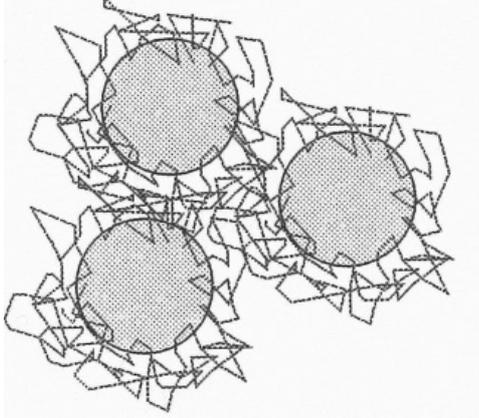
# Protein-Anlagerung an der Grenzschicht einer Emulsion



- Schema der Kasein-Adsorption an der Grenzschicht einer Emulsion:
  - Geladener hydrophiler Proteinteil ragt in Wasserphase
  - Ungeladener hydrophober Proteinteil bindet an Fettgrenzschicht



# Protein als Emulgator

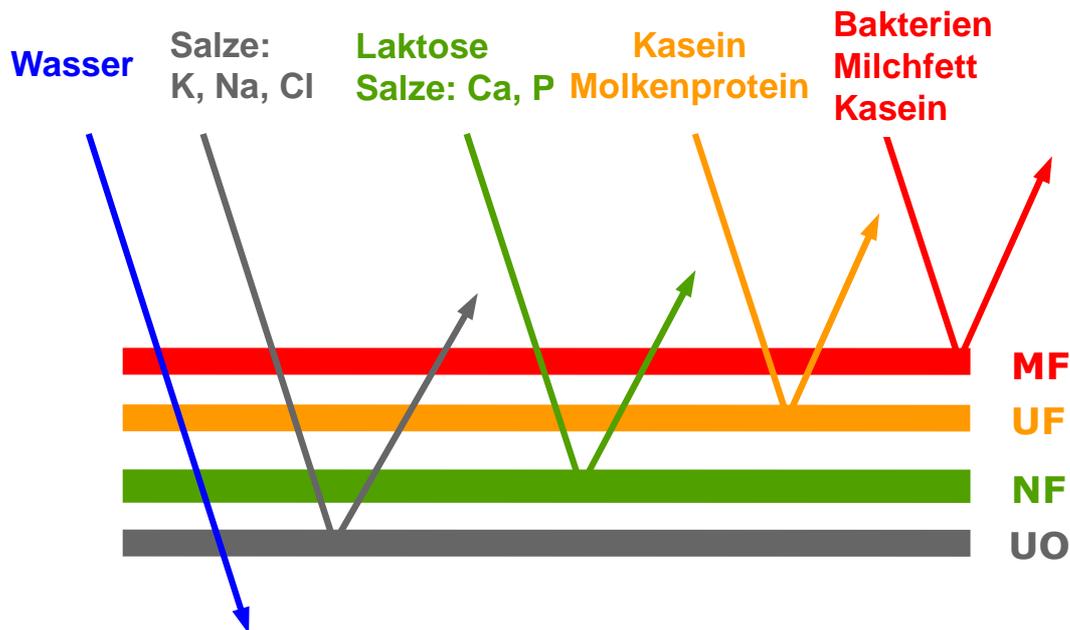


- Protein adsorbiert an der Phasengrenzfläche
  - Protein bildet eine Netzwerkstruktur zwischen den Tropfen
- Räumliche Abstossung  
→ Gute Stabilität  
→ Hohe Viskosität  
→ “E-Nummer”-frei



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen

# Membrantrenntechnik



Milchproteine zum Emulgieren  
Walter Bisig

9

# Proteine aus Magermilch

Mizelläres Kasein (Phosphocaseinate natifs) (MF)

- Aus MF- Permeat:
  - Molkenproteine ohne Kaseinmakropeptid
  - Molkenproteine mit hohem nativen Anteil (z.B. Promilk 852 FB von Crémo /Ingredia)

Gesamtmilchprotein MPC (UF)

→ vgl. Varianten mit reduziertem  $\text{Ca}^{2+}$ - Gehalt eignen sich gut zum Emulgieren

Kaseinate: Na-Kaseinat

(mit Säurefällung, wieder löslich gemacht).

Milchproteine zum Emulgieren  
Walter Bisig

10

## Proteine aus Molke

- WPC: Molkenproteinkonzentrat –  
whey protein concentrate WPC  
35 bis 80% Proteingehalt in der  
Trockensubstanz
- WPI: Molkenproteinisolat – WPI ( $\geq 90\%$ )
- Kaseinmakropeptid: Eine Komponente aus Labmolke  
→ amphiphil, daher als  
Emulgator geeignet

## Proteine und Phospholipide aus Buttermilch

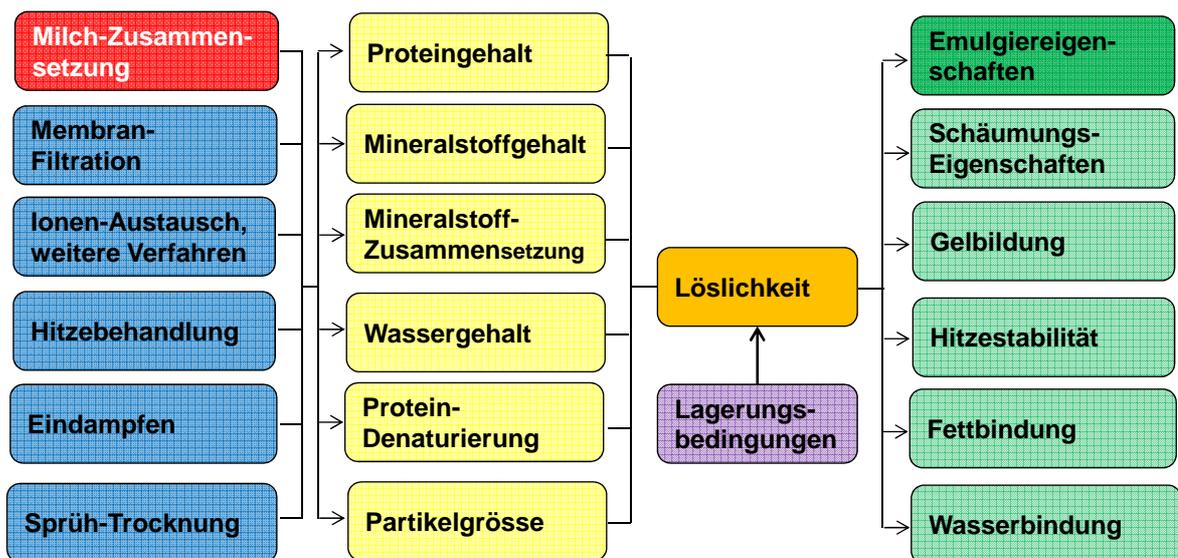
- Buttermilch: Träger von Proteinen und Phospholipiden  
→ emulgierende Eigenschaften
- Buttermilchprotein: UF-Retentat aus Buttermilch
- Fettkügelchen-Membran-Bestandteile: Phospholipide und  
Membranproteine (aus Buttermilch,  
Buttermilchmolke oder Butterserum  
mittels Fällung und Mikrofiltration)
- z.B: Lactoprodan PL-20 (Arla Food Ingredients)  
→ enthält polare Lipide (Phospholipide,  
Cholin) und Proteine



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen

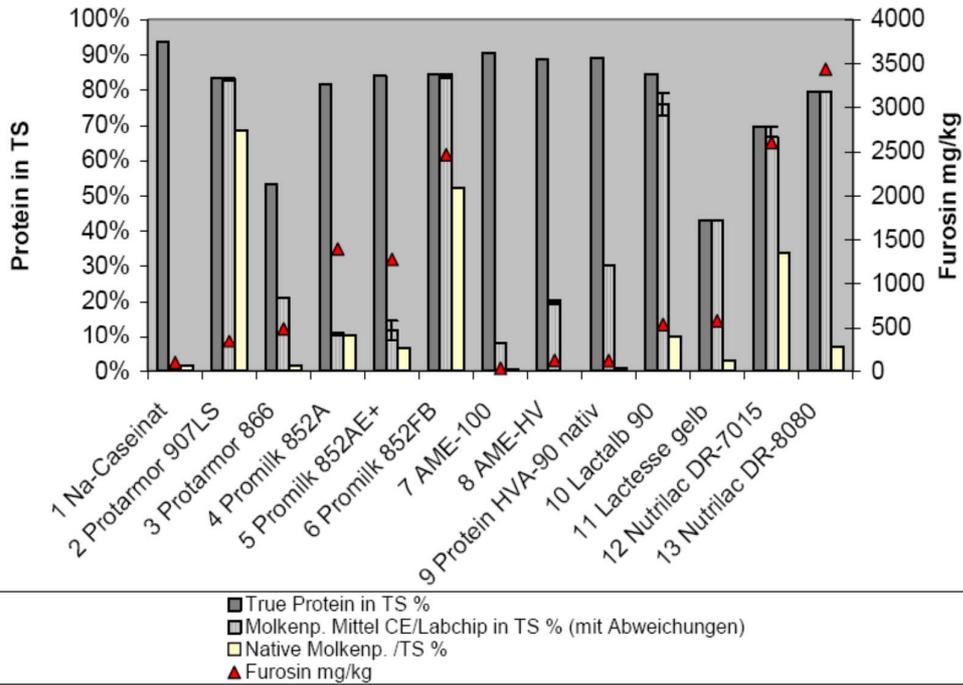


## Einflüsse auf die Funktionalität



- Viele Steuerungsparameter um die gewünschte technologische Funktionalität der Milchproteine zu erreichen
- Es ist anspruchsvoll, all die Parameter optimal zu steuern, damit die gewünschte Funktionalität erreicht wird.

# Milchproteinprodukte Gehalte



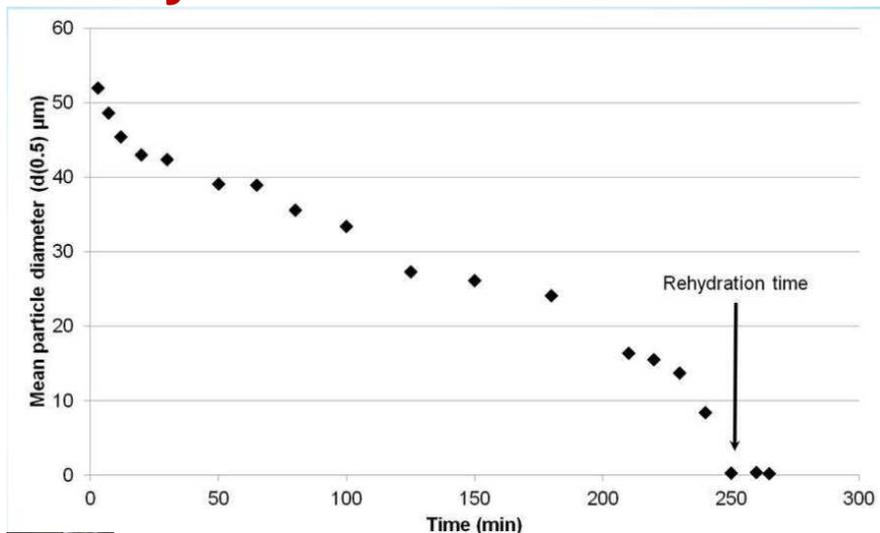
- Molken-Protein-Gehalte variierend
- Unterschiedlich denaturiert
- Furosine zeigt Lagerveränderungen
- Dies beeinflusst Eigenschaften

Milchproteine zum Emulgieren  
Walter Bisig

(Bisig et al., 2004)

15

# Rehydrationskurve



- Auflöseverhalten im Rührtank; 8% Pulver (w/v), 700 min<sup>-1</sup>, 25°C
- Damit das Proteinpulver funktionell sein kann, ist eine vollständige Auflösung wichtig

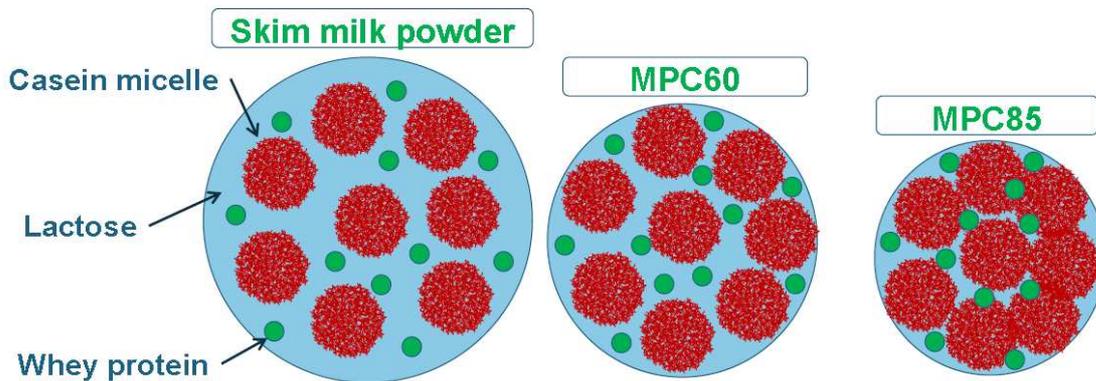


Milchproteine zum Emulgieren  
Walter Bisig

(Richard B., INRA, Cape Town 2012)

16

# Hohe Proteinkonzentration bei Proteinpulvern beeinflusst Löslichkeit



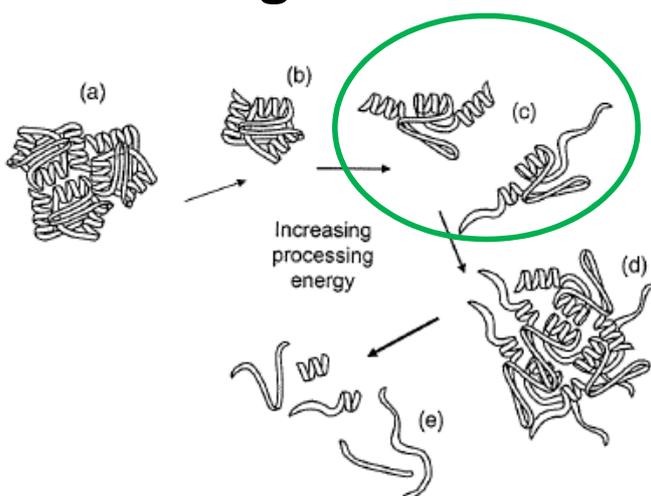
- Es gibt bei MPC (oder auch WPC) mit hohem Proteingehalt Interaktionen zwischen den Proteinen
- Das kann zu Unlöslichkeiten führen bei längerer Lagerung
- Die Rekonstituierung wird bei Temperaturen  $> 40^{\circ}\text{C}$  stark verbessert

Milchproteine zum Emulgieren  
Walter Bisig

(Huppertz et al., NIZO, Auckland, 2010)

17

# Auffaltung der Proteine zum Emulgieren



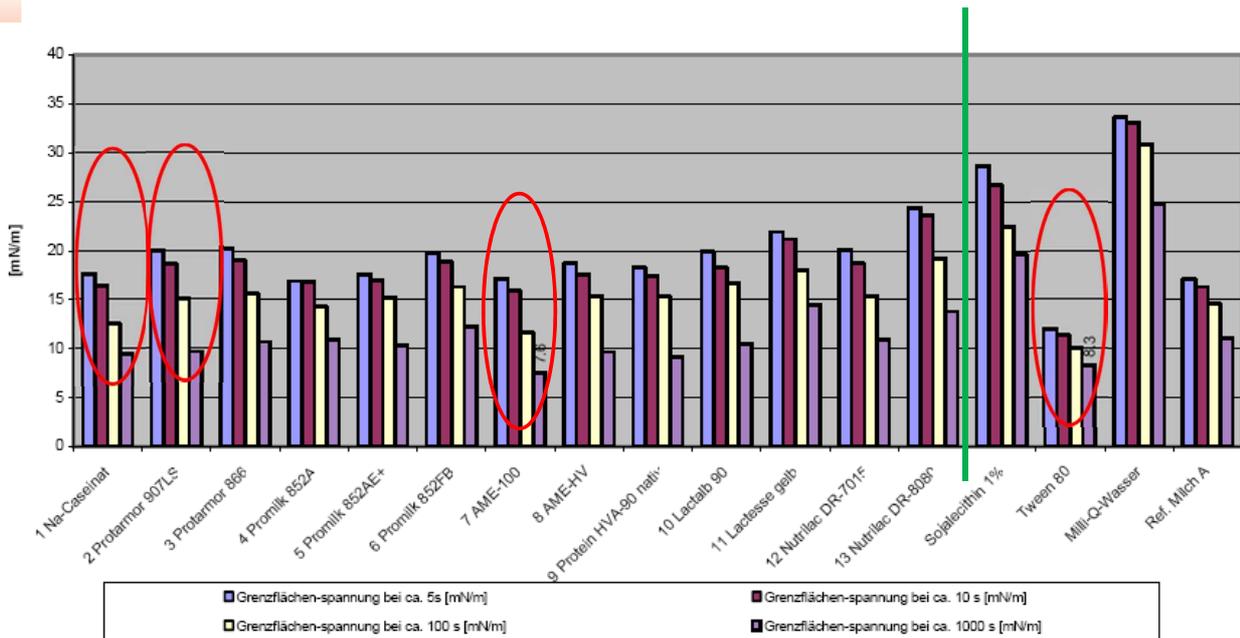
- a) Quaternäre Protein-Struktur, teilweise Aggregate nach Herstellung
  - b) Aggregate brechen durch mittlere Scherkräfte (Mixer)
  - c) ist der ideale Zustand zum emulgieren (aufgefaltet)
  - d) und e) bei zu starker Bearbeitung (Erhitzung oder mechanisch)
- teil-denaturierte Molkenproteine sind gut  
→ Nicht zu starke Bearbeitung

Milchproteine zum Emulgieren  
Walter Bisig

(Wilde P.J., Institute of Food Research, UK; in Corredig, 2009)

18

# Grenzflächenspannung Milchproteine



Agroscope

Kommerzielle Milchproteine und Vergleich: Grenzflächenalter 5 s, 10 s, 100 s, 1000 s  
 → Je tiefer, desto besser für das Emulgieren: Diverse Proteine zeigen gute Werte

Milchproteine zum Emulgieren  
 Walter Bisig

(Bisig et al., 2004, Bisig et al. 2005)

19



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. **Einzelne Milchproteine**
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen

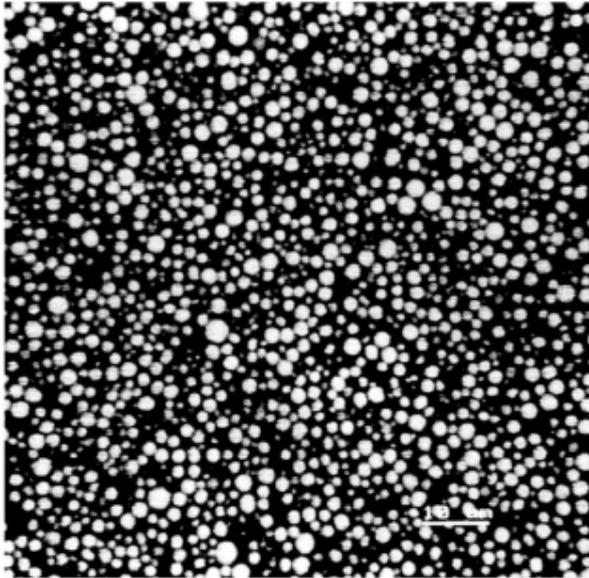
Agroscope

Milchproteine zum Emulgieren  
 Walter Bisig

20



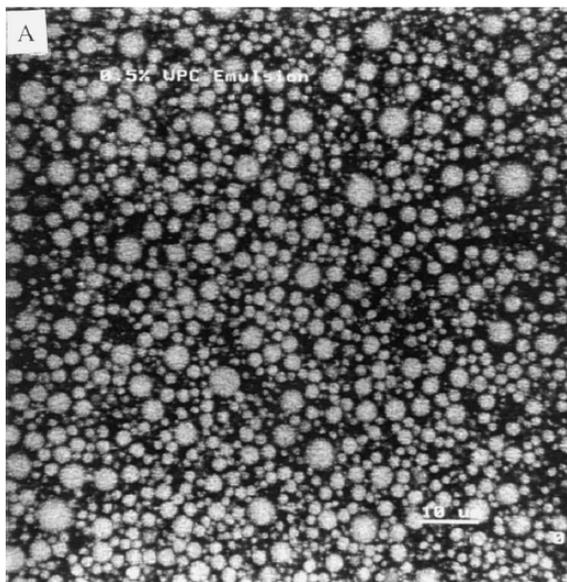
## Emulsion mit Natrium-Kaseinat



- Wenig Kalzium ist vorteilhaft für die Stabilität (+3 mM CaCl<sub>2</sub>)
- 0.5% Na-Kaseinat
- Soja-Öl 30%
- pH 7.0
- Hochdruckhomogenisator 200/30 bar
- Partikelgrösse Ø  $d_{(4,3)} = 1.72 \mu\text{m}$ , 1 Peak
- Konfokale Laser Mikroskopie



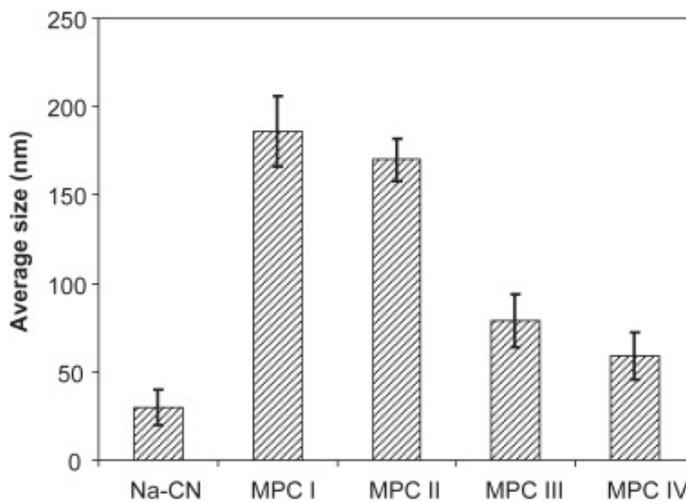
## Emulsion mit Molkenprotein



- Confocal Laser Mikroskopie
- Emulsion mit:
- 0.5% WPC 85
  - Soja-Öl 30% in Emulsion
  - pH 7.0
  - Hochdruckhomogenisator 200/30 bar
  - Partikelgrösse Ø  $d_{(4,3)} = 1.1 \mu\text{m}$ , 1 Peak
  - Mit wenig Kalzium ist die Emulsion stabiler



# Emulsion mit Gesamt-Milchprotein MPC und Kalzium-reduzierten MPC



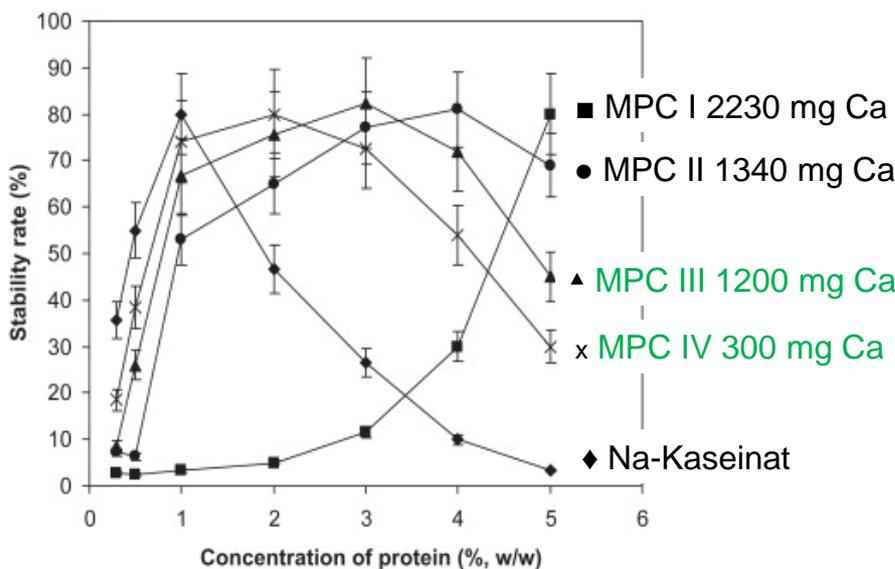
- Ca<sup>2+</sup> Reduktion durch Kationen-Tausch
- MPC 1%
- Soja-Öl 20%
- pH 6.8 – 7.0
- Hochdruck-Homogenisator 20/4 MPa
- Mittlerer Tropfen-Durchmesser gemessen (n=3)

→ **Weniger Ca<sup>2+</sup> ist vorteilhaft**

	Na-Cn	MPC I	MPC II	MPC III	MPC IV
Ca <sup>2+</sup> (mg/100g)		2230	1340	1200	300
Na (mg/100 g)		70	1150	1300	2300



# Stabilität Milchprotein-Emulsionen



- 20% Soja-Öl
- Stabilität mit Zentrifugations-Methode bei 185 g / 15 min nach 24 h

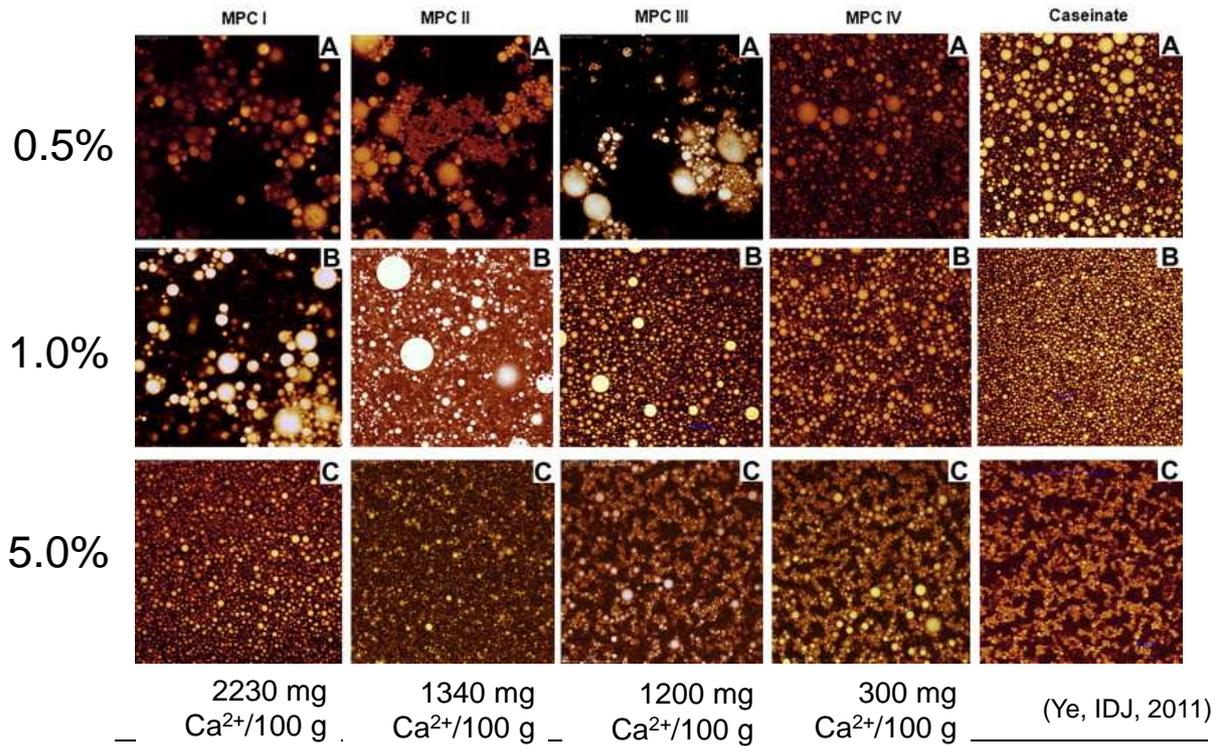
Stabilitätsrate als Funktion der Proteinkonzentration (n=2)

→ **Mit MPC 300 – 1200 mg Ca<sup>2+</sup> gute Ergebnisse mit 1 – 3% Protein**

$$\text{Stabilitätsrate \%} = \frac{\% \text{ Fett unten}}{\% \text{ Fett Emulsion}}$$



# Emulsionen mit 0.5-5% MPC, 20% ÖI



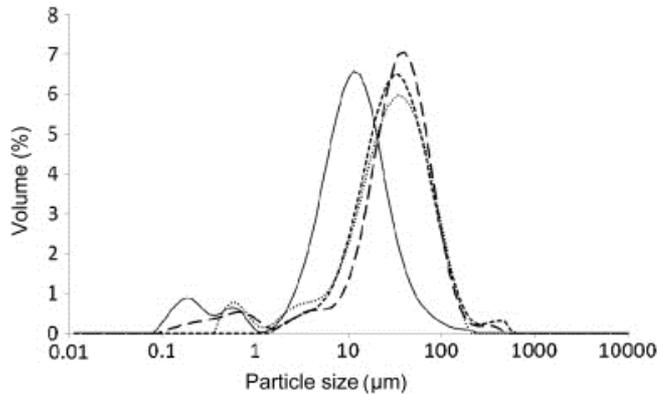
- Confocal Laser-Mikroskopie, pH 7.0
- Partikelgrösse je nach Dosierung und Ca<sup>2+</sup>-Gehalt unterschiedlich



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen



# Emulsionen mit Buttermilch / Fraktionen



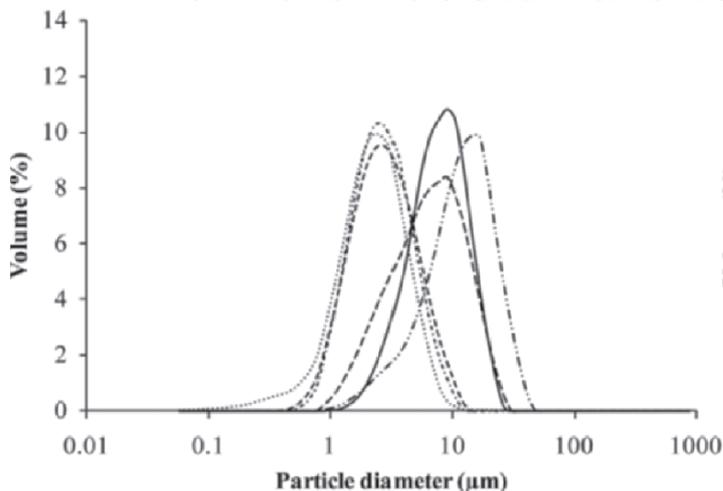
Partikelgrößenverteilung von vier Buttermilch-Sonnenblumenöl-Emulsionen:

- ..... aus Rohmilch-Rahm
- - - aus 60°C / 15 s erhitztem Rahm
- aus 75°C / 15 s erhitztem Rahm
- aus 90°C / 15 s erhitztem Rahm

- Sonnenblumenöl 10%
- Hochdruck-Homogenisator 200/30 bar 25°C
- Emulsion mit Buttermilch aus Rahm erhitzt auf 90°C war am stabilsten.



# Emulsion mit Fettkügelchen-Membranbestandteilen (MFKM)

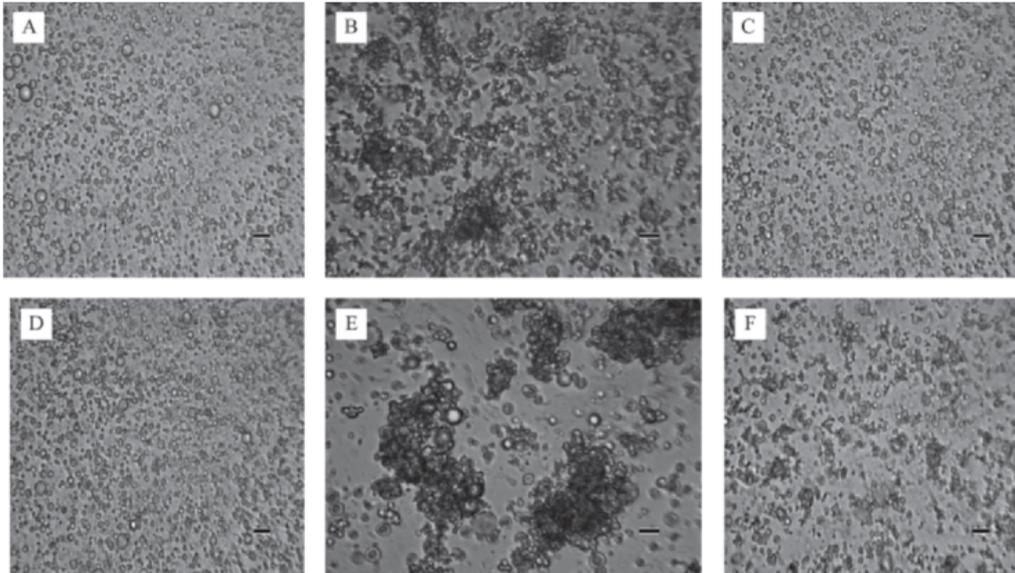


- ..... MFKM aus Buttermilch (1)
- MFKM aus Buttermilchmolke (2)
- - - Lacprodan PL-20 (3)
- . - Mischung (1) und BMP (4:6)
- .. - Mischung (2) und BMP (4:6)
- - - Mischung (3) und BMP (4:6)

- MFKM-Teile aus Buttermilch oder aus Buttermilch-Molke
- Fraktionierung: Citratzugabe, MF-DF
- MFKM-Teile in Retentat
- Teilweise Buttermilch-Pulver dazugeben (BMP)
- Lacprodan PL-20 zum Vergleich (reich an Phospholipiden + Proteinen)
- Emulsion Wasser-Sojaöl 35%
- Hochdruck-Homog. 9/2 MPa
- Lactprodan PL-20 z.B. in Schokolade → sensorisch besser als mit Lecithin



# Emulgieren mit Membran-Bestandteilen



(Phan-Dewettinck, JDS, 2014)

A: BM-MFKM

B: BMM-MFKM

C: Lacprodan PL-20

D: mit 60% BMP

E: mit 60% BMP

F: mit 60% BMP

BM-MFKM und Lacprodan PL-20 emulgierten gut.

BMM-MFKM hat am meisten polare Lipide, emulgierte nicht gut.  
Zugabe von Buttermilchpulver ist negativ, ausser bei BM-MFKM

—  
29

Agroscope



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. Schlussfolgerungen

Agroscope



# Einfluss der Emulgiertechnik

Protein	Na-Caseinat	M-WPC 85	WPC 76	Buttermilch UF	DATEM	WPC 80
Hersteller		1	2	1		3
Hochdruck-homogenisator	Stabil	Stabil	Stabil	instabil	Stabil	-
Partikel $D_{(3.2)}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.525	1.185	0.514	-	1.008	-
Rotor-Stator Polytron <sup>2)</sup> 20 min 20'000 min <sup>-1</sup>	instabil	Stabil	Stabil	-	instabil	-
Partikel $D_{(3.2)}$ [ $\mu\text{m}$ ]	-	2.799	2.457	-	-	-
Rotor-Stator Megatron <sup>3)</sup> 2 min 25'000 min <sup>-1</sup>	instabil	-	-	Stabil*	-	stabil
Partikel $D_{(3.2)}$ [ $\mu\text{m}$ ]	-	-	-	2.743	-	1.826

3% Proteine, DATEM 0.08%, 30% Sonnenblumenöl; 20-50°C

\* 30'000 min<sup>-1</sup> und Einmaldurchlauf

In der Praxis oft 3000 min<sup>-1</sup> mit 2-3 min Rezirkulation (Diskussion)

31

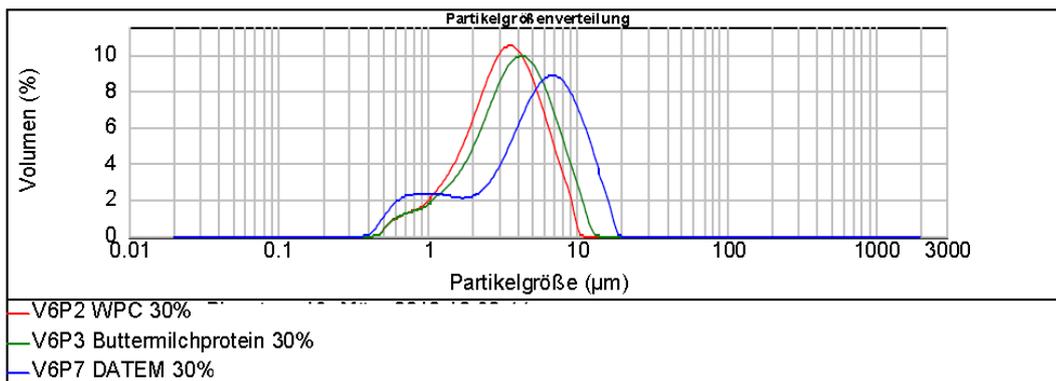
<sup>2)</sup> Polytron 6100 D mit PTG 45/6.

<sup>3)</sup> Megatron MT-SHS 1-50 F/2.

(Bisig et al., Agroscope, 2011-2013)



# Emulsionen mit Rotor-Stator-System



Emulsionen mit 30% Sonnenblumenöl mit Rotor-Stator-System Megatron 3000 bei 30'000 min<sup>-1</sup> mit Einmaldurchlauf, 20-50°C (Protein 3%, Datem 0.3%), Partikelgrösse nach 5 Tagen bei 5°C

➔ **Stabile Emulsionen mit Milchproteinen auch mit Rotor-Stator-System**

➔ **Mit HDHomogenisator meist stabile Emulsionen**

➔ **Auch mit Rotor-Stator-Systemen oft gute Stabilität**



1. Proteine als Emulgatoren
2. Proteine aus Milch
3. Einflüsse auf die Emulgiereigenschaften
4. Einzelne Milchproteine
5. Buttermilch und Buttermilchfraktionen
6. Emulgiertechnik-Einfluss
7. **Schlussfolgerungen**



## **Schlussfolgerungen**

- Milchproteine eignen sich zum Emulgieren
- Milchproteine geeignet auch für “clean labelling”
- Na-Kaseinat emulgiert gut
- Molkenproteinkonzentrate leicht denaturiert und frisch
- Buttermilch-UF-Retentat oder Buttermilch
- Buttermilchfraktionen interessant mit MFKM-Bestandteilen (kommerziell verfügbar)
- Neue Kalzium-reduzierte Milchproteinkonzentrate sehr geeignet
- Die richtige Dosierung ist wichtig: 1-3% je nach Protein
- Je nach Emulgiersystem andere Milchproteine geeignet.

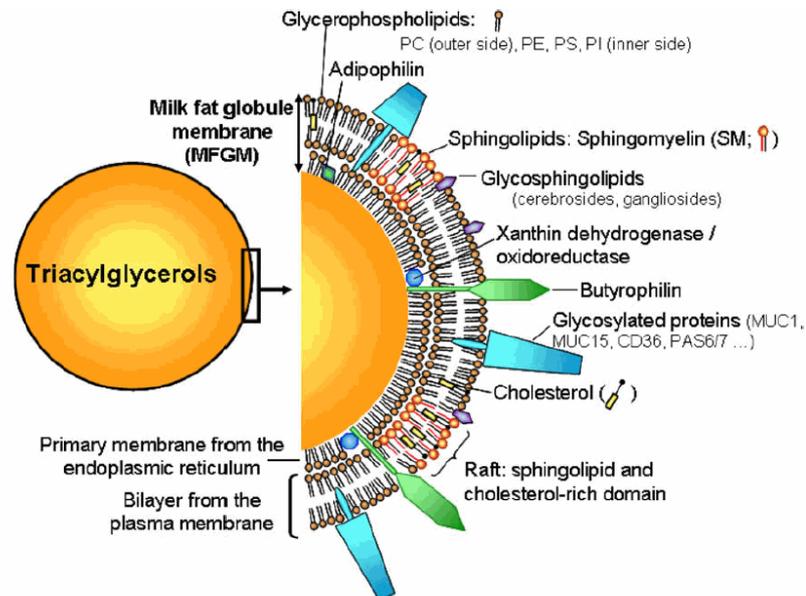


## Literaturverzeichnis

- Bisig W., Badertscher R., Bütikofer U., Guggisberg D., Meyer J., 2004 Untersuchung von kommerziellen Milchproteinprodukten auf ihre physikalisch-technologischen Eigenschaften und die chemischen Merkmale. ALP-intern Nr. 66/2004.
- Bisig W., Guggisberg D., Badertscher R., Bütikofer U., Meyer J., Rehberger B., 2005. Milchproteinpulver und ihre technologischen Eigenschaften: Methodik und Untersuchung. ALP-Science Nr. 488. ISSN 1660-7856 (online). 48 Seiten.
- Bisig W., Hegel C., Schneider M., Guggisberg D., Chollet M., 2011. Natürliche Emulsionen mit Milchingredienten. Poster am 2<sup>nd</sup> Swiss Food Tec Day, Sisseln.
- Bisig W., 2014. Reduktion von Zucker in Joghurt mittels Phasen unterschiedlicher Süsse – Teil 2: Joghurts mit intensiver gesüssten Partikeln bzw. mit ungesüssten Füllkörpern mittels Verkapselungstechnologie. ILM-intern Nr. 831/2014.
- Dickington E., 1999. Caseins in emulsions: Interfacial properties and interactions. International Dairy Journal 9, 305-312.
- Eugster E., 2001. Adsorptionsverhalten von Proteinen und niedermolekularen Lipiden der Milch an Phasengrenzflächen. Diss. ETH Nr. 14076. Zürich. 125 Seiten.
- Guggisberg D., Chollet M., Schreier K., Portmann R., Egger L., 2012. Effects of heat treatment of cream on the physical-chemical properties of model oil-in-buttermilk emulsions. International Dairy Journal 26, 88 – 93.
- Huppertz T., Alting A., Slangen C., Floris R., 2010. Milk protein concentrate functionality. IDF Summit – Dairy Science and Technology Conference, Auckland. (NIZO food research).
- Phan T.T.Q., Le T.T., Van der Meeren P., Dewettinck K., 2014. Comparison of emulsifying properties of milk fat globule membrane materials isolated from different dairy by-products. J. Dairy Sci 97, 4799 – 4810.
- Richard B., 2012. A set of predictive tools to diagnose reconstitution and ageing behaviour of dairy powders. IDF Summit, Dairy Science and Technology conference. (INRA, Rennes).
- Schubert H., Behrend O, Brösel S., 2002. Prinzipien des Formulierens von Emulsionen. In Schubert H., Hochschulkurs Emulgiertechnik, Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik, Universität Karlsruhe.
- Wilde P.J., 2009. Emulsions and nanoemulsions using dairy ingredients. In Corredig M. (editor). Dairy-derived ingredients. CRC Press Woodhead publishing Ltd., Oxford. 690 Seiten. (Wilde: Institute of Food Research, UK).
- Ye A., Singh H., 2001. Interfacial composition and stability of sodium caseinate emulsions as influenced by calcium ions. Food Hydrocolloids 15, 195-207.
- Ye A. Singh H., 2000. Influence of calcium chloride addition on the properties of emulsions stabilized by whey protein concentrate. Food Hydrocolloids 14, 337-346.



# Danke für Ihre Aufmerksamkeit !



**Agroscope** gutes Essen, gesunde Umwelt