

Prüfungsarbeit eines Bewerbers  
(Prüfungsaufgabe A - Chemie)

Nährwertreduzierte wässrige Emulsionen, Polyglycerinester als Emulgatoren und Verfahren zur Herstellung von Polyol-Fettsäureestern

---

Gegenstand der Erfindung sind neue Polyglycerinester, ihre Verwendung als Emulgatoren oder Schäumungsmittel, entsprechende Emulsionen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyol-Fettsäureestern und Verfahren zur Aufbereitung und Anwendung der neuen Ester.

Die Verwendung von Polyglycerinestern relativ kurzkettiger Fettsäuren, die wasserlöslich sind, als Emulgatoren in der Lebensmitteltechnologie ist bekannt (DI).

Auch Emulsionen mit reduziertem Nährwert wurden bereits beschrieben, die einen relativ niedrigen Wasseranteil und einen hohen Anteil von Fett und Polyglycerin-fettsäureestern als Emulgator aufwiesen (DII).

Es wurden nun einige neue Polyglycerinester gefunden, die sich als Emulgatoren oder Schäumungsmittel zur Bereitung von Lebensmitteln mit niedrigerem Nährwert eignen.

Gemeinsam ist den obengenannten Zubereitungen, die üblicherweise auf wässrigen Emulsionen beruhen, daß sie einen deutlich niedrigeren Nährwert besitzen als ihre konventionellen Äquivalente, weil die Verbindungen zum Beispiel erlauben, den Gehalt an fetthaltige Zutaten zu reduzieren oder sie gar ganz zu ersetzen. Dabei sollten trotz des Ersatzes der herkömmlichen Zutaten durch Inhaltsstoffe mit niedrigem Nährwert die angenehmen geschmacklichen und anderen sensorischen Wahrnehmungen im Mund (mouthfeel) nicht leiden.

Gegenstand der Erfindung sind daher zunächst Glycerinester enthalten 3 bis 10 miteinander über Ethergruppen gebundene Glycerin-Einheiten in einer Polyglycerinkette. Von den Hydroxylgruppen des Polyglycerins lassen sich eine oder mehrere durch gesättigte oder ungesättigte lineare Fettsäurereste verestern. Geeignete Fettsäuren reichen von linearen Carbonsäuren mit insgesamt 12 (Laurinsäure) bis zu solchen mit insgesamt 26 Kohlenstoffatomen (Cerotinsäure), z. B. 14-20 Kohlenstoffatomen, und schließen solche mit insgesamt 14 (Myristinsäure), 16 (Palmitinsäure), 18 (Stearinsäure) und 20 C-Atomen (Arachinsäure) mit ein. Damit lassen sich Verbindungen herstellen, die vollständig wasserlöslich sind, aber auch solche, die vollständig öllöslich sind.

Als geeignet für obige Verwendungszwecke haben sich Verbindungen mit ein oder zwei Fettsäureester-Gruppen erwiesen, die vorzugsweise nicht wasserlöslich, sondern in Wasser gut dispergierbar sind. Innerhalb dieser Gruppe erhielten wir besonders stabile Emulsionen, die sich gut weiterverarbeiten und auch aufschäumen lassen, mit den Palmitat- und Arachinatestern. Noch besser geeignet sind die Stearate. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang Hexaglycerin- und Dekaglycerindistearat. Das beste Produkt ist Triglycerinmonostearat.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin wässrige Emulsionen mit reduziertem Nährwert enthaltend die neuen Polyglycerinester als Emulgatoren oder Schäumungsmittel, insbes. als Emulgatoren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyol-Fettsäureestern durch Umsetzung von Polyolen, die mindestens 3 Hydroxylgruppen enthalten, mit einem flüssigen Fettsäureester einer linearen Fettsäure. Die

Umsetzung erfolgt in Gegenwart einer Fettsäure-Seife und einem Katalysator. Als Fettsäureester sind insbesondere die Ester, die Methylester oder Ester mit einem anderen bis ca. 100 Grad C siedenden Alkohol zu nennen.

Für das Herstellungsverfahren eignet sich fast jede Seife einer Fettsäure, vorausgesetzt, mindestens ein Teil davon besitzt eine Kettenlänge der Fettsäure von weniger als 15 Kohlenstoffatomen. Dieser Teil sollte mindestens 8 Gew.-% der Gesamtmenge der in der Seife gebundenen Fettsäuren betragen. In der Seife sind kurze Kohlenstoffketten (ab 6 Kohlenstoffatome) möglich, aber die besten Werte sind 10 bis 12 Kohlenstoffatome.

Die Molverhältnisse zwischen den Reaktionsteilnehmern sind auch von großer Wichtigkeit: Das Verhältnis Seife/Polyol muß zwischen 0,1:1 und 2,5:1 gehalten werden, wobei hinsichtlich Ausbeute und Reaktionsdauer ungefähr 1,6:1 den besten Wert darstellt. Das Verhältnis Ester/Polyol muß zwischen 10:1 und 20:1 gehalten werden.

Als Katalysator kann jeder für diesen Typ von Reaktion übliche eingesetzt werden, zum Beispiel funktioniert jede starke Base wie Natrium- und Kaliumhydroxid. Auch ein Lösungsmittel kann verwendet werden. Der Druck wird so eingestellt, daß der bei der Reaktion frei werdende niedrig siedende Alkohol abdestilliert werden kann. Die Temperatur wird im allgemeinen bei 100 bis 180 Grad C, vorzugsweise bei 110 bis 150 Grad C gehalten.

Sind die Polyglycerinester einmal hergestellt, so müssen sie in eine brauchbare Form gebracht werden. Das Problem ist, daß sie wachsartig sind und sich daher schlecht mischen lassen. Gemäß einem bekannten Verfahren werden wachsartige Verbindungen in geschmolzenem Zustand oberhalb ihrer Schmelztemperatur, z. B. bei mindestens 70 Grad C, mit einigen der anderen festen Komponenten, mit denen sie weiterverarbeitet werden sollen, gemischt. Eine andere bekannte Verarbeitungsmethode für wachsartige Produkte ist das Mahlen der tiefgefrorenen Stoffe zu Pulver bei Temperaturen, bei denen das Produkt genügend spröde bleibt. Bei diesem Mahlen müssen allerdings die Verarbeitungsbedingungen sehr aufwendig geregelt werden, und die Mühle verstopft oft.

Wir haben gefunden, daß es stattdessen besser ist, den geschmolzenen Ester in einem Sprühtrockner in kalte Luft (d.h. mit einer Temperatur unterhalb 30 Grad C) als Kühlmittel über eine Düse einzusprühen, so daß er dort in feinteiliger Form erstarrt. Falls notwendig, können auch wie bei dem gemahlenen Pulver Mittel zur Verhinderung des Verklebens der entstehenden feinen Teilchen in dieser Verarbeitungsstufe zugesetzt werden.

Der Polyglycerinester wirkt ab einer Menge von mindestens 0,3 Gew.-% genügend emulgierend. Die Konsistenz der damit hergestellten Emulsionsprodukte schwankt je nach seiner Menge. Oberhalb 5 Gew.-% bekommen die Produkte jedoch trotz Schlagens mit Luft eine fettartige Konsistenz wie die von Butter. Wir haben bei unseren Versuchen gefunden, daß der Zusatz von 2 bis 5 Gew.-% Polyglycerinester zu einer Mischung führt, die nicht butterartig ist, sich stark schäumen läßt, und sich dann als schlagsahneartige Verzierung (Topping) für Lebensmittel eignet. Die Expansion der Produkte wird durch die Stärke des Schlagens oder Mischens gesteuert.

Dafür wird der Polyglycerinester mit einer geeigneten Menge warmen Wassers und den anderen Zutaten versetzt und in das Gemisch wird dann mit einem mechanischen Mischer (sogar ein elektrischer Haushaltsmischer genügt) so viel Luft hineingeschlagen, daß der gebildete Schaum nicht weiter zunimmt (expandiert). Die

Temperatur des Wassers ist nicht so entscheidend, eine Temperatur zwischen 50 und 100 Grad C ist geeignet. Um eine bessere Struktur der Mischung zu erhalten, muß jedoch die Temperatur während des Schlagens zwischen 50 und 60 Grad C, noch besser zwischen 52 und 57 Grad C gehalten werden.

Es können als andere Zutaten, z. B. Fette, Geschmacksstoffe, Farbstoffe, Verdicker (bodying agent) wie Trockenmilch, Molkepulver, Trockenei, Zucker oder Süßstoff, eingesetzt werden. Ein geeigneter Verdicker ist beispielsweise Dextran, wenn ein sehr niedriger Nährwert gewünscht wird.

Die stark aufgeschäumten Produkte fallen nach kurzer Zeit wieder zusammen, es sei denn, man setzt ihnen als Schaumstabilisator ein hydrophiles Pflanzengummi (vegetable gum) in Mengen von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf wäßrige Phase, zu. Geeignet ist hier insbesondere Gummi arabicum (Akaziengummi, Acacia gum), Xanthangummi, Guar gummi, Carrageen. Es ist allerdings zu beachten, daß Pflanzengummi das Aufschäumen zumindest behindert. Es kann daher bei der Herstellung von voll expandierten Schäumen (z. B. für Toppings) erst eingemischt werden, wenn sich der Schaum gebildet hat. Die Mischung ist dann geschmeidig und so gut wie ohne Geschmack.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir heraus, daß bei gefrorenen Desserts, z. B. Speiseeis, der Verdicker 45 Gew.-% und der Anteil der genannten nichtwäßrigen Zutaten insgesamt 55 Gew.-% der Gesamtmischung nicht übersteigen sollte. Dazu kommen dann noch 0,5 bis 1 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht) unseres Polyglycerinesters und das Wasser. Das Mischen und Lufteinschlagen wird so eingestellt, daß eine 0,5- bis 1,1-fache Expansion (ein sogenannter Überlauf von 50 bis 110%) erreicht wird, um eine stabile Emulsion des Desserts zu erhalten, die sich im Mund angenehm anfühlt.

Abgesehen von seiner Eigenschaft als Stabilisator verbessert das Pflanzengummi auch die Textur des Endproduktes. Zum Beispiel verzögert oder verhindert es die unerwünschte Kristallisation von Eis oder Zucker. Bei gefrorenen Desserts ist eine flüssige Schmelze erwünscht. Zuviel Stabilisator verhindert dies und bedingt eine steife puddingartige Schmelze. Dieses Phänomen wird Schmelzwiderstand genannt. Daher wird in diesem Fall die Menge des Stabilisators auf 0,2 bis 0,5 Gew.-% beschränkt.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer entsprechend wässrigen, aufgeschäumten Emulsion, insbesondere eines gefrorenen Desserts, sowie die Verwendung eines Polyglycerinesters wie oben beschrieben als Emulgator oder Schäumungsmittel für Lebensmittelzubereitungen.

#### Patentansprüche

1. Polyglycerinester enthaltend 3 bis 10 miteinander über Ethergruppen verbundene Glycerin-Einheiten und einen oder mehrere gesättigte oder ungesättigte  $C_{12}$  -  $C_{26}$  - Fettsäurereste.
2. Verbindung gemäß Anspruch 1 enthaltend einen oder mehrere  $C_{14}$  -  $C_{20}$  - Fettsäurereste.
3. Verbindung gemäß Anspruch 1 enthaltend 1 oder 2 Fettsäurereste.
4. Verbindung gemäß Anspruch 3, die nicht wasserlöslich, sondern in Wasser gut dispergierbar ist.

5. Verbindung gemäß Anspruch 3, worin der Fettsäurerest ein Palmitat-, Arachinat- oder Stearatrest ist.
6. Hexaglycerindistearat, Dekoglycerindistearat oder Triglycerinmonostearat gemäß Anspruch 5.
7. Wäßrige Emulsion mit reduziertem Nährwert enthaltend als Emulgator einen Polyglycerinester gemäß Anspruch 1.
8. Wäßrige Emulsion gemäß Anspruch 7, enthaltend 0,3 bis 5 Gew.-% Polyglycerinester.
9. Wäßrige Emulsion gemäß Anspruch 7, enthaltend weitere lebensmittelübliche Zusätze.
10. Wäßrige Emulsion gemäß Anspruch 7 in mit Luft aufgeschäumter Form enthaltend als Schaumstabilisator ein hydrophiles Pflanzengummi in Mengen von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase.
11. Verfahren zur Herstellung eines Polyolesters durch Umsetzung eines Polyols mit dem Ester einer linearen gesättigten oder ungesättigten Fettsäure in Gegenwart einer Fettsäure-Seife und eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß  
  
das Polyol mindestens 3 Hydroxylgruppen besitzt,  
  
der Ester der linearen Fettsäure bei Reaktionstemperatur flüssig ist,  
  
die Fettsäure-Seife einen Anteil an Fettsäureresten mit einer Kettenlänge von weniger als 15 C-Atomen enthält und  
  
das Verhältnis Fettsäure-Seife/Polyol zwischen 0,1:1 und 2,5:1 gehalten wird und  
  
das Verhältnis Ester/Polyol zwischen 10:1 und 20:1 liegt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, worin die Ester der Fettsäure Methylester oder Ester mit einem anderen bis ca. 100° C siedenden Alkohol sind.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, worin der Druck so eingestellt wird, daß der bei der Reaktion freiwerdende Alkohol abdestilliert werden kann.
14. Verfahren gemäß Anspruch 11, worin die Fettsäure-Seife mindestens 6 C-Atome enthält.
15. Verfahren gemäß Anspruch 11, worin das Polyol ein Polyglycerin enthaltend 3-10 Glycerin-Einheiten und der Ester ein Ester einer C<sub>12</sub> - C<sub>26</sub> - Fettsäure ist.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14, worin in der Seife der Anteil an kurzkettigen Fettsäureresten mit weniger als 15 C-Atomen mindestens 8 Gew.-% beträgt.
17. Verfahren zur Aufbereitung eines Polyglycerinesters gemäß Anspruch 1 in feinteilige Form, dadurch gekennzeichnet, daß man den geschmolzenen Ester über eine Düse in Luft von einer Temperatur unterhalb von 30C einsprüht.

18. Verfahren zur Herstellung einer aufgeschäumten wäßrigen Emulsion mit reduziertem Nährwert, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyglycerinester gemäß Anspruch 1 mit einer geeigneten Menge warmen Wassers und anderen lebensmittelüblichen Zusätzen versetzt und das entstandene Gemisch dann mit einem mechanischen Mischer in Gegenwart von Luft geschlagen wird, bis der gebildete Schaum nicht weiter zunimmt.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18 zur Herstellung gefrorener Desserts, worin der Polyglycerinester in einer Menge von 0,5 bis 1 Gew.-%, 0,2 bis 0,5 Gew.-% Stabilisator, nicht wässrige lebensmittelübliche Zusätze in einer Menge von maximal 55 Gew.-%, wobei der Verdicker maximal 45 Gew.-% ausmacht, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, sowie Wasser eingesetzt werden, und das Schlagen so eingestellt wird, daß eine 0,5- bis 1,1-fache Expansion erreicht wird.
20. Verwendung eines Polyglycineresters gemäß Anspruch 1 als Emulgator oder Schäumungsmittel für Lebensmittelzubereitungen.
21. Verwendung gemäß Anspruch 20, wobei es sich um eine nährwertreduzierte Zubereitung handelt.
22. Verwendung gemäß Anspruch 21 für gefrorene Desserts, insbesondere Speiseeis.

#### Kommentar

Zu Anspruch 11 (Herstellungsverfahren):

Die Angaben auf Seite 6, 3. Absatz, des Mandantenschreibens bezüglich "Fettsäuren" wurden so interpretiert, daß sie sich auf die Fettsäureester beziehen, da eine Fettsäure als solche in dem Verfahren nicht eingesetzt wird.

Da sich das Herstellungsverfahren auf einen breiteren Genus bezieht, könnte eine Beanstandung wegen Uneinheitlichkeit aufgebracht werden.