

## Erstellung der Struktur-Funktionalitäts-Beziehung für säurehydrolysierte dünnkochende Stärken zur kenntnisbasierten Modifikationsprozessentwicklung für Anwendungen in gelierten Süßwaren

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Technische Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie FG Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Eckhard Flöter/Dr. Marco Ulbrich
<b>Industriegruppe(n):</b>	Bundesverband der Deutschen Süßwarenindustrie e.V. (BDSI), Bonn Verband der Getreide-, Mühlen- und Stärkewirtschaft e.V. (VGMS), Berlin
	Projektkoordinator: Dr. Jörg Klinkmann August Storck KG, Halle (Westfalen)
<b>Laufzeit:</b>	2016 - 2018
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 269.940,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Hydrokolloide finden zur Ausbildung von Gelstrukturen und zur Bindung von Wasser in zahlreichen Lebensmittelprodukten Anwendung, beispielsweise bei Süßwaren. Bei Gummizuckerwaren (auch Gummibonbons) werden überwiegend Gelatine (6 - 9 % im Produkt), dünnkochend-modifizierte Stärke (etwa 10 %) oder *Gummi arabicum* (bis zu 40 %) als Strukturgeber eingesetzt, wobei Gelatine allerdings nicht den Ansprüchen veganer oder halal bzw. kosher produzierter Lebensmittel genügt. Da der Einsatz von Stärke auch kostenseitig zu bevorzugen ist, werden dünnkochende Stärken als Ersatz oder Teilsubstitut beispielsweise für Gelatine verwendet. Hierbei muss jedoch den Unterschieden bezüglich der technologischen Eigenschaften (Aufbereitung und Einsatz) und der funktionellen Eigenschaften (z.B. Gelelastizität und -transparenz) im Vergleich zu anderen Hydrokolloiden Rechnung getragen werden.

Dünnkochende Stärken haben im Vergleich zum nativen Ausgangsprodukt und in Hinblick auf einen Einsatz im Süßwarenssektor Vorteile bezüglich ihrer funktionellen Eigenschaften. Die stark reduzierte Heißkleisterviskosität und die ausgeprägte Gelierfähigkeit erlauben einen größeren spezifischen Stärkeeintrag und eine bessere Festigkeitsausbildung. Mögliche Nachteile des Stärkeinsatzes sind hingegen eine geringe Transparenz der Gele und eine höhere Retrogradationsneigung mit der Gefahr von Synärese. Inhomogene Gelstrukturen sind auf eine nicht angepasste Kleisterpräparation sowie unnötig hohe spezifische Einsatzmengen der modifizierten Stärke zurückzuführen. Diese Phänomene stehen einer größeren Kundenakzeptanz solcher Süßwaren und damit der Wirtschaftlichkeit der Anwendung dünnkochender Stärken entgegen.

Diese Situation ließe sich deutlich verbessern, wenn sowohl der Prozess der Säurehydrolyse zielgerichteter als auch die Kleisterherstellung optimierter verliefen. Derartige Entwicklungsarbeiten sind bisher allerdings primär empirisch geprägt. Neu- oder Weiterentwicklungen von Produkten mit dünnkochender Stärke basieren deshalb gegenwärtig auf einem „Trial-and-error“-Ansatz, was einen zielorientierten Innovationsprozess, insbesondere bei KMU, behindert. Aus diesem Grund bleibt das Marktpotential dünnkochender Stärken bzgl. Kosteneinsparung, Qualitätsverbesserung oder zur Erschließung neuer Produktsegmente, wie veganer oder halal bzw. kosher produzierter Lebensmittel, ungenutzt.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch systematische Studien des Hydrolyseprozesses und detaillierte Analysen der Hydrolysate die Grundlage zu schaffen, dass dünnkochend-modifizierte Produkte mit substantiell verbesserten Applikationseigenschaften realisiert werden können.

#### Forschungsergebnis:

Die systematische Modifizierung der Stärken (Kartoffel- und Weizenstärke) durch Variation der Hydrolysetemperatur (30, 40 und 50 °C), der Säurekonzentration (0,3, 0,6 und 0,9 M HCl) und der Hydrolysezeit (4, 10 und 20 h) lieferte neben der Bereitstellung der Stärkemuster (n = 54) zusätzlich Erkenntnisse zur Löslichmachung im Sinne eines Verlustes bei der Hydrolyse. Anhand von raster-elektronenmikroskopischen Bildern konnte eine weitestgehend intakte Kornstruktur der Säurehydrolyseprodukte nachgewiesen werden. Diese bedingt die produkttypisch gute Dispergierbarkeit der Stärken. Die molekularen Eigenschaften der dünnkochenden Stärken (Molmasse der Stärke und der isolierten Amylosefraktion) wiesen eine starke Abhängigkeit von den variierten Prozessparametern auf, was die Grundlage für die gezielte Säuremodifizierung darstellt.

Die funktionellen Eigenschaften aller Stärkemuster wurden untersucht. Die zusätzliche Abstufung des Lösungszustands der Stärke durch stark unterschiedliche Aufschlusstemperaturen (95, 125 und 145 °C) erwies sich als sehr sinnvoll, da hier teilweise sehr ungleiche Funktionalitäten desselben Stärkemodifikats erzeugt wurden. Dementspre-

chend kann der Kochtemperatur bzw. dem Lösungszustand eine große Bedeutung für die Steuerung der Eigenschaftsausprägung einer dünnkochenden Stärke beigegeben werden. Einschränkend ist zu bemerken, dass sich die Geltransparenz auf einem sehr niedrigen Niveau befindet, jedoch eine gewisse Steuerbarkeit durch die Kochtemperatur, zumindest bei den Kartoffelstärke-Mustern, aufweist. Die statistische Auswertung der Versuchspläne mittels Varianzanalyse (ANOVA) unterstützte die Interpretation der Untersuchungsdaten und machte Zusammenhänge deutlich.

Durch Teilsubstitution mit einer sehr gut gelierenden Stärke kann die Festigkeit hinsichtlich Gelfestigkeit optimierter dünnkochender Stärken grundsätzlich weiter erhöht werden, eine spürbare Erhöhung der Transparenz war jedoch durch Teilsubstitution mit einem transparenten Stärkeprodukt nicht möglich. Der Nachweis der grundsätzlichen Funktionalität optimierter dünnkochend-modifizierter Stärken in einer produktionsnahen Modellrezeptur wurde erbracht. Die kleintechnische Herstellung dünnkochender Stärken mit definierten molekularen Eigenschaften (Praxisversuche) war möglich. Es gelang, Stärkeproben mit einem gewünschten Eigenschaftsspektrum durch Einstellung bestimmter Hydrolyseparameter, wie Temperatur, Säurekonzentration und Reaktionszeit, herzustellen. Durch Kenntnis der Hydrolyseprozess-Stärkestruktur-Korrelation und die praktische Anwendung dieser gelingt demzufolge quasi die Übertragung der Säurehydrolyse aus dem Labor heraus in einen größeren Maßstab. Erste produktionsnahe Applikationsversuche solcher Stärken zum Nachweis der Stärkestruktur-Funktionalitäts-Matrix waren erfolgreich.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die Projektergebnisse machen umfassend deutlich, dass die funktionellen Eigenschaften dünnkochender Stärken über die molekulare Charakteristik der Hydrolyseprodukte a priori kontrolliert werden können. Dies bedeutet, dass eine dünnkochende Stärke bestimmte Anforderungen hinsichtlich der molekularen Struktur der beiden Polymerfraktionen erfüllen muss, um optimal als Geliermittel in der avisierten Applikation zu funktionieren. Aufgrund der Datenlage ist



klar, dass ein spürbarer molekularer Abbau des Amylopektins das Geliervermögen im Sinne fester Stärkegele beim Modifizierungsentwurf zu verfolgen ist. Da die Stärkeeigenschaften wesentlich auf der Ausbildung eines dreidimensionalen Amylose-Netzwerkes basieren, sollte bei der Modifizierung ein massiver Abbau der Amylosefraktion wiederum möglichst vermieden werden. Jedoch zeigte sich durch die systematisch und detailliert durchgeführte molekulare Charakterisierung eindeutig, dass der Dünnkochungsprozess im Slurryverfahren, unabhängig vom Grad des Abbaus, eine partielle Degradation der Amylose verursacht. Demzufolge wurde erstmals und sicher nachgewiesen, dass beim Säurehydrolyseprozess am Korn der Abbau des Amylopektins von dem der Amylose begleitet ist und dies im Modifizierungsprozessentwurf entsprechend berücksichtigt werden muss. Die mittlere Molmasse einer dünnkochenden Stärke ist sehr gut über die Steuerung der einzelnen Einflussparameter möglich, der relative Abbau-grad beider Polysaccharidfraktionen (Verhältnis  $M_w$  AM/ $M_w$  Stärke total) ist hingegen nur marginal beeinflusst. Es konnte nachgewiesen werden, dass es einen optimalen Abbaugrad der Stärke bezüglich des Gel-festigkeitspotentials gibt, der jedoch stärke-spezifisch ist und stark vom Lösungszustand abhängt. Die detaillierte Beziehung zwischen Hydrolyseprozess, Stärkestruktur und Anwendungseigenschaften ist bekannt.

Etwa 20 % der in Deutschland gewonnenen Stärke (1,60 Mio. t, 2017) werden in der Süßwarenindustrie verarbeitet. Diese generierte mit einem Produktvolumen von 3,6 Mio. t 2017 einen Umsatz von 11,9 Mrd. €, wobei die Sparte Zuckerwaren mit etwa 580.000 t und 1,6 Mrd. € am Umsatz beteiligt war. In diesem Bereich stellen Gummibonbons und Gelee-Erzeugnisse mit über 330.000 t den größten Anteil; etwa 30 % werden exportiert.

Spezifische Vorteile durch den Einsatz dünnkochender Stärken ergeben sich für die Süßwarenindustrie durch die Möglichkeit, neue Produktsegmente zu erschließen sowie durch zu erwartende Materialeinsparungen.

Mögliche Kosteneinsparungen durch Teil- oder Vollsubstitution anderer Hydrokolloide werden noch wesentlich größer ausfallen.

Durch die Nutzung der Kenntnis über die Verknüpfung struktureller Informationen (Stärke) mit der Ausprägung der technofunktionellen Eigenschaften (Gel) kann seitens der Stärkeproduzenten eine gezielte Modifizierungsstrategie entwickelt werden als Basis zur Herstellung spezifischerer Produkte bei gleichzeitig geringerem Einsatz an Ressourcen (Chemikalienmenge, Energie, Zeit), ohne dass hierfür neue Investitionen in die technische Ausrüstung notwendig werden.

Die Ergebnisse schaffen in der Süßwarenindustrie die Basis für einen deutlich ökonomischeren Einsatz dünnkochender Stärke. Die verbesserte und insbesondere gezielt steuerbare Anwendungsfunktionalität der Stärkeprodukte schafft die Voraussetzung eines breiteren Applikationsspektrums, auch über den Süßwarenssektor hinaus.

#### Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2018.
2. Ulbrich, M. & Flöter, E.: Impact of Process Parameters on the Acid Modification of Potato Starch. *Starch/Stärke*, 1800111 (2019).
3. Ulbrich, M. & Flöter, E.: Properties of heated aqueous starch dispersions dependent on the preparation conditions. *Starch/Stärke* 68, 1600381 (2017).
4. Ulbrich, M., Salazar, L. M. & Flöter, E.: Separation and molecular characterization of the amylose- and amylopectin-fraction from native and partially hydrolyzed potato starch. *Starch/Stärke*, 69, 1600228 (2017).
5. Ulbrich, M., Terstegen, T. A. & Flöter, E.: Molecular Investigation of the Gel Structure of Native Starches. *Starch/Stärke*, 1800080 (2018).

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

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität Berlin  
Institut für Lebensmitteltechnologie und  
Lebensmittelchemie  
FG Lebensmittelverfahrenstechnik  
Königin-Luise-Straße 22, 14195 Berlin  
Tel: +49 30 314-71797  
Fax: +49 30 314-71492  
E-Mail: eckhard.floeter@tu-berlin.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 19013 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.