

Brita REHBERGER¹, Margherita VASS², R. WALLISER³, Dr. W. BISIG^{1,3}

Anreicherung von konjugierten Linolsäuren aus Alpbutter

Arbeiten im Rahmen eines EU-Projektes

Produkte, die natürlicherweise einen ernährungsphysiologischen Vorteil gegenüber vergleichbaren herkömmlichen Produkten haben, finden bei den Konsumenten zunehmend Anklang. Wo liegen Innovationspotenzial und Differenzierungsmöglichkeiten für Milchprodukte? Innerhalb eines EU-Projektes werden von ALP mögliche Auswirkungen der Verarbeitung auf ernährungsphysiologisch wertvolle Milch Inhaltsstoffe am Beispiel der konjugierten Linolsäuren (CLA) untersucht. Neben anderen Arbeiten sollen dabei Verfahren evaluiert werden, die es ermöglichen, CLA in Milchfett gezielt und schonend anzureichern. CLA werden unter anderem positive Wirkungen gegen Krebs zugeschrieben.

Die Nachfrage nach Lebensmitteln mit positiven Eigenschaften auf die Gesundheit des Menschen wird immer stärker. Die Milchwirtschaft hat die Möglichkeit, dieser Nachfrage durch die Entwicklung neuer, ernährungsphysiologisch funktioneller Milchprodukte für den Functional Food Bereich, gerecht zu werden. Erfolgt die Entwicklung auf der Basis von Butter, könnte das Naturprodukt Butter gegenüber anderen Nahrungsfetten besser positioniert werden.

Milchfett und konjugierte Linolsäuren (CLA)

Milchfett besteht zu 99 % aus Triglyceriden und zeichnet sich durch eine sehr breite Fettsäurenverteilung aus, die von Buttersäure mit vier Kohlenstoff-Atomen bis zur Arachidonsäure mit 20 Kohlenstoff-Atomen

reicht. Neben gesättigten, mittel- und langkettigen Fettsäuren sind auch die physiologisch wichtigen ungesättigten sowie die kurzkettigen Fettsäuren enthalten. Milchfett enthält zudem Mono- und Diglyceride, Phospholipide, freie Fettsäuren, Cholesterin, fettlösliche Vitamine A, D, E und K, Enzyme sowie Aroma- und Abbaustoffe.



Untersuchung der Proben auf den Gehalt der CLA-Isomere (Foto: ALP)

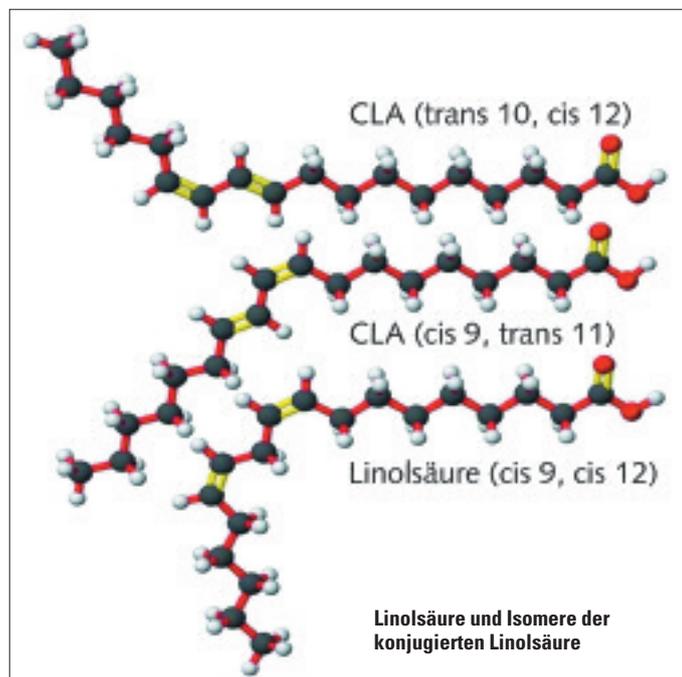
Diese komplexe Zusammensetzung von Milchfett führt zu speziellen Schmelzeigenschaften und hängt von den Umweltbedingungen, denen die Kuh ausgesetzt ist, ab. Dabei spielt die Fütterung eine entscheidende Rolle.

Konjugierte Linolsäuren sind Isomere der Linolsäure, bei denen die Doppelbindungen konjugiert sind (siehe Abbildung). Spricht man von CLA, so wird darunter das Isomerengemisch verstanden, insgesamt sind 28 CLA-Isomere möglich.

Konjugierte Linolsäuren finden sich in tierischen Lebensmitteln, d. h. v. a. im Fett von Wiederkäuern, da die Pansen-Mikroorganismen, v. a. Butyrivibrio-Arten, maßgeblich an deren Synthese beteiligt sind. Sie werden dann in die Milch und in das Fleisch eingelagert.

Den konjugierten Linolsäuren werden bedeutende physiologische Wirkungen wie antikarzinogene Wirkung, Verstärkung der fettfreien Körpermasse, der Immunfunktionen und des Wachstums bei jungen Nagetieren sowie die Reduktion von Entzündungen, Arteriosklerose, Körperfett und Bluthochdruck zugeschrieben.

Die gesundheitlichen Wirkungen von CLA bei Menschen sind jedoch noch nicht restlos geklärt.



¹ Eidgenössisches Volkswirtschaftsdepartement EVD, Forschungsanstalt Agroscope Liebefeld-Posieux ALP, Schwarzenburgstrasse 161, 3003 Bern, Schweiz, Tel: +41 31 3238403, Fax: +41 31 3238227,

² E-Mail: brita.rehberger@alp.admin.ch
Mittelland Molkerei Betrieb Luzern, 6002 Luzern, Schweiz

³ Schweizerische Hochschule für Landwirtschaft (SHL), 3052 Zollikofen, Schweiz





Gewinnung von hoch- und tiefschmelzenden Milchfettfraktionen

Milchfett eignet sich aufgrund seiner großen Zahl an verschiedenen Fettsäuren sehr gut zur Herstellung von Spezialprodukten. Der Einsatz von Milchfett wird jedoch zum Teil durch dessen thermische Eigenschaften und die Schwankungen in Abhängigkeit der Tierfütterung begrenzt, da bei spezifischen industriellen Anwendungsbereichen konstante Produktqualität sowie definierte physiko-chemische Eigenschaften erforderlich sind. Um diesen begrenzten Einsatz von Milchfett zu überwinden, wird die Fraktionierung des Milchfettes angewendet.

Die Triglyzeride des Milchfettes weisen stark unterschiedliche Schmelzpunkte auf. Sie lassen sich daher durch Kristallisationsprozesse trennen, d. h. fraktionieren.

Bei der Fraktionierung handelt es sich um ein Verfahren, welches erlaubt, aus dem Ausgangsfett mittels partieller Kristallisation in begrenzten Temperaturintervallen definierte Fraktionen zu gewinnen.

Diese Temperaturintervalle geben den Schmelzpunkt der Fraktion an. Bei dieser Trennung entstehen zwei verschiedene Produkte, nämlich das Stearin, die hochschmelzende Fraktion (Klarschmelzpunkt bei 41 – 48 °C), und das Olein, die niederschmelzen-

de Fraktion (Klarschmelzpunkt von 15 – 32 °C).

Das am häufigsten angewendete Verfahren ist die physikalische Trockenfraktionierung. Chemische Verfahren wie Umesterung oder Hydrierung treten immer mehr in den Hintergrund. Die Trockenfraktionierung ist das einzige Verfahren, bei welchem der natürliche Geschmack des Milchfettes nicht beeinträchtigt wird, zudem ist es vollständig umkehrbar. Es handelt sich bei diesem Verfahren um eine rein thermisch-mechanische Auftrennung von Triglyzeriden aufgrund ihrer Schmelzpunkte. Das aufgeschmolzene, wasserfreie Fett dient dabei als Lösungsmittel. Je nach eingestellter Kristallisationstemperatur werden Butterfraktionen mit spezifischen Eigenschaften erhalten. Dabei wird das Fett in hoch- und niedrigschmelzende Fette aufgeteilt. Diese Fraktionen haben unterschiedliche Eigenschaften und können in verschiedenen Produkten Anwendung finden. In der Regel werden Butterfraktionen als Zutaten in der Lebensmittelproduktion eingesetzt. Die trockene Fraktionierung geht von wasserfreiem Milchfett aus. Die entwässerte Butter wird bei 60 – 80 °C geschmolzen und unter Rühren auf die gewünschte Kristallisationstemperatur abgekühlt, dann wird die Kristallisation eingeleitet. In den industriell eingesetzten Trockenfraktionierungsverfahren werden die

Triglyceride diskontinuierlich in großen Behältern während einer längeren Zeit kristallisiert. Wird die Schmelze auf eine bestimmte Temperatur gekühlt, kristallisieren die hochschmelzenden Triglyceride während der mehrstündigen Ruhepause aus, der tiefschmelzende Teil bleibt flüssig. Bei zu raschem Abkühlen können Mischkristalle durch den Einschluss von Öl in den größeren Kristallen und in Kristallagglomeraten entstehen. Die Ruhepause sollte lange dauern, da die freiwerdende Kristallwärme dosiert abgeleitet werden muss, zur Verhinderung des Wiederaufschmelzens bereits entstandener Kristalle. Die Trennung des Öls und der Kristalle erfolgt in der Regel kontinuierlich mittels Spezialzentrifugen oder in Vakuumfiltrationsanlagen und ist meistens vollständig. Neuerdings werden auch Druckfilteranlagen eingesetzt.

Auf dem Gebiet der Milchfettprodukte haben sich in anderen Fettbereichen übliche Fraktionierungstechniken wie die Kurzwegdestillation oder die Extraktion mittels überkritischer Gase bis jetzt nicht durchgesetzt. Dasselbe gilt für die Nassfraktionierung (Kristallisation in Lösungsmitteln) oder die Aufschlammung

in wässrigen Detergenzienlösungen, da die beiden Verfahren zu Rückstandsproblemen führen.

Beim Fraktionierungsprozess reichern sich in der Stearinphase Triglyceride aus langkettigen gesättigten Fettsäuren an, in Olein mehr die Triglyzeride mit kurzkettigen und ungesättigten Fettsäuren. Aroma, Farbstoffe und Antioxidantien reichern sich hauptsächlich im Olein an. Dadurch ist das Olein auch länger haltbar.

Physikalischer Prozess zur Anreicherung von CLA

Mit Bratbutter (entwässerte Butter) wurden zunächst geeignete Fraktionierungsbedingungen evaluiert. Die Alpbutter wurde vor der Fraktionierung entwässert. Beim Anreicherungsverfahren von CLA wurde die entwässerte Butter bei 75 °C geschmolzen und anschließend auf die gewünschte Kristallisationstemperatur abgekühlt. Bei 75 °C werden alle Triglyceride flüssig. Durch Änderung der Parameter Zeit und Temperatur wie auch anhand der Mehrfachfraktionierung wurde Einfluss auf die Kristallisation der Butter und damit die Ausbeute an CLA in der je-

Auszug aus Resultaten der Versuchsreihe

Produkt	Kristallisationstemperatur [°C]	Gehalt CLA [mg/g Fett]
Bratbutter (Referenz)	–	7,7
Oleinfraction I	20	8,6
Oleinfraction II	12,5	10,2
Alpbutter (Referenz)	–	21,6
Oleinfraction I A	20	22,8
Oleinfraction I B	20	22,7
mittlere Zunahme des CLA Gehaltes der Oleinfraction I gegenüber Referenz		1,2
Oleinfraction II A1	12,5	25,1
Oleinfraction II A2	12,5	24,5
Oleinfraction II B1	12,5	25,1
mittlere Zunahme des CLA Gehaltes der Oleinfraction II gegenüber Oleinfraction I		2,1
mittlere Zunahme des CLA Gehaltes der Oleinfraction II gegenüber Alpbutter		3,3

weiligen Fraktion genommen. Dabei wurde der Temperaturbereich zwischen 32 °C und 9,5 °C und Kristallisationszeiten zwischen einer und 20 Stunden geprüft. Der höchste CLA-Anteil wird nach Literatur in der Oleinfraktion erwartet. Ziel des physikalischen Trennungsprozesses war ein hoher CLA-Gehalt in einer Fraktion bei einer optimalen Trennung der beiden Fraktionen sowie einer wirtschaftlich interessanten Ausbeute der CLA-haltigen Fraktion. Der CLA-Gehalt der Olein- und Stearinfraktion wurde im Labor gaschromatographisch bestimmt und mit dem CLA-Gehalt der jeweiligen Ausgangsbutter verglichen.

Alpbutter stellt einen geeigneten Rohstoff dar, da sie einen deutlich höheren CLA-Gehalt als herkömmliche Butter aufweist. Der erhöhte CLA-Gehalt von Alpbutter ist vermutlich auf die abweichende Fütterung der Kühe mit Gras von Naturwiesen, die artenreichen Alpweiden mit sekundären Pflanzeninhaltsstoffen, welche die Pansen-Mikroorganismen beeinflussen sowie auf ein Energiedefizit und den veränderten Stoffwechsel der Kühe zurückzuführen. Eine abschließende Beurteilung der Ursachen

des erhöhten CLA-Gehaltes auf der Alp bedarf jedoch noch weiterer Abklärungen.

Aus den verschiedenen geprüften Fraktionierungsbedingungen ist nachfolgend der optimale Zeit- und Temperaturverlauf des gewählten Verfahrens zur Anreicherung von CLA aufgeführt. Nach der Erwärmung der entwässerten Butter auf 75 °C folgte eine langsame Abkühlung bei Raumtemperatur auf Raumtemperatur (24 °C). Anschließend wurde das Kristall-Flüssigbutterfett während vier Stunden im 20 °C warmen Wasserbad temperiert, wobei die hochschmelzenden Triglyceride auskristallisierten und die tiefschmelzenden flüssig blieben. Da die freiwerdende Kristallwärme dosiert abgeleitet werden musste, dauerte der Kühlungsprozess entsprechend lange. Der Kühlungsprozess hat zudem einen wichtigen Einfluss auf die Kristallform. Bei einer zu raschen und unkontrollierten Kühlung war eine spätere Trennung der beiden Fraktionen schwierig. Nach der Kristallisation wurde die Kristall-Flüssigbutterfett-Suspension durch eine Vakuumfiltration in eine Olein- und Stearinfraktion aufgetrennt. Die gewonnene Oleinfraktion

wurde für eine zweite Fraktionierung noch einmal auf 75 °C erwärmt, anschließend wieder langsam auf 24 °C abgekühlt und dann vier Stunden bei 16 °C und weitere 15 Stunden bei 12,5 °C im Wasserbad temperiert und danach vakuumfiltriert. Die so gewonnene Oleinfraktion erreichte für Bratbutter einen CLA-Gehalt von 10,2 mg/g Fett. Dies sind 2,5 mg CLA pro g Fett mehr als der CLA-Gehalt des Ausgangsproduktes Bratbutter.

Die Zweifach-Fraktionierung von entwässelter Alpbutter mit dem bei Bratbutter ermittelten Zeit- und Temperaturverlauf erzielte insgesamt eine mittlere Zunahme des CLA-Gehaltes von 3,3 mg/g Fett in der Oleinfraktion, dies entspricht im Vergleich zum Ausgangsprodukt Alpbutter einer Zunahme von 15,3 Prozent (siehe Tabelle). Bei Versuchen mit Temperaturen über 12,5 °C wurden keine vergleichbaren CLA-Gehalte erzielt. Die durchgeführten Versuche zeigen, dass der gewählte physikalische Trennungsprozess eine CLA-Anreicherung ermöglicht. CLA-haltige Triglyceride finden sich dabei sowohl in der Olein- als auch der Stearinfraktion. Der höhere Anteil befindet sich jedoch bei beiden But-

terarten in der Oleinfraktion. Während bei Bratbutter eine Anreicherung von CLA in der Oleinfraktion von 32,5 % erzielt wurde, zeigte sich bei Alpbutter lediglich eine Anreicherung um 15,3 %. Dies ist in Anbetracht des aufwendigen, viele Schritte umfassenden Verfahrens für den Industriemaßstab wenig und zudem zu gering, um entscheidende positive Einflüsse auf die Gesundheit zu erzielen. Die konjugierten Linolsäuren sind im Milchfett an Triglyceride gebunden und dabei mit sehr unterschiedlichen Fettsäuren kombiniert. Diese können langkettig, kurzkettig, ungesättigt oder gesättigt sein. Die Triglyceride mit CLA haben damit in Abhängigkeit der anderen beiden Fettsäuren unterschiedliche Schmelz- und Kristallisationspunkte. Je nach Zusammensetzung des Triglycerides und des dadurch bestimmten Kristallisationspunktes des Triglycerids gelangt das gebundene CLA-Isomer bei einer Fraktionierung in die Stearinfraktion oder in die Oleinfraktion, was eine Anreicherung mit einer rein physikalisch-mechanischen Methode schwierig gestaltet. Ein möglicher Grund für eine unterschiedliche Anreicherung der CLA-Gehalte von Bratbutter und Alpbutter könnte im unterschiedlichen Aufbau der Triglyceride der beiden Buttertypen liegen.



Beteiligung am EU-Projekt: „Quality low input food“

Die Europäische Union finanziert im Rahmen des Schwerpunktthemas Lebensmittelqualität und -sicherheit mit 18 Mio. € das Projekt Quality Low Input Food. Dieses Projekt setzt sich zum Ziel, die Qualität, die Sicherheit und die Produktivität von schonend (low input) erzeugten Nahrungsmitteln zu verbessern. Diese Forschung umfasst die gesamte Nahrungsmittelkette von der Weide auf den Teller. Das Projekt soll zu einer Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit des Bio-Sektors beitragen und schließlich den europäischen Verbrauchern und Bio-Landwirten von Nutzen sein. An diesem Projekt beteiligen sich europaweit 34 Forschungsanstalten, Universitäten und Industriepartner. Das für ALP maßgebliche Teilprojekt befasst sich mit dem Thema Verarbeitungsstrategien, dabei werden mögliche Auswirkungen der Verarbeitung auf ernährungsphysiologisch wertvolle Milchinhaltsstoffe am Beispiel der konjugierten Linolsäuren untersucht. Es soll festgestellt werden, inwiefern die Verarbeitung einen Einfluss auf den CLA-Gehalt der Endprodukte hat. In einem weiteren Schritt wird die Lagerstabilität von CLA-reicher Butter mit jener konventioneller Butter verglichen, die Veränderungen werden mit chemischen, sensorischen und sogenannten ganzheitlichen Methoden überprüft. Es sollen zudem Verfahren evaluiert werden, die es ermöglichen, CLA in Milchfett oder Milchprodukten gezielt und schonend anzureichern, mit dem Ziel, dieses Wissen der Lebensmittelindustrie zugänglich zu machen. Im Rahmen einer Diplomarbeit mit der Schweizerischen Hochschule für Landwirtschaft und der Praxis wurde nun ein Verfahren zur schonenden Anreicherung von CLA in Alpbutter entwickelt. Da es sich bei dem im Rahmen der Arbeit gewählten Verfahren um einen physikalischen Anreicherungsprozess handelt, wird dieser von internationalen Bio-kreisen akzeptiert. In Bio-Produkten könnten damit auch CLA-reiche Fraktionen eingesetzt werden. □

Herstellung innovativer Milchprodukte

In der Lebensmitteltechnologie werden Fabrikationsprozesse laufend verfeinert und optimiert. Diese Entwicklung stellt die Rohstofflieferanten immer wieder vor neue Herausforderungen, ihre Rohstoffe den Bedürfnissen der Lebensmittelherstellung anzupassen. Mit dieser Situation werden auch die Milchfettlieferanten konfrontiert. Der Lebensmittelhersteller benötigt je nach Produkt unterschiedliche Fettfraktionen, dabei können Schmelzbarkeit, Geschmack, Geruch und Farbe auf das jeweilige Endprodukt abgestimmt werden. In der Schweiz fanden bisher mit CLA angereicherte Milchfettfrak-

tionen noch keine spezifische Anwendung, diverse Einsatzmöglichkeiten der CLA-reicheren sowie der CLA-ärmeren Fraktion sind jedoch denkbar. Aus der CLA-reicheren Fraktion könnten beispielsweise CLA-angereicherte Butterfraktionen als Zutat für die Herstellung diverser Lebensmittel wie Cremen, Saucen oder Brotaufstriche gewonnen werden, auch CLA-reiche Joghurts oder Frischkäse. Die CLA-ärmere Fraktion könnte aufgrund ihrer technologischen Eigenschaften, des hohen Schmelzpunktes, in Produkten wie beispielsweise Backwaren und Schokoladenfüllungen Einsatz finden. Bisher ist die Stearinfraktion aufgrund ihrer technologischen Eigenschaften begehrt. Damit gäbe es auch

für die Oleinfraktion dank des erhöhten CLA-Gehaltes neue, diverse interessante Einsatzmöglichkeiten.

Dank

Diese Untersuchungen wurden aus Mitteln des FP6 der Europäischen Union im Rahmen des Projektes Quality low input food gefördert (FP6-FOOD-CT-2003-506358) sowie durch das Schweizer Staatssekretariat für Bildung und Forschung co-finanziert. Die Ergebnisse dieser Publikation liegen in der Verantwortung der Autoren. □

Das Literaturverzeichnis kann bei den Autoren angefordert werden.

