

Molkenpulver unter der Lupe

Die Forschungsanstalt Agroscope hat Molkenpulver mit amorpher oder kristalliner Laktose auf ihre physikalisch-chemischen Unterscheidungsmerkmale hin untersucht. Hier die wichtigsten Resultate im Überblick.

Milch und Milchprodukte gelten allgemein als leichtverderbliche Lebensmittel. Die Verarbeitung von Milch zu Milchpulver kann zum Beispiel die Haltbarkeit bis zu einem Jahr erhöhen, und zwar ohne wesentliche stoffliche Qualitätseinbußen. Diese einjährige Haltbarkeit ist bei geeigneter Verpackung sogar bei Raumtemperatur möglich. Unterschieden werden grundsätzlich Milchpulver, die aus einem «high-heat-», «medium-heat-», «low-heat-» oder «very low-heat-»-Prozess stammen. Milchpulver werden sowohl in der Lebensmittel-, aber auch in der Futtermittelindustrie oder zum Teil sogar in der Pharmaindustrie verwendet. Den verschiedenen Bedürfnissen der Lebensmittelindustrie entsprechend (Back- und Konditoreiwaren, Schokolade, Fleischwaren, usw.), werden heute «massgeschneiderte» Milchpulver für den Markt produziert.

Eigenschaften von Milchpulver

Verschiedene Milchpulver verfügen über unterschiedliche funktionelle und physikalische Eigenschaften, die bereits beim Transport, bei der Lagerung und der Verarbeitung in einem lebensmitteltechnologischen Prozess zu einem Endprodukt in der Lebensmittelindustrie von wesentlicher Bedeutung sein können. Im Folgenden werden einige der wichtigsten funktionellen und physikalischen Eigenschaften aufgezählt: Partikelgrößenverteilung, Morphologie der Partikel, Dichte, «Fließbarkeit», Benetzbarkeit, Löslichkeit, Neigung zur Wasseraufnahme und Wasseraktivität, Temperaturstabilität, Emulsions- und Schäumungseigenschaften, «Klebrigkeit» und «Verbackung».

¹ In einer früheren Arbeit wurden 13 kommerzielle Milchpulver aus der Schweiz und internationaler Herkunft auf die wichtigsten der oben erwähnten Eigenschaften untersucht (ALP Science 2005, Nr. 488).

Einige dieser Eigenschaften sind sehr einfach zu analysieren (zum Beispiel die Partikelgrößenverteilung, die Morphologie oder die Wasseraktivität), andere dagegen sind sehr schwierig zu messen, da sie von multifaktoriellen Parametern abhängen, die nicht einfach kontrollierbar sind, wie zum Beispiel bei der «Klebrigkeit» und der «Verbackung» von Milchpulver. Hier wirken sich Temperatur, Druck, Zeitdauer, Wassergehalt und Sauerung gleichzeitig auf das Messergebnis aus.¹

Kristallin und amorph

Molkenpulver werden aus kostengünstiger Molke hergestellt. Dabei handelt es sich bei der Molke um ein Nebenprodukt der Käseherstellung, das je nach Herstellung als Süßmolke oder Sauermolke anfällt. Molkenpulver besteht zu ca. 76 Prozent aus Laktose und ca. 13 Prozent aus Protein. Molkenpulver enthält nach der Sprühtrocknung «amorphe» Laktose, die sehr hygroskopisch ist. Molkenpulver werden gerne als Lieferanten von Eiweiss in der industriellen Lebensmittelproduktion (z.B. Margarine) und auch in der Futtermittelindustrie (Schweinemast und Kälberaufzucht) verwendet. Beim Umgang mit amorpher Laktose besteht allerdings das Risiko der Rekristallisation aufgrund der thermodynamischen Instabilität. Dieses Risiko besteht grundsätzlich während der Herstellung und/oder vor allem während der Lagerung. Durch den Einfluss von hoher Luftfeuchtigkeit

Repräsentative REM-Aufnahmen: Links Molkenpulver mit amorpher, rechts mit kristalliner Laktose. (Bilder: Agroscope)

oder erhöhter Temperatur kann die Glasübergangstemperatur (T_g) unter die Umgebungstemperatur absinken, was die Kristallisation von amorpher Laktose auslöst. Mögliche Risiken, die mit der Rekristallisation verbunden sind, stellen die Bildung von Hydraten und die Agglomeration der Proteine dar, die damit die physikalischen Eigenschaften der Molkenpulver verändern können. Technologisch ist es möglich, durch Vorkristallisation der Laktose vor der Sprühtrocknung, ein Molkenpulver mit vorwiegend kristalliner Laktose herzustellen, das thermodynamisch stabil und etwas weniger hygroskopisch ist.

Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, physikalisch-chemische Unterschiede zwischen 15 kommerziellen Molkenpulvern (Produktionsjahre: 2017/2018) mit amor-

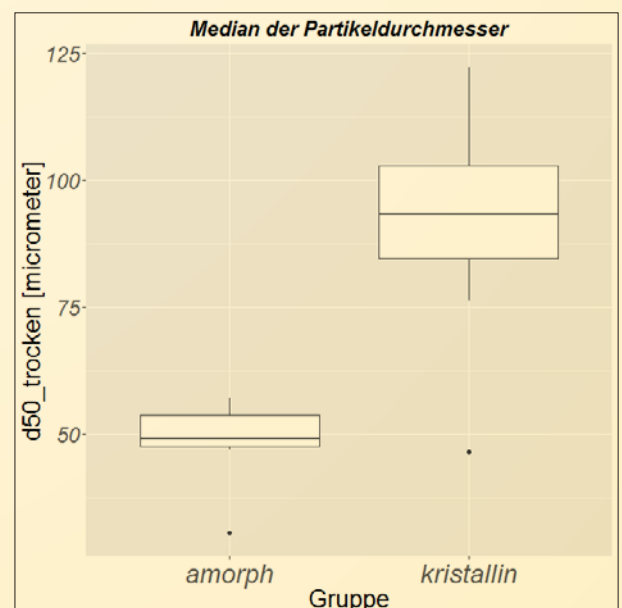


Abb. 1. Median der Partikeldurchmesser der amorphen Molkenpulver (links) gegenüber den kristallinen Molkenpulvern (rechts).

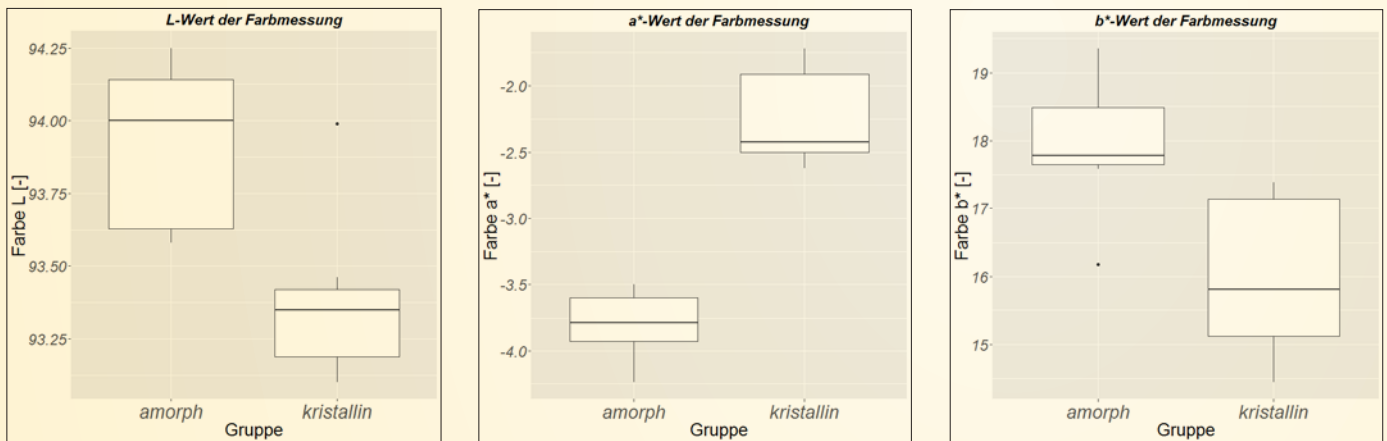


Abb. 2. Farbmessung nach der CIEL*a*b* Farbtafel aus dem Jahre 1976 der amorphen und kristallinen Molkenpulver L*=Helligkeit (links), a*=Rot-Grün Verhalten (Mitte) und b*=Gelb-Blau Verhalten (rechts).

pher Laktose (n=8) und kristalliner Laktose (n=7) zu analysieren. Mit Hilfe einer statistischen Methode (OPLS-DA) sollte zudem die Wichtigkeit der Methoden in der Diskriminierung/Unterscheidung zwischen den zwei Gruppen (amorph und kristallin) berechnet werden. Zusätzlich wurde eine einfache Methode zur Analyse der «Verbackung» der Molkenpulver entwickelt und ausgetestet.

Partikelgrößen

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung der 15 Molkenpulver in fester Form konnte interessanterweise zwischen den zwei Gruppen (amorph und kristallin) sehr gut unterscheiden, da die amorphen Milchpulver eine ziemlich homogene Gruppe bildeten, mit einem mittleren Durchmesser (Median, d50_trocken) von ca. 50 µm. Im Gegensatz dazu bildete die kristalline Gruppe einen deutlich grösseren mittleren Durchmesser (Median) von fast 100 µm

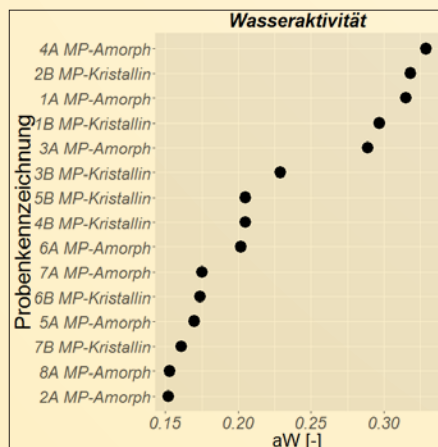


Abb. 3. Wasseraktivität der 15 verschiedenen Molkenpulver.

(Abbildung 1). Beide Gruppen (amorph und kristallin) enthalten allerdings je eine Probe, die atypisch kleinere Partikel zeigte (schwarze Punkte = Ausreisser).

Farbmessung

Die Farbmessung konnte (ohne vorheriges Auflösen) in einem runden Glaszylinder analysiert werden. Auch bei dieser Analyse zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen der amorphen und kristallinen Gruppe (Abbildung 2a-c). Die amorphen Molkenpulver waren durchwegs etwas heller als die kristallinen Pulver. Einzig ein kristallines Pulver (schwarzer Punkt) in der Abbildung 2a war in der Helligkeit mit amorphem Molkenpulver vergleichbar. Durchwegs tiefere a*-Werte zeigten die amorphen Molkenpulver, die andererseits höhere b*-Werte aufwiesen (mit einer Ausnahme).

Wasseraktivität

Die Messung der Wasseraktivität liess keine gruppenspezifischen Unterschiede (amorph und kristallin) erkennen, im Gegenteil, die Wasseraktivität repräsentierte eher den aktuellen Zustand eines Pulvers bezüglich des momentanen Wassergehaltes (Wassergehalt bei der Herstellung und adsorbiertes Wasser aus der Umgebungsluft während der Lagerung). Da das Herstellungsdatum der verschiedenen Molkenpulver einen Zeitraum von Januar 2017 (4A MP amorph) bis Juli 2018 (7B MP kristallin) abdeckt, ist es nicht verwunderlich, dass eine sehr grosse Spannbreite der Wasseraktivität ersichtlich ist. Das älteste Molkenpulver (4A MP amorph) zeigt deshalb auch die höchste Wasseraktivität von 0,33 (Abbildung 3).

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass ein Wert für die Wasseraktivität zwischen 0,15 und 0,2 einem Idealwert entspricht. Höhere Werte (über 0,2 aW) führen dazu, dass sich die amorphe Laktose in kristalline Laktose umzuwandeln beginnt, was zu einer Instabilität des Molkenpulvers führen kann (Klebrigkeit). Exakt identische Werte wurden für die beiden kristallinen Produkte 4B MP und 5B MP gefunden.

Wassergehalte und Wasseraktivität

Wie erwartet, korrelierten die Werte der Wasseraktivität sehr gut mit den Wassergehalten der Molkenpulver (Abbildung 4A für die amorphen Molkenpulver, 4B für die kristallinen Molkenpulver, $r=0,92$ bis $0,97$). Der Wassergehalt und die Wasseraktivität korrelieren bekanntermassen für ein bestimmtes Lebensmittel sehr stark miteinander. →

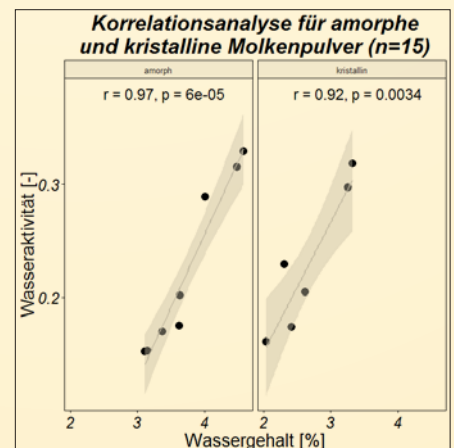


Abb. 4. Korrelationsanalyse (Pearson) inkl. 95 Prozent-Konfidenzintervall zwischen dem Wassergehalt und der Wasseraktivität. Amorphe (links) und kristalline Molkenpulver (rechts).

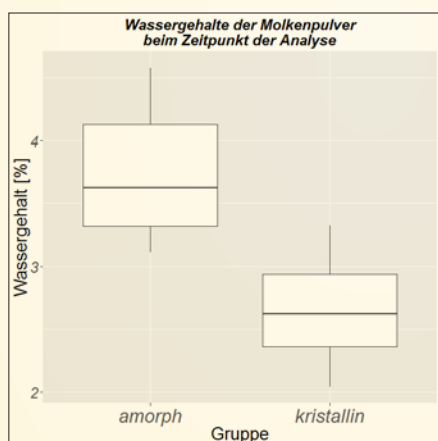


Abb. 5. Wassergehalte der amorphen (links) und kristallinen Molkenpulver (rechts).

Zwischen kristalliner und amorpher Laktose kann mit der Analyse des Wassergehaltes sehr gut unterschieden werden, da die Gruppe der kristallinen Molkenpulver deutlich geringere Wassergehalte aufweist. Dies ist aufgrund der Methodik (Trockenschrankmethode) erklärbar, da der Wassergehalt für kristalline Molkenpulver grundsätzlich zu tief analysiert wird. Das Kristallwasser (Wasser, das direkt an die kristalline Laktose gebunden ist) kann nämlich mit der Trockenschrankmethode nicht detektiert werden (Abbildung 5).

Glasübergangstemperaturen

Mit Hilfe der thermischen Analyse «Differential Scanning Calorimetry» (DSC) liessen sich die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Molkenpulver im Messbereich zwischen -20°C bis 100°C analysieren. Die Form der Thermogramme und die entsprechenden Glasübergangstemperaturen

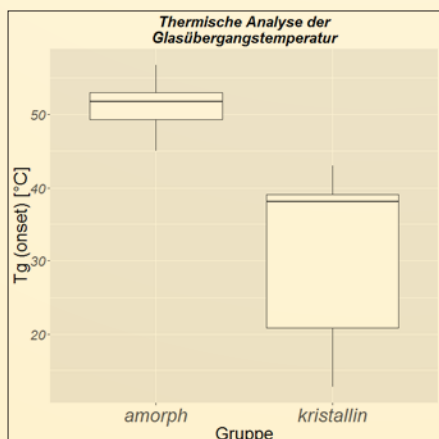


Abb. 6. Thermische Analyse (DSC) und Glasübergangstemperaturen (Tg) von amorphen (links) und kristallinen Molkenpulvern (rechts).

waren sehr stark davon abhängig, ob die Laktose in amorpher oder in kristalliner Form vorlag. Zudem spielte auch der Wassergehalt der einzelnen Proben, bzw. deren Lagerdauer/Lagerbedingungen eine wichtige Rolle. Für die Proben mit amorpher Laktose wurden durchwegs Werte über 45°C gemessen, die als endothermer Relaxationspeak detektiert wurden. Dieser endotherme Relaxationspeak deutet auf eine Lagerung der Proben hin und tritt typischerweise bei der ersten Messung des Glasüberganges amorpher Proben im DSC auf. Zusätzlich bedeutet dieses Resultat, dass sämtliche gemessenen Werte mehr als 20°C über der üblichen Lager-temperatur von zum Beispiel 25°C lagen und deshalb eine spontane Rekrystallisation von amorpher Laktose in kristalline Laktose (noch) nicht einsetzen sollte.

Für kristalline Proben wurden ebenfalls Glasübergänge gefunden, die im Voraus so nicht erwartet wurden (die Proben enthielten ja grösstenteils kristalline Laktose). Ob es sich dabei um restliche amorphe Laktose (was durchaus üblich ist) oder um Umwandlungen verschiedener Kristallformen handelt, ist zur Zeit unbekannt. Die Interpretation der Glasübergänge der kristallinen Molkenpulver ist somit mit Vorsicht zu geniessen! Allerdings wurden für die kristallinen Molkenpulver Tg-Werte unterhalb von 45°C detektiert (diese Werte decken sich mit Angaben in der Literatur).

Statistische Analyse

Die statistische Analyse der Diskriminanzanalyse (OPLS-DA) ergab, dass die Farbmessung und die Partikelgrössenverteilung (Messung trocken) in dieser Studie den wichtigsten Beitrag zur Unterscheidung der zwei Gruppen (amorphe und kristalline Molkenpulver) leisteten.

Überprüfung der «Verbackung»

Die rheologische Methode zur Überprüfung der «Verbackung» der Molkenpulver ergab, dass während 30 Minuten unterhalb 60°C sämtliche Proben keinen Scha-

ANGEWANDTE METHODEN

- Partikelanalyse (Rodos/Helos von Sympatec/ Mastersizer 2000 von Malvern)
- Farbmessung (CM3500d von Konica-Minolta)
- Wasseraktivität (aW-Sprint der Firma Novasina), (Draft ISO/DIS 21807 (2002))
- Wassergehalt (Trocknungsverlust): gravimetrische Bestimmung nach ISO 5537:2004
- «Thermische Analyse» (mit einem MDSC 2920 von TA Instruments) im Temperaturbereich von -20°C \rightarrow 100°C nach der Kalibration mit Indium.
- «Rheologische Flügelrührermessung» mit einem Rheometer (MCR 300 der Firma Anton Paar) im Temperaturbereich zwischen 40 bis 80°C .
- Rasterelektronische Aufnahmen (REM) mit 2000-facher Vergrösserung (mit einem TM3000 von Hitachi), nachdem die Proben mit Gold bedampft wurden.

den nahmen, jedoch alle Proben bei 80°C nach 30 Minuten aushärteten, so dass sie sich rheologisch nicht mehr untersuchen liessen. Daraus lässt sich schliessen, dass sowohl bei der Herstellung als auch bei der Lebensmittelverarbeitung eine Gefahr zum «Verbacken» der Molkenpulver besteht, wenn beispielsweise die Temperatur höher als 60°C ist und Standzeiten von mehr als 30 Minuten auftreten.

Klassifizierung mit REM-Aufnahmen

Die REM-Aufnahmen klassifizierten über die Morphologie die 15 Molkenpulver optisch sehr schön in zwei Gruppen. Während die Proben mit amorpher Laktose eine homogene, glatte, grösstenteils runde Oberfläche aufzeigten, wurden bei den Molkenpulvern mit kristalliner Laktose durchwegs kleine dreieckige Laktose-Kristalle und eine rauhe, grobe, grösstenteils löchrige Oberflächenstruktur entdeckt. Dieses Phänomen ist gemäss Literatur bestens bekannt und die dreieckige Kristallform der kristallinen Laktose wird häufig als «tomahawk crystals» bezeichnet. ■

Dominik Guggisberg, Irina Rodrigo,
 Agroscope Liebefeld,
 Markus Vaihinger, HAFL Zollikofen