

Aus dem Institut für Chemie und Technologie der Milch der Bundesforschungsanstalt für
Ernährung und Lebensmittel, Standort Kiel

Untersuchungen zur Charakterisierung der Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Dipl. oec. troph. Katja Borchering

aus Minden

Kiel, 2004

Dekan:	Prof. Dr. S. Wolfram
Erster Berichterstatter:	Priv.-Doz. Dr. P. Chr. Lorenzen
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Schwarz
Tag der mündlichen Prüfung:	04.11.2004

Gedruckt mit der Genehmigung der Agrar- und Ernährungswissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Untersuchungen zur Charakterisierung der Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretischer Teil	3
2.1	Milch als polydisperses System	3
2.1.1	Zusammensetzung und Eigenschaften	3
2.1.2	Einfluss der Milchbearbeitung auf technofunktionelle Eigenschaften	10
2.1.2.1	Homogenisierung	10
2.1.2.2	Erhitzung	11
2.1.2.3	Lagerung	14
2.2	Säume	16
2.2.1	Allgemeines zur Makro- und Mikrostruktur von Säumen	16
2.2.2	Lebensmittelsäume	21
2.2.3	Saumbildungseigenschaften von Milchproteinen und Magermilch	24
2.2.4	Einfluss der Zusammensetzung und Milieubedingungen auf die Saumbildungseigenschaften von Milchinhaltsstoffen	28
2.2.4.1	Proteinkonzentration	28
2.2.4.2	Fett	28
2.2.4.3	Mineralsalze	29
2.2.4.4	Lactose	29
2.2.4.5	pH-Wert	30
2.2.4.6	Temperatur	31
2.2.4.7	Hydrophobizität	31
3.	Material und Methoden	32
3.1	Rohstoff Milch	32
3.2.	Herstellung der Milchproben	32
3.2.1	Pasteurisierung	32
3.2.2	Hoherhitzung	32
3.2.3	Ultrahoherhitzung	
3.2.4	Mikrofiltration der Magermilch und nachfolgende Ultrafiltration des Permeats	33
3.2.5	Ultrafiltration der Magermilch	33

3.3	Untersuchung der Milchproben	34
3.3.1	Bestimmung der Zusammensetzung von Milch mit Hilfe der Infrarottechnik	34
3.3.2	Standardverfahren zur chemischen und physikalischen Analyse von Milch	34
3.3.3	Dichte von Milch	34
3.3.4	Partikelgrößenverteilung	35
3.3.5	Viskosität	35
3.3.6	Oberflächenspannung	36
3.3.7	Charakterisierung der Molmassen mittels Größenausschlusschromatographie (FPLC)	37
3.3.8	Orientierende Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenhydrophobizität	38
3.4	Charakterisierung der Makrostruktur von Milchsäumen	39
3.4.1	Drainage	39
3.4.2	Schaumdichte	39
3.4.3	Bildanalyse der Schaumstruktur	40
3.4.4	Neuronale Netze (Artificial Neuronal Networks ANN)	42
3.5	Charakterisierung der Mikrostruktur von Milchsäumen	43
3.5.1	Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-Page)	43
3.5.2	Messungen von rheologischen Grenzflächeneigenschaften in Milch	43
3.5.3	Lichtmikroskopische Untersuchungen	45
3.5.4	Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen	45
3.5.5	Präparation der Säume für elektronenmikroskopische Untersuchungen	45
3.5.5.1	Einfrieren der Säume	46
3.5.5.2	Herstellung des Präparatabdrucks (Gefrierbruchtechnik)	46
3.5.5.3	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	47
3.6	Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse	48
4.	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Vorversuche	49
4.2	Entwicklung einer Methodik zum reproduzierbaren Aufschäumen von Milch	50
4.2.1	Präzision der Aufschäummethode	51
4.3	Charakterisierung der Makrostruktur von Milchsäumen	55
4.3.1	Einfluss der Aufschäumtemperatur auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch	55
4.3.2	Einfluss der Erhitzung auf die Schaumbildungseigenschaften von Magermilch	66
4.3.3	Einfluss des Proteingehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften von pasteurisierter Magermilch	74

4.3.4	Einfluss des Casein-Molkenprotein-Verhältnisses auf die Schaumbildungseigenschaften von pasteurisierter Milch	81
4.3.5	Einfluss des Fettgehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter und ultrahocherhitzter Milch	88
4.3.6	Einfluss des Lactosegehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch	103
4.3.7	Einfluss des Mineralstoffgehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch	112
4.3.8	Einfluss der Homogenisierung auf die Schaumbildungseigenschaften von Rohmilch und Vollmilch	120
4.3.9	Einfluss des pH-Wertes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch	129
4.3.10	Einfluss der Lagerungsdauer auf die Schaumbildungseigenschaften ultrahocherhitzter Magermilch und fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 %)	139
4.3.11	Bewertung der Einflussfaktoren auf die Stabilität von Milchsäumen mit Hilfe neuronaler Netzwerkanalysen	150
4.4	Charakterisierung der Mikrostruktur von Milchsäumen	153
4.4.1	Proteingehalt und Proteinzusammensetzung von Milchsäumen	153
4.4.2	Partikelgrößen der innerlamellaren Flüssigkeit von Milchsäumen	158
4.4.3	Mikrostruktur von Säumen aus Magermilch	163
4.4.4	Mikrostruktur von Säumen aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch	169
4.4.5	Grenzflächenelastizität und –viskosität von Milch	174
4.4.6	Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenhydrophobizität	178
5.	Abschließende Diskussion	180
6.	Zusammenfassung	188
7.	Summary	192
	Literaturverzeichnis	195
Anhang		
A.1	Berechnungen	1
A.2	Zusätzliche Abbildungen	2
A.3	Zusätzliche Tabellen	5
A.4	Abbildungsverzeichnis	12
A.5	Tabellenverzeichnis	19

Verwendete Abkürzungen

Milchproben

MM	Magermilch
RM	Rohmilch
VM	Vollmilch
TM	Trockenmasse

Erhitzungsverfahren

PAST	Pasteurisierung
HE	Hoherhitzung
UHT	Ultrahoherhitzung

Versuchsreihe

V1	Versuchsreihe 1
V2	Versuchsreihe 2

Milchproteine

α -La	α -Lactalbumin
β -Lg	β -Lactoglobulin
BSA	Bovines Serumalbumin
MP	Molkenprotein

1. Einleitung und Problemstellung

Schäume sind in der Lebensmitteltechnologie von großer Bedeutung. Sie lassen sich unterschiedlich differenzieren, beispielsweise nach Protein- (z.B. Baiser, Quarkdessert) und Fettschäumen (z.B. Schlagsahne, Toppings) sowie nach nativen (z.B. Mousse-Produkte) oder durch Erhitzung konservierten Schäumen (z.B. Biskuit, Schaumküsse). Sie finden sich in Schokolade- und Riegelprodukten, sowie in Eiscreme und Dessert-Erzeugnissen. Sie sind, wenn auch zeitlich begrenzt, charakteristisch für eine Reihe von Getränken wie Bier, Sekt und Softdrinks.

Ein Schaum wird definiert als die Feindispersion eines Gases in einer Flüssigkeit. Die Schaumbildungseigenschaften der Proteine werden durch ihre Diffusionsgeschwindigkeit und Adsorption an die Grenzfläche, die Entfaltung ihrer Tertiärstruktur, sowie ihre Aggregation an der Grenzfläche bestimmt. Zur Beschreibung der Schaumbildungseigenschaften von Proteinen ist sowohl die Schaumbildungskapazität als auch die Schaumstabilität von Bedeutung. Die Fähigkeit von Proteinen, Schäume zu bilden, gehört zu ihren technologisch-funktionellen Eigenschaften, die ihr Verhalten im Lebensmittelsystem während der Verarbeitung, der Lagerung und des Verbrauchs bestimmen. Die technofunktionellen Eigenschaften sind abhängig von proteinogenen Faktoren wie Molmasse, Aminosäurezusammensetzung und -sequenz, Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur, Oberflächenladung und effektive Hydrophobizität, von produktionstechnischen Faktoren wie Rohstoffauswahl, Vorbehandlung, Herstellungsverfahren sowie von milieubezogenen Faktoren wie beispielsweise Ionenart und -konzentration, Denaturierungsgrad und pH-Wert [Lorenzen, 2000].

Wissenschaftliches Interesse fanden die Schaumbildungseigenschaften von Milch bereits Anfang des 20. Jahrhunderts. Das Ziel der damaligen Untersuchungen war allerdings nicht die Charakterisierung der Schaumbildungseigenschaften sondern ihre Verminderung während der Entrahmung von Rohmilch [Siedel & Hesse, 1900, Rahn, 1922]. Diese Problematik ist auch heute noch von Bedeutung.

Von wissenschaftlichen Interesse ist heute aber insbesondere *die Charakterisierung der Schaumbildungseigenschaften von Milch* in Abhängigkeit beeinflussender Parameter. Diese Studien sind von prinzipieller lebensmitteltechnologischer Bedeutung sowohl im Hinblick auf die Entwicklung moderner Produkte aus Kaffee und Milch, beispielsweise Cappuccino und Latte macchiato [Hoffmann et al., 2002], aber auch im Hinblick auf die Schaumbildungseigenschaften der Proteine aus Milcherzeugnissen als Zutat in den verschiedensten Lebensmittelsystemen.

In der Literatur werden überwiegend Untersuchungen zu den Schaumbildungseigenschaften isolierter Milchproteinfraktionen beschrieben. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Schaumbildungseigenschaften des außerordentlich komplexen Systems der Milch, wie es bei der Be- und Verarbeitung von Milch- und Milcherzeugnissen gegeben ist, ist damit nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit ein ganzheitlicher Ansatz zur Charakterisierung der Schaumbildungseigenschaften von Milch gewählt, wobei folgende Aspekte zu berücksichtigen waren:

1. Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von Milchsäumen
2. Einfluss variierender Produkt- und Prozessparameter auf die Makrostruktur von Milchsäumen
3. Charakterisierung der Mikrostruktur von Milchsäumen.

2. Theoretischer Teil

2.1 Milch als polydisperses System

2.1.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Milch ist nach § 2, Satz 1 der Milchverordnung, „...das durch ein- oder mehrmaliges tägliches Melken gewonnene unveränderte Eutersekret von zur Milchgewinnung gehaltenen Kühen“. Als Milch wird im allgemeinen und gesetzlichen Sprachgebrauch somit Kuhmilch verstanden. In den folgenden Abschnitten wird ein Überblick der Struktur, sowie der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Milchinhaltsstoffen gegeben. Hierbei werden im Besonderen strukturelle Eigenschaften, die Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften haben können, berücksichtigt.

Milch ist ein polydisperses System. Dies bedeutet, dass die Milchinhaltsstoffe sowohl grobdispers, als auch kolloidal- und molekular-dispers in der Milch vorliegen. Eine Übersicht der Milchinhaltsstoffe und deren durchschnittlichen Gehalte ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: Die Zusammensetzung von Milch [Schlimme & Buchheim, 1995]

Bestandteil	Durchschnittlicher Gehalt in Milch (Gew. %)	Schwankungsbreite (Gew. %)
Wasser	87,4	87,0 – 89,0
Fett	3,8	2,0 – 7,0
Protein	3,3	2,5 – 6,0
Lactose	4,7	3,5 – 5,5
Asche (Mineralstoffe)	0,7	0,5 – 0,8
Minorbestandteile	0,1	-

Die Hauptfettkomponente des Milchfettes sind Triglyceride (97 – 98 %). Weitere Bestandteile der Fettfraktion sind Phospholipide, Cholesterol, freie Fettsäuren und Diglyceride. Die Fettsäuren variieren in ihrer Kettenlänge (2 bis 20 C-Atome) und ihren Doppelbindungen (0 bis 4 Doppelbindungen). Die Schmelzpunkte der im Milchfett enthaltenen Triglyceride liegen im Bereich zwischen – 40 °C und + 72 °C. Da jedoch kristalline Fette in flüssigen Fetten löslich sind, überlagern sich die Schmelz- und Lösungsvorgänge. Der Klarschmelzpunkt, d.h. die Temperatur bei dem Milchfett zu 100 % als Öl vorliegt, variiert zwischen 34,5 bis 37 °C. [Schlimme & Buchheim, 1995].

Im frisch gemolkenen Zustand (Rohmilch) liegt Milchfett in Form von Fettkugeln vor, die von einer nativen Membran umgeben (5 - 10 nm) sind. In 1 ml Milch sind etwa $5 - 10 \cdot 10^9$ Fettkügelchen mit Durchmessern von 0,1 bis maximal 10 µm vorhanden. Die native

Fettkugelmembran setzt sich aus Proteinen, Glycoproteinen, Phospholipiden, Cerebrosiden, Cholesterol, Neutralfetten, Enzymen und anderen minoren Bestandteilen zusammen [King, 1956, Mulder & Walstra, 1974, McPherson & Kitchen, 1983, Walstra et al., 1984, Schlimme & Buchheim, 1995, Mather, 2000]. Die native Membran hat die Eigenschaft eines Emulgators und ermöglicht die disperse Verteilung des Milchfettes in der wässrigen Phase. Die Zusammensetzung und Struktur der Fettkugelmembran ist sehr komplex und noch nicht vollständig geklärt [Buchheim & Dejemek, 1997]. Abbildung 2.1 stellt modellhaft den prinzipiellen Aufbau der Fettkugelmembran dar.

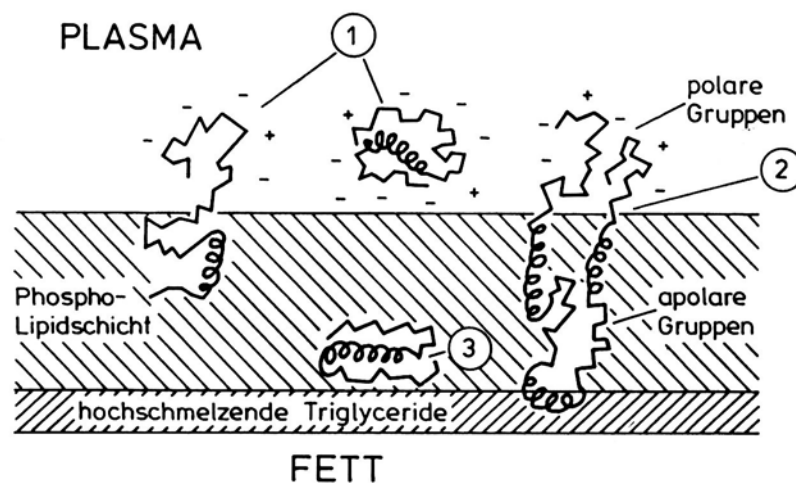


Abb. 2.1: Modell der nativen Fettkugelmembran [nach Singer & Nicholson, 1972 sowie McPherson & Kitchen, 1983, zit. n. Hinrichs, 1994].

1: hydrophile Proteine und Enzyme, 2: Glycoproteine, 3: stark hydrophobe Proteine

Das in Abbildung 2.1 dargestellte Modell zeigt, dass sich hydrophile Proteine und Enzyme oder deren polare Gruppen an der Außenseite der Fettkugelmembran befinden. Die negative Nettoladung der zum Milchserum (Plasma) gerichteten Fettkugelmembran bewirkt teilweise eine Stabilisierung der Fettkugeln durch elektrostatische Abstoßung. Der mittlere Teil der nativen Fettkugelmembran besteht aus einer Phospholipidschicht, in der Enzyme und hydrophobe Proteine ein- und angelagert sind. Die Phospholipidschicht grenzt an die hochschmelzende Triglyceridschicht. Triglyceride werden nicht als originäre Bestandteile der Milchfettkugelmembran angesehen. Sie gelangen, aufgrund einer Mischkristallisation mit den Fettsäureestern der Phospholipide bei der Isolierung (Trennung) des Membranmaterials von der Fettphase, als Kontaminanten in die Membranfraktion [Walstra et al., 1984, Schlimme & Buchheim, 1995]. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Buchheim & Dejemek [1997] bestätigen die komplexe Struktur der Fettkugelmembran. Zudem beobachteten die Autoren auf der Innenseite der Membran eine parakristalline Struktur mit hexagonaler Symmetrie. Sie vermuten, dass zwei Hauptproteinkomponenten der nativen Fettkugelmembran – das Enzym

Xanthinoxidase (155 kD) und das hydrophobe Glycoprotein Butyrophilin (67 kD) – hauptsächlich in die besondere proteinhaltige Struktur integriert sind.

Die Zusammensetzung der Fettkugelmembran ist von Tierart, Umwelt und Verarbeitung abhängig [Lee & Sherbon, 2002]. In den Kapiteln 2.1.2.1 und 2.1.2.2 sind technologische Einflussfaktoren auf die Zusammensetzung der Fettkugelmembran zusammengefasst.

Milch enthält durchschnittlich 3,3 % Protein (s. Tab. 2.1). Die Proteine der Milch können in zwei Gruppen - Casein und Molkenprotein - unterteilt werden.

Caseine sind Phosphoproteine, die bei einem pH-Wert von 4,6 (20 °C) präzipitieren, während Molkenproteine unter diesen Bedingungen in Lösung bleiben. Das Mengenverhältnis dieser zwei Eiweißgruppen liegt im Mittel bei 82:18. Beide Proteinfractionen stellen heterogene Gruppen dar [Dalgleish, 1982, Wong et al., 1996, Damodaran & Paraf, 1997, Fox & McSweeney, 2003]. In Tabelle 2.2 sind die Molmassen der Milchproteine zusammengefasst.

Tab. 2.2: Molmassen der Milchproteine

Milchprotein	Molmasse (kDa)	Milchprotein	Molmasse (kDa)
α_{S1} - Casein	23,6	Butyrophilin	67,0
α_{S2} - Casein	25,3	Transferrin	76,0
β -Casein	24,0	Lactoferrin	82,0
κ -Casein	19,0	Immunglobulin IgG ₂	152,0
β -Lactoglobulin	18,3	Xanthinoxidase (XO)	155,0
α -Lactalbumin	14,2	Immunglobulin IgG ₁	162,0
Serumalbumin	66,3		

Die Proteine der Caseinfraction lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Primärstruktur in α_{S1} -Casein (38 %), α_{S2} -Casein (10 %), β -Casein (36 %) und κ -Casein (13 %) unterteilen. Zudem zählen γ -Caseine, die durch das Milchenzym Plasmin aus β -Casein freigesetzt werden, zu der heterogenen Gruppe der Caseine in Milch.

Caseine sind flexible Moleküle. Die Unfähigkeit von Caseinen, stabile Strukturen zu bilden, ist durch den hohen Gehalt an Prolin begründet. Ein besonders hoher Gehalt ist in β -Casein (35 von 209 Aminosäuren) vorhanden. Die hohe Flexibilität von Caseinen ist zudem dadurch verursacht, dass aufgrund des geringen Gehaltes bzw. des Fehlens von Cystein und Cystin keine inter- und intramolekularen Disulfidbrücken gebildet werden können. Caseine werden im allgemeinen als sehr hydrophobe Proteine angesehen. Mit Ausnahme von β -Casein sind allerdings bei Caseinen nicht außergewöhnlich hohe Anteile von hydrophoben Aminosäuren vorhanden. Die hohe Oberflächenhydrophobizität und Grenzflächenaktivität von Caseinen resultiert aus der geringen Stabilität ihrer Sekundär- und Tertiärstruktur und der hierdurch bedingten Freilegung von hydrophoben Resten. 95 % der Caseine liegen in Milch als Caseinmicellen in kolloidal-disperser Form vor. Der Durchmesser der Micellen liegt im Bereich

zwischen 20 bis 500 nm (durchschnittlich 150 nm) und ihre Molmasse variiert zwischen 10^6 bis $3 \cdot 10^9$ Dalton. In der Literatur sind mehrere Modelle zum Aufbau der Caseinmicellen beschrieben. Sehr häufig wird die Auffassung vertreten, dass sich Caseinmicellen aus Submicellen zusammensetzen (s. Abb. 2.2) [Fox, 2003]. Unterstützt wird diese Annahme durch elektronenmikroskopische Aufnahmen [Schmidt et al., 1973].

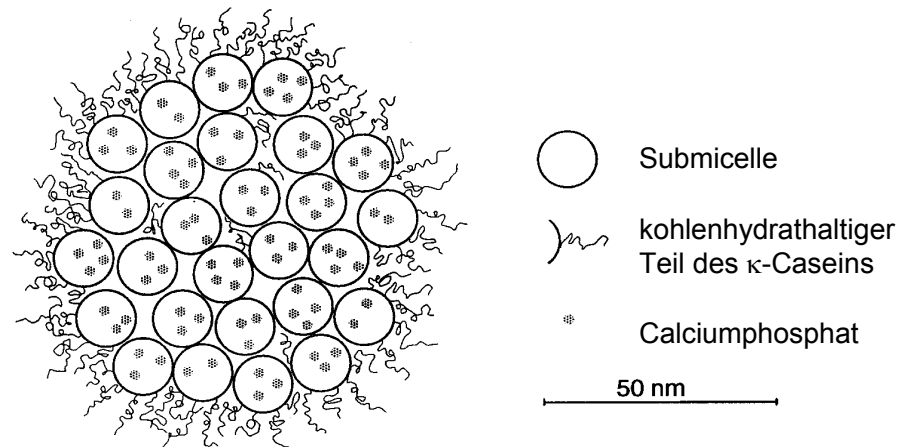


Abb. 2.2: Submicellen-Modell einer Caseinmicelle [Walstra, 1999]

Der Durchmesser von Caseinsubmicellen liegt im Bereich zwischen 10 bis 15 nm. Die Zusammensetzung der Submicellen variiert. Im großen und ganzen können Submicellen in zwei Gruppen unterteilt werden. Die einen besitzen hauptsächlich α_S - und β -Casein, die anderen α_S - und κ -Casein. Durch Calciumphosphatbindungen, über Phosphoserinreste der Caseine, können die Submicellen miteinander verbunden sein. Hierdurch aggregieren die Submicellen und bilden Micellen [Walstra, 1999]. Es konnte nachgewiesen werden, dass vorwiegend κ -Casein an der Oberfläche der Caseinmicelle lokalisiert ist, während α - und β -Casein in der Gesamtmicelle vorhanden sind. κ -Casein ist ein Glycoprotein. Die hydrophilen Bereiche des κ -Caseins ragen aus der Caseinmicelle heraus. Die hierdurch entstandene Schicht verhindert durch sterische und elektrostatische Abstoßung eine weitere Aggregation der Submicellen und ein Ausflocken der Proteine [Schmidt & Both, 1982, Jennes & Walstra, 1984, Walstra, 1990, Walstra, 1999]. Insgesamt weisen Caseinmicellen eine lockere, poröse Innenstruktur auf. Es wird angenommen, dass die Porenweite bei einigen Nanometern liegt, so dass kleinere Moleküle in die Micelle diffundieren können [Jennes & Walstra, 1984].

Viele Untersuchungen zeigen, dass Caseinmicellen keine festgelegte Struktur haben. Veränderungen von Temperatur, pH, Ionenstärke und Wasseraktivität führen zu veränderten Größenverteilungen und Anteilen von freien Submicellen. Ein vereinfachtes Schema des dynamischen Gleichgewichts zwischen Caseinmicellen und dem sie umgebenden Milchserum ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

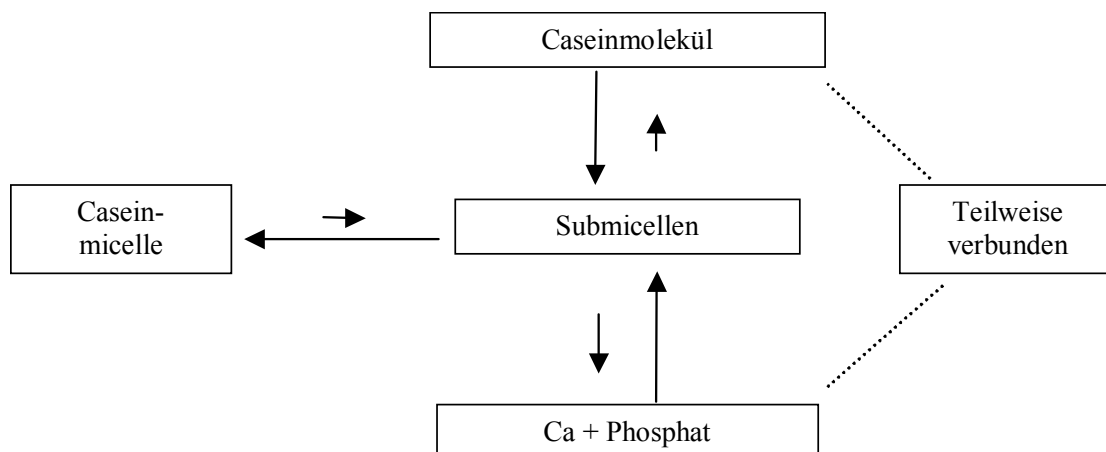


Abb. 2.3: Vereinfachtes Schema der wichtigsten dynamischen Gleichgewichte zwischen Caseinmicellen und Milchserum [Walstra et al., 1999]

Die Struktur und Stabilität von Caseinmicellen ändert sich beispielsweise durch Verschiebung des im Serum gelösten und dem kolloidalen Calciumphosphat. Wird bei unverändertem pH-Wert Calcium komplexiert oder Calcium durch Dialyse entfernt, zerfallen die Micellen in kleinere Micellen, im Extremfall bis in einzelne Submicellen [Schlimme & Buchheim, 1995]. Bei Kaltlagerung von Rohmilch wird insbesondere β -Casein beeinflusst. Durch Abnahme der hydrophoben Wechselwirkungen diffundiert es aus der Micelle in das Milchserum, ohne dass es jedoch zu einer stärkeren Destabilisierung der Micelle kommt. Dieser Vorgang ist bei milder Erwärmung teilweise reversibel. Der Einfluss der Erhitzung auf die Struktur von Caseinmicellen ist in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben.

Neben den Caseinen zählen die Molkenproteine zu den majoren Proteinen der Milch. Sie bleiben nach der sauren Ausfällung der Caseine (pH 4,6) in Lösung. Zu der Fraktion der Molkenproteine gehören β -Lactoglobulin (56 %), α -Lactalbumin (21 %), Serumalbumin (7 %), Immunglobuline (14 %) und Lactoferrin (2 %). Sie sind molekular-dispers in Milch verteilt. Im Vergleich zu Caseinen sind Molkenproteine kompakter strukturiert (globulär). Die Molmassen von β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin sind geringer als von Caseinmolekülen (s. Tab. 2.2).

β -Lactoglobulin ist sehr stark hydrophob. Es enthält 2 intramolekulare Disulfidbrücken und eine freie SH-Gruppe, die sehr reaktiv ist. Bei Raumtemperatur (20 °C) und einem pH-Wert von 7 besteht ein Gleichgewicht zwischen der dimeren und der monomeren Form [Swaigood, 1982, Hambling et al., 1992, Jelen & Rattray, 1995, Sawyer, 2003]. Die Löslichkeit von β -Lactoglobulin ist abhängig vom pH-Wert und der Ionenstärke. β -Lactoglobulin zeigt eine ähnliche Grenzflächenaktivität wie β -Casein. Aufgrund der globulären Struktur ist die Auffaltung an einer Grenzfläche jedoch langsamer [Dickinson, 1997].

Die zweitgrößte Fraktion der Molkenproteine stellt das α -Lactalbumin dar. Es ist ein kleines kompaktes Molekül (14 kDa) bestehend aus 123 Aminosäuren, welches Cysteine enthält, die 4 Disulfidbrücken bilden. Das Molekül enthält Calcium. Im sauren Milieu unterhalb eines pH-Wertes von 4 tritt Calcium aus dem Protein unter gleichzeitiger Konformationsänderung aus [Brew, 2003].

Im Gegensatz zu Caseinen, β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin wird Serumalbumin (BSA) nicht in der Milchdrüse gebildet, sondern tritt vom Blut in die Milch über. In Milch liegt der Anteil von BSA am Gesamtprotein bei 0,7-1,3 % und die Molmasse beträgt 66 kDa. Das Molekül enthält ein Cystein mit freier SH-Gruppe und 17 Disulfidbrücken, welche die globuläre Struktur dieses Molkenproteins stabilisieren. Es wird als hoch strukturiertes und gleichzeitig flexibles Molekül klassifiziert [Mulhvil & Fox, 1989].

Mit einem Gehalt von 4,7 % ist Lactose das hauptsächliche Kohlenhydrat der Kuhmilch und hat als Einzelkomponente den höchsten Anteil an der Trockenmasse der Milch. Als minore Kohlenhydrate können Glucose und Galactose, sowie eine Reihe von Oligosacchariden und Zuckerderivaten in der Milch nachgewiesen werden. Zusätzlich liegen Kohlenhydrate mit Proteinen konjugiert (Glycoproteinen) – beispielsweise im κ -Casein – vor. Die Lactose ist ein Disaccharid mit einer β -O-glykosidischen Verknüpfung der Monosaccharide Glucose und Galactose. Das C1-Atom der Galactose ist mit dem C4-Atom der Glucose verbunden. Da die Acetalhydroxylgruppe am C1-Atom der Glucose durch Ringöffnung in eine Aldehydgruppe überführt werden kann, wirkt Lactose reduzierend. Die Lactose kann in zwei verschiedenen Konfigurationen - der α und der β -Form - auftreten. Diese sind durch die räumliche Anordnung der Hydroxylgruppe am C1-Atom der Glucose bestimmt. In einer wässrigen α - bzw. β -Lactoselösung stellt sich unabhängig von der anomeren Form der Lactose ein Gleichgewicht zwischen beiden Anomeren ein (Mutarotation). Die Gleichgewichtseinstellung ist stark von Temperatur und pH-Wert abhängig. Eine Erhöhung der Temperatur und/oder eine Senkung des pH-Wertes unter 2 oder eine Erhöhung über 7 führt zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung. Die Wasserlöslichkeit der Lactose ist im Vergleich zu anderen Zuckern, wie z.B. Saccharose mit 210 g/100 g Wasser, gering. Wird β -Lactose in Wasser gelöst, so kommt es zu einer hohen Anfangslöslichkeit, die durch Umwandlung von β -Lactose in das α -Anomer geringer wird. Diese „Überlöslichkeit“ wird durch Auskristallisation von α -Lactose-Monohydrat aufgehoben [Schlimme & Buchheim, 1995]. Die Löslichkeit von α -Lactose-Monohydrat in Wasser bei 20 °C beträgt ca. 8,0 % bzw. 50 % von β -Lactose. Wird die Temperatur auf 50 °C angehoben, erhöht sich die Löslichkeit von α -Lactose auf ca. 16 % und von β -Lactose auf ca. 62 % [Walstra et al., 1984]. Neben den Mineralstoffen zählt Lactose zu den osmotisch wirksamen Substanzen der Milch.

Milch enthält anorganische und organische Salze. Der Salzgehalt in der Milch beträgt etwa 0,7 - 1,0 % und umfasst Mineralstoffe, Spurenelemente, sowie den Citratgehalt. Er wird durch den Aschegehalt analytisch angegeben. Kritisch gesehen entspricht die Bezeichnung „Salz“ nicht den Mineralstoffen, da bei der Veraschung von Milch organische Säuren wie Citrat und Acetat verloren gehen und organisches Phosphat und Sulfat während der Veraschung in anorganische Salze übergehen [Walstra et al., 1999]. In Tabelle 2.3 ist eine Übersicht der wichtigsten Milchsätze dargestellt.

Tab. 2.3: Übersicht der durchschnittlichen Konzentration von Salzen in Milch [nach Holt, 1997]

Zusammensetzung	Durchschnittliche Konzentration (mol/l)
Kationen	
Natrium	25,5
Kalium	36,8
Calcium	30,1
Magnesium	5,1
Anionen	
Chlorid	30,3
Phosphat	20,9
Citrat	9,8

Zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Salzbestandteilen besteht in der Milch ein Gleichgewicht. Die Salze liegen in unterschiedlichen Löslichkeits- und Bindungsverhältnissen vor und bilden ein dynamisches Gleichgewicht mit grob-dispers (emulgierten Fettkügelchen), kolloid- (Caseinmicellen) bzw. molekular-dispers (u.a. Molkenproteine) gelösten Milchinhaltstoffen [Schlimme & Buchheim, 1995].

Wie im oberen Abschnitt bereits erwähnt wurde, ist ein großer Teil des Calciums und des Phosphates (ca. 7 g/100 g Trockenmasse Casein) als kolloidales Calciumphosphat in den Caseinmicellen vorhanden. Die negativ geladenen Caseinmicellen enthalten zudem Magnesium, Citrat, Natrium, Kalium und geringe Mengen anderer Ionen. Das dynamische Gleichgewicht zwischen Milchsätzen und den anderen Milchinhaltstoffen ist sehr stark von externen Faktoren wie Temperatur oder pH-Wert abhängig.

2.1.2 Einfluss der Milchbearbeitung auf technofunktionelle Eigenschaften

2.1.2.1. Homogenisierung

Durch die Anwendung des Homogenisierungsverfahrens wird der Fettkugeldurchmesser verringert und hierdurch ein Aufrahmen der Fettkugeln verlangsamt. Die native Fettkugelmembran (s. Abb. 2.1) wird ausgedünnt bzw. abgelöst, die Fettoberfläche vergrößert und Milchproteine adsorbiert (sekundäre Grenzschicht) [Dalglish & Sharme, 1993, Boekel & Walstra, 1995, Schlimme & Buchheim, 1995]. Abbildung 2.4 stellt modellhaft den Aufbau der Fettkugelmembran einer homogenisierten Milch dar.

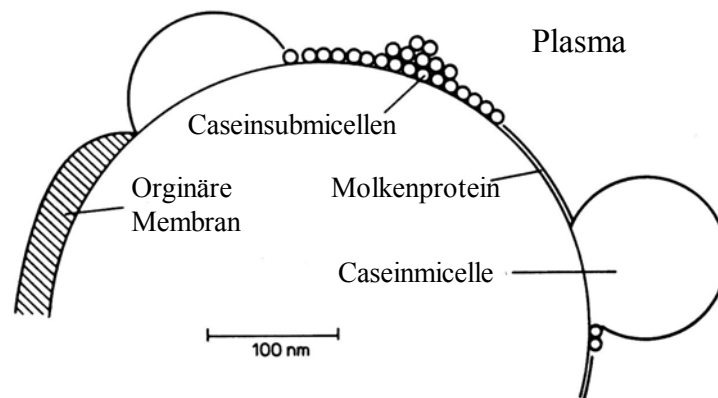


Abb. 2.4: Modellhafte Darstellung der Fettkugelmembran einer homogenisierten Milch [nach Walstra, 1994]

Die neu gebildete Membran setzt sich aus Caseinmicellen, Molkenproteinen und Resten der originären Membran zusammen. Teilweise adsorbieren intakte Caseinmicellen, aber ein Grossteil ist in Micellenfragmente oder Schichten von Submicellen zerteilt. Die neu gebildete Membran besitzt eine lokal unterschiedliche Dicke, da je nach Homogenisierungsgrad mehr oder weniger ursprüngliche Membransubstanz verbleibt beziehungsweise Plasmaproteine angelagert werden (s. Abb. 2.4). Durchschnittlich adsorbieren 10 mg Protein/m² Fettkugeloberfläche [Walstra, 1994, Walstra et al., 1999].

Die Belegung der Oberfläche wird unter anderem von dem Homogenisierungsdruck, der Homogenisierungstemperatur, der Vorerhitzung, der Fettkugelgröße, sowie der Zugabe von Emulgatoren beeinflusst [Cano-Ruiz & Richter, 1997, Walstra et al., 1999]. Ohne Hitzebehandlung (vor, während und nach dem Homogenisieren) sind hauptsächlich Caseinmicellen und keine Molkenproteine in der Fettkugelmembran nachweisbar [Walstra et al., 1984, Dalglish & Sharma, 1993, Lee & Sherbon, 2002]. Kessler [1996] beschreibt, dass bei einer Homogenisierung ohne Erhitzung die Fettkugelmembran zu 90 % aus Casein- und Caseinsubmicellen und

zu ca. 10 % aus der organischen Membran besteht. Bei einer Erhitzung der Milchproben vor oder nach dem Homogenisieren sind dagegen sowohl Caseine als auch Molkenproteine (β -Lactoglobulin, α -Lactalbumin) in der Fettkugelmembran enthalten [Sharma & Dalgleish, 1993, Boekel & Walstra, 1995, Lee & Sherbon, 2002, García-Risco et al., 2002]. Der Mechanismus der Bindung von β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin an die Membran ist sehr komplex, da während der Homogenisierung mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Der genaue Mechanismus der Bindungen ist nicht geklärt. Möglicherweise binden Molkenproteine an κ -Casein, an das restliche Membranmaterial oder adsorbieren direkt an die Fettkugeloberfläche im Austausch mit Caseinen [Dalgleish & Banks, 1991, Dalgleish & Sharma, 1993]. Die Zusammensetzung der Fettkugelmembran kann zudem durch den Homogenisierdruck beeinflusst werden. Cano-Ruiz & Richter [1997] beschreiben, dass mit steigenden Homogenisierdrücken mehr Protein an die Fettkugeln gebunden wird. Bei einer Senkung des volumenbezogenen Durchmessers von 0,45 auf 0,19 μm steigt die Proteinmenge von 6,1 auf 11,9 mg Protein/ m^2 Fettkugeloberfläche an.

2.1.2.2 Erhitzung

Durch die Erhitzung von Milch werden Mikroorganismen abgetötet, Enzyme inaktiviert, sowie Molekülstrukturen globulärer Proteine modifiziert und die Acidität verändert. Die Veränderungen sind abhängig von der Erhitzungstemperatur und dem Temperatur-Zeit-Verlauf des Verfahrens. Bis zu 90 °C laufen chemische Reaktionen mit einer geringen Geschwindigkeit ab. Die Auswirkung der Erhitzung sind größtenteils reversibel. Dagegen laufen sie bei höheren Temperaturen schneller ab und sind meist irreversibel [Fox, 2003]. Die Erhitzung führt zu einer Denaturierung der Proteine. Allgemein versteht man unter Denaturierung die partielle oder vollständige Änderung der Konformation (Sekundär-, Tertiär-, Quartärstruktur) eines Proteins, die ohne Lösung von kovalenten Bindungen (mit Ausnahme von Disulfidbindungen) erfolgt [Belitz & Grosch, 1992]. Hierdurch können technofunktionelle Eigenschaften der Proteine verändert werden.

In Milch denaturieren bei Temperaturen über 70 °C die Molkenproteine. Es werden Wasserstoffbrücken- und hydrophobe Bindungen gelöst, wodurch insbesondere die Tertiärstruktur der Molkenproteine verändert wird und die Freilegung von hydrophoben Resten und Thiolgruppen erfolgt [Dupont, 1965, Timasheff et al., 1967]. Über die Kinetik der Denaturierung von Molkenproteinen existieren aufgrund unterschiedlicher Versuchsbedingungen verschiedene Ergebnisse [Jelen & Rattray, 1995]. Dannenberg [1986] untersuchte in seiner Arbeit die Zusammenhänge der Denaturierung von β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin in Milch. In Abbildung 2.5 sind die Denaturierungsraten von β -Lactoglobulin bei unterschiedlichen Milcherhitzungsverfahren, sowie aus den reaktionskinetischen Daten berechnete Denaturierungsgrade dargestellt. Die Knickpunkte in den Geraden bei 90 °C machen deutlich, dass die Denaturierung von Proteinen in zwei Temperaturbereiche zu unterteilen ist. Man erkennt,

dass die bei niedrigen Temperaturen gewonnenen Ergebnisse aufgrund dieser Diskontinuität keinesfalls in höhere Bereiche extrapoliert werden dürfen oder umgekehrt. Eine Kurzzeiterhitzung bei 73 °C und einer Heißhaltezeit von 20 s würde bei β -Lactoglobulin nach den Berechnungen von Dannenberg [1986] zu einer Denaturierung von 1 %, dagegen bei einer Ultrahocherhitzung (140 °C, Heißhaltezeit 4 s) zu durchschnittlich 60 % denaturiertem β -Lactoglobulin führen. Die Denaturierung von α -Lactalbumin ist bei ultrahocherhitzten Milchproben (140 °C, Heißhaltezeit 4 s) geringer (ca. 20 %, ohne Darstellung).

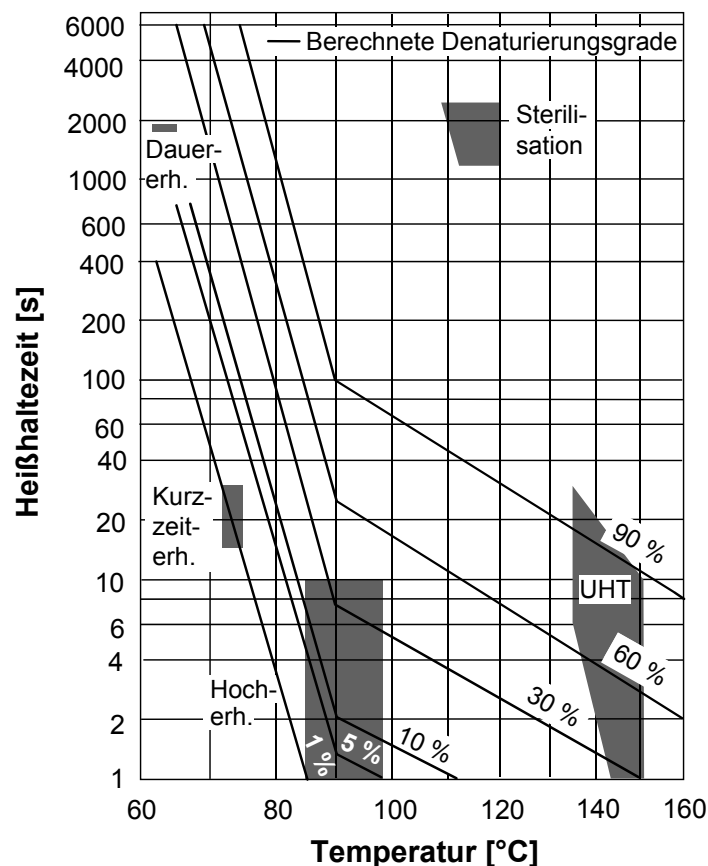


Abb. 2.5: Denaturierungsgrade von β -Lactoglobulin [nach Dannenberg, 1986]

Mit steigendem Wärmeeintrag kommt es in Milch zu einer Zunahme der Reaktionen zwischen β -Lactoglobulin und κ -Casein, das überproportional an der Oberfläche der Caseinmicelle lokalisiert ist. Das Ausmaß der Reaktionen zwischen β -Lactoglobulin und κ -Casein ist von der Dauer und Temperatur der Erhitzung, der Konzentration der Proteine, dem pH-Wert sowie dem Lactose- und Salzgehalt abhängig [Kinsella, 1984, Singh, 1995, Schlimme & Buchheim, 1995]. Corredig & Dalgleish [1996] zeigten, dass bei Temperaturen von 75 bis 90 °C im Wasserbad (Heißhaltezeit 80 Minuten) eine vollständige Reaktion von β -Lactoglobulin mit den Caseinmicellen erfolgt. Oldfield [1999] ermittelte in Magermilch bei

Erhitzungstemperaturen zwischen 75 bis 130 °C (UHT-Anlage) Denaturierungswerte von 55 %. Die oben genannten Autoren beschreiben zudem, dass bei Temperaturen über 85 °C und längeren Heißhaltezeiten auch α -Lactalbumin mit den Caseinfraktionen reagiert. Höchstwahrscheinlich wird ein Komplex zwischen α -Lactalbumin und β -Lactoglobulin gebildet, welcher mit den Caseinmicellen reagiert [Elfagam & Wheelock, 1978, Calvo et al., 1993]. Im Vergleich zu den Caseinmicellen haben Casein-Molkenprotein-Komplexe veränderte Eigenschaften. Beispielsweise wird dies bei der Gelbildung durch Säure- oder Lagerinnung deutlich.

Erhitzungstemperaturen über 90 °C verursachen Umlagerungen von Caseinkomponenten in der Micelle durch Aggregation und Dissoziation [Singh, 1995]. Mohamed & Fox [1987] zeigten mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass bei einer Erhitzung von 140 °C Caseinmicellen „faserartig“ verbunden sind. Bei einer längeren Erhitzung dissoziieren die verbundenen Caseinmicellen und lagern sich kurz vor einer Koagulation in Form von Paaren, Triplets und Quadruplets zusammen. In Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur und der Konzentration der Caseinmicellen nimmt zudem der Anteil von nicht-micellarem Casein zu [Singh, 1995]. Die genaue Zusammensetzung der Proteine, die während der Erhitzung aus der Micelle diffundieren, ist nicht genau geklärt. Untersuchungen von Singh & Latham [1993] zeigten, dass sich die löslichen Proteine bei einem normalen pH-Wert aus Peptiden und nicht-aggregierten Caseinen zusammensetzen, dagegen bestehen sie bei höheren pH-Werten aus Molkenprotein/ κ -Casein-Aggregaten und Monomeren. Zudem kann bei Erhitzungstemperaturen über 100 °C ein Transfer von löslichem Calcium und Phosphat zu kolloidalem Calciumphosphat erfolgen [Singh, 1995].

Die Zusammensetzung der nativen Fettkugelmembran wird ebenfalls durch die Hitzebehandlung von Milch beeinflusst. Die partiell denaturierten Molkenproteine können mit der nativen Fettkugelmembran reagieren [Dalgleish & Banks, 1991, Houlihan et al., 1992, Sharma & Dalgleish, 1993, Kim & Jimenez-Flores, 1995, Corredig & Dalgleish, 1996, Lee & Sherbon, 2002]. Ye et al. [2004] untersuchten die kinetischen und thermodynamischen Parameter der Reaktion von β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin mit der nativen Fettkugelmembran. Ihre Ergebnisse zeigen unterschiedliche Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur, wobei die Autoren diese in einen unteren (β -Lg: 65-85 °C und α -La: 70-80 °C) und oberen (β -Lg: 85-95 °C und α -La: 80-95 °C) Temperaturbereich unterteilen. Die Autoren schlussfolgern aus ihren Ergebnissen, dass die Reaktionsrate im unteren Temperaturbereich durch die Proteindenaturierung determiniert ist, wohingegen im oberen Temperaturbereich Aggregationsprozesse determinierend wirken.

2.1.2.3 Lagerung

Während der Lagerung von erhitzten Milchprodukten kann es zu Proteinveränderungen aufgrund chemisch-physikalischer und mikrobiologischer Reaktionen kommen. Zudem kann sich das Salzgleichgewicht zwischen Caseinmicellen und Serum verschieben. Das Ausmaß der Reaktionen ist von Lagerungstemperatur und Lagerdauer abhängig [Harwalkar 1992, Nieuwenhuijse & van Boekel, 2003].

Während der Lagerung von ultrahoherhitzter Milch können Proteinmoleküle vernetzt werden. Untersuchungen von Andrews [1975] zeigten, dass bei einer Lagerung bei 4 °C pro Monat 0,7 % und bei 30 °C 5,8 % der Proteine durch nicht-enzymatische Quervernetzung aggregieren. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Zin El-Din et al. [1991] angegeben. Lauber et al. [2001] stellten in ihren Untersuchungen fest, dass bei einer Lagerung von ultrahoherhitzter Milch bei 37 °C und 50 °C der Anteil von nicht reduzierbaren Caseinoligomeren mit zunehmender Lagerungszeit ansteigt. Die Gehalte an Lysinalanin und Histidinalanin konnten jedoch nicht die Menge der gebildeten Caseinoligomeren erklären. Bei der Herstellung von Joghurt zeigte sich zudem, dass der Anstieg der Caseinoligomere mit einer Zunahme der Festigkeit von Joghurt korreliert. Die Autoren schlussfolgerten aus ihren Beobachtungen, dass unbekannte vernetzte Oligomere während der Lagerung entstehen, die Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften der Milchproteine haben. Neben der nicht-enzymatischen Quervernetzung kann es während der Lagerung durch milcheigene Enzyme oder Bakterien zu einer Hydrolyse der Milchproteine kommen. Wenn sich Inhaltsstoffe eines Produktes während der Lagerung verändern (z.B. durch partielle Proteolyse oder Aggregation) kann dies zu einer Gelstruktur führen („age gelation“). Harwalkar [1992] definiert „age gelation“ als „Verlust des flüssigen Zustandes des Produktes durch Veränderungen während der Lagerung“. Andere Autoren benutzen die Vokabeln „Koagulation“ oder „Destabilisierung“ um die Instabilität zu beschreiben [Nieuwenhuijse & van Boekel, 2003]. Die Gelierung der Milch während der Lagerung kann unter anderem durch die Proteolyse von κ -Casein zu para- κ -Casein hervorgerufen werden. Beobachtet wird dies häufig bei Milch, die einen hohen Gehalt an psychrotrophen Bakterien vor der Erhitzung besitzt. Die Caseinmicelle wird durch die Proteolyse destabilisiert und die Caseine können sich zu Aggregaten zusammenlagern. Bei einer Kaltlagerung von Milch ist diese Form der Destabilisierung sehr selten.

Wenn keine Proteolyse der Milch stattfindet, ist die Aggregation der Caseinmicellen in Abhängigkeit der Lagerdauer sehr gering. Frühestens nach 5 Monaten Lagerung, meistens nach einem Jahr oder länger, kann Milch gelieren [Samel et al., 1971, Andrews et al., 1977, Auld et al., 1996]. Bei ultrahoherhitzter Milch, die bei Temperaturen über 30 °C gelagert wird, dominiert die Sedimentation proteinartiger Partikel, die nach sehr langer Lagerung zu einer Zusammenlagerung von dicht gepackten Sedimentpartikeln führen kann. Das Aufräumen der Fettkügelchen und Sedimentieren von Proteinpartikeln in länger haltbaren Milchprodukten ist stark von den Partikelgrößen und der Differenz der Dichte zwischen den Partikeln und dem

umgebenden Serum abhängig. Schmidt et al. [1971] stellten fest, dass in aufkonzentrierter Milch nach 6 Monaten Lagerung, sowohl in der oberen, als auch in der unteren Schicht höhere Fett- und Proteingehalte auftreten, als in der mittleren Schicht. Als Erklärung hierfür wird diskutiert, dass die Fettkugeln während der Homogenisierung mit Caseinmicellen beladen werden und kleinere Fettkugeln die höchste Menge von adsorbiertem Protein besitzen [Walstra & Oortwijn, 1982]. Hierdurch ist die Dichte von großen Fettkugeln im Vergleich zu kleineren Fettkugeln geringer. Fettkugeln mit einer geringeren Dichte tendieren zum Aufrahmen, während Fettkugeln mit einer höheren Dichte sedimentieren. Diese Beobachtung wird unter anderem bei der Herstellung von Kaffeesahne berücksichtigt. Um eine Flockungsstabilität von Kaffeesahne zu gewährleisten, sollte der mittlere Fettkugeldurchmesser zwischen 0,5 und 0,6 μm liegen und die Größenverteilung möglichst eng sein.

2.2 Schäume

2.2.1 Allgemeines zur Makro- und Mikrostruktur von Schäumen

Schäume gehören wie Emulsionen zur Gruppe der dispersen Mehrphasensysteme. In Schäumen sind Blasen (disperse Phase) in einer sie umgebenden Flüssigkeit (kontinuierliche Phase) verteilt. Der Volumenanteil des Gases liegt im Bereich zwischen 0,5 bis 0,97 [Walstra, 1989]. Die geometrische Struktur der Schaumblasen ist abhängig vom Gas- und Flüssigkeitsanteil im Schaum, sowie der Verteilung und der Zusammenlagerung von Blasen [Vries, 1957, Bikerman, 1979, Akers, 1976, Dickinson, 1987, 1988, 1999, Wilson, 1989, Exerowa & Kruglyakov, 1998, Grant et al., 1999, Weaire & Hutzler, 1999].

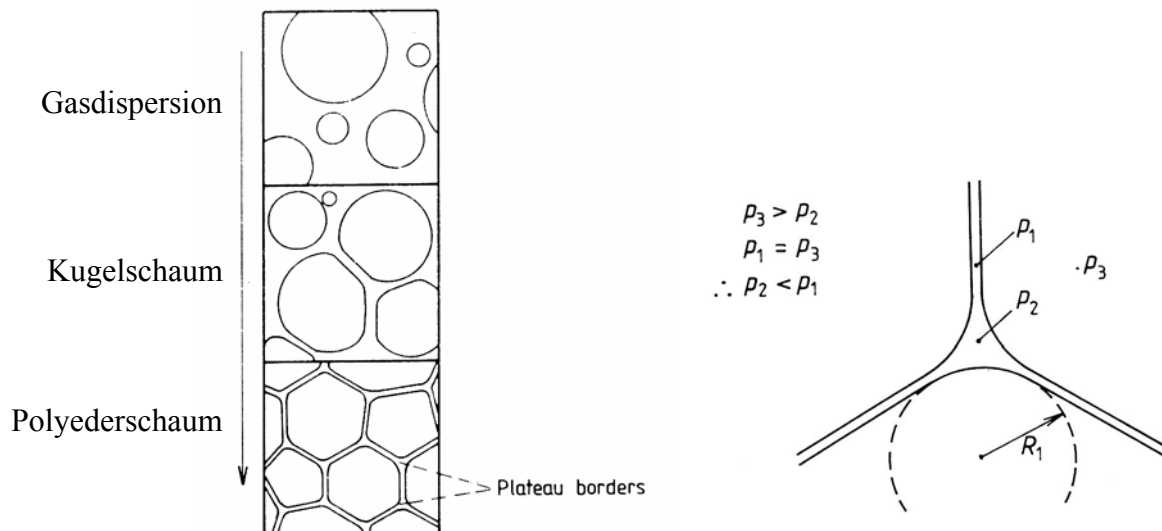


Abb. 2.6: Einfluss des Gasanteils auf die Makrostruktur von Schäumen
 Zunehmender Gasanteil: Gasdispersion < Kugel- < Polyederschaum (links)
 Plateau Border (rechts, P_1 = Innendruck der Lamelle, P_2 = Innendruck im Zwickelraum, P_3 = Druck der Luftblase) [nach Walstra, 1989]

Bei einem geringen Gasanteil entstehen Schäume, in denen kugelförmige Blasen zwischen dicken Lamellen einzeln vorliegen (Gasdispersion, Kugelschaum, s. Abb. 2.6). Oberhalb eines Gasanteiles von 75 % werden Polyederschäume gebildet, deren dünne Lamellen sich in einem Winkel von 120° treffen und einen Zwickelraum bilden, der als „Plateau Border“ bezeichnet wird. Während in einem Kugelschaum die Gasblasen ihre Form beibehalten, liegen die Luftblasen in Polyederschäumen so dicht gepackt, dass sie sich gegenseitig verformen und eine hexagonale „Honigwaben-Struktur“ bilden [Prins, 1988]. Kugel- und Polyederschäume stellen zwei extreme Systeme dar, zwischen denen Abstufungen und Mischformen möglich

sind. Kugelschäume gelten als instabil, während Polyederschäume stabiler sind [Malysa, 1992].

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Schäumen [Exerowa & Kruglyakov, 1997]. Das angewandte Schaumbildungsverfahren hat erheblichen Einfluss auf die Schaumkapazität, sowie auf die Schaumstruktur. Grundsätzlich wird zwischen Kondensations- und Dispersionsverfahren unterschieden. Kondensationsverfahren (Aerosolverfahren) benutzen Druckveränderungen zum Aufschäumen. Dabei werden Flüssigkeiten unter Druck mit komprimiertem Gas gesättigt. Bei Druckabfall wird das gelöste Gas in Form von Blasen freigesetzt. Die Dispergierung von Gasblasen in einer Flüssigkeit erfolgt durch mechanischen Energieeintrag (Rührer, Mixer, Schüttler) oder durch die Injektion von Luft oder anderen Gasen über eine Düse oder Membran. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit wird im Labormaßstab häufig das Aufschäumen durch das Einpressen von Luft durch eine poröse Platte oder Membran (Sintermetall, Glaskeramik) angewandt [Halling, 1981, Damodaran, 1997].

Das Einbringen von Gas in Flüssigkeiten bewirkt aufgrund der ungleichmäßigen Energieverteilung die Diffusion von grenzflächenaktiven Substanzen aus der kontinuierlichen Phase an die neu gebildete Grenzfläche (= Mikrostruktur). Grenzflächenaktive Substanzen bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil und können sich hierdurch an der Grenzfläche Luftblase/Flüssigkeit ausrichten (s. Abb. 2.7).

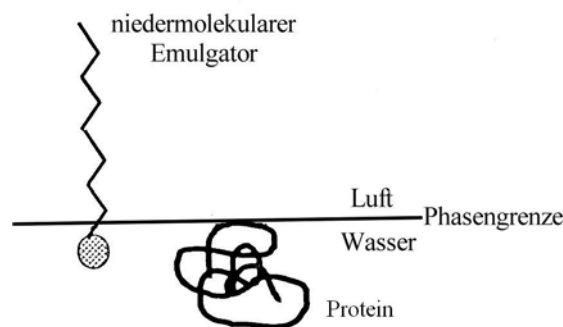


Abb. 2.7: Grenzflächenverhalten von Emulgatoren verschiedener Stoffklassen [Damodaran, 1997]

Zu den grenzflächenaktiven Substanzen, die in Lebensmitteln eingesetzt werden, zählen niedermolekulare Emulgatoren (z.B. Phospholipide und Mono- und Diglyceride), sowie makromolekulare Emulgatoren (Protein).

Die Emulgatoren adsorbieren an die Grenzfläche, richten sich aus und bewirken eine Verringerung der Grenzflächenspannung und damit eine Reduzierung der freien Energie des Systems. Der Betrag der Energieverringerng entspricht dem Entropieverlust des Moleküls. Art und Menge sowie Interaktionen zwischen grenzflächenaktiven Substanzen bestimmen

sowohl die Schaumbildungskapazität, als auch die Schaumstabilität [Exerowa & Kruglyakov, 1997, Hutzler & Weaire, 1999]. Eine geringere Spannung an der Grenzfläche Luft/Serum erleichtert die Verteilung des Gases in der Flüssigkeit. Dies hat Einfluss auf die Blasengröße der Schäume. Zusätzliche Einflussfaktoren auf die Blasengröße sind Oberflächenspannung sowie Dichte und Viskosität der Ausgangslösung. Je nach molekularem Aufbau der grenzflächenaktiven Substanz (niedermolekular, makromolekular) resultieren ein oder mehrere Berührungspunkte an der Grenzfläche (s. Abb. 2.7 und 2.8). Im Gegensatz zu niedermolekularen Emulgatoren, die nur aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen, ist der Aufbau der Proteine komplexer. Hydrophobe und hydrophile Bereiche sind über das gesamte Molekül verteilt. Aus diesem Grund ist nur ein Teil der Peptidsegmente des Proteinmoleküls in Form von Ketten („trains“) direkt an der Grenzfläche wohingegen ein großer Teil in „schleifenförmiger“ Anordnung („loops“, „tails“) in der kontinuierlichen Phase verbleibt [s. Abb. 2.8, Dickinson, 1992, Walstra & de Roos, 1993, Damodaran, 1997]. Eine detaillierte Darstellung der Stabilisierung von Grenzflächen durch Milchproteine ist in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

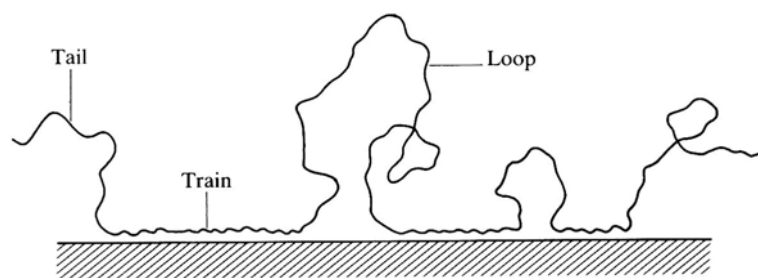


Abb. 2.8: Schematische Darstellung von adsorbierten Proteinen an einer Grenzfläche [Dickinson, 1992]

Thermodynamisch betrachtet sind Schäume instabile Mehrphasensysteme, die keinen echten Gleichgewichtszustand erreichen können, da sie einer ständigen Formationsänderung unterworfen sind. Diese Änderung der Schaumstruktur beruht auf mehreren teilweise gleichzeitig ablaufenden Prozessen [Halling, 1981, Walstra, 1989, Kaindl, 1992, Wilde, 2000].

Die wichtigsten Instabilitätsmechanismen in Schäumen sind die *Disproportionierung* der Luftblasen (Ostwald Reifung), das *Ablaufen von Drainageflüssigkeit*, sowie die *Koaleszenz* und *Deformation* der Luftblasen.

Die *Disproportionierung* oder *Ostwald-Reifung* beschreibt den Vorgang der Volumenzunahme großer Blasen bei gleichzeitiger Verringerung des Volumens kleiner Blasen (s. Abb. 2.9). Ursache hierfür ist, dass der Blaseninnendruck kleiner Blasen höher ist als der Blaseninnendruck großer Blasen (Laplace Druckgefälle). Die Löslichkeit eines Gases ist proportional zu dessen Druck, so dass die Gaslöslichkeit in der Nähe kleiner Blasen höher ist als in der Umgebung der großen Blasen. Dies führt zu einer Diffusion von Gas aus kleineren Blasen in

die Flüssigkeit und von dort in größere Blasen. Die größeren Blasen nehmen an Volumen zu, während die Kleinen schrumpfen. Die Folge der Ostwald-Reifung ist, dass der mittlere Blasendurchmesser der Verteilung zunimmt. Je größer die Blase ist, umso größer ist die Tendenz aufzusteigen. Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen flüssiger Phase und Gasphase kommt es letztendlich zu einer Trennung von Schaumphase und Flüssigkeit [Scheludko, 1966]. Grenzflächenaktive Substanzen wie Proteine können diesen Prozess verlangsamen. Durch eine höhere Grenzflächenbelegung mit Proteinen bei sinkendem Blasendurchmesser nimmt die Gaspermeabilität des Proteinfilms ab.

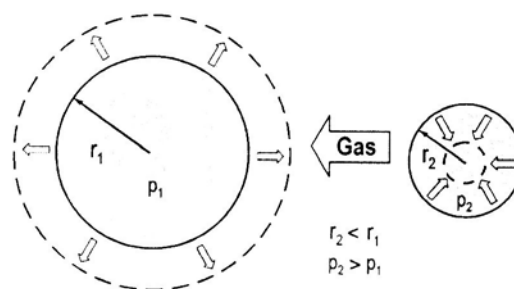


Abb. 2.9: Modellvorstellung der Ostwald-Reifung [nach Bals, 2002]
(p = Druck, r = Radius)

Die Schaumstabilität wird weiterhin durch das Abfließen der kontinuierlichen Phase (Drainage) aus den Schaumlamellen beeinflusst. Die Drainage wird durch die Gravitationskraft verursacht. Sie wirkt auf zwei unterschiedliche Weise auf die Drainage. Eine direkte Wirkung erfolgt auf Flüssigkeitsfilme, die vertikal verlaufen. Der indirekte Einfluss wird durch die gekrümmte Oberfläche der Plateau Border verursacht. Der Druck in den Plateau Bordern ist geringer als in der Lamelle (s. Abb. 2.6). Es entsteht ein Unterdruck, der die Flüssigkeit aus der Lamelle zieht [Prins, 1988]. Durch das Abfließen der Flüssigkeit nimmt die Dicke der Lamelle ab („film thinning“). Dies resultiert in einem Bruch der Lamelle, wenn eine kritische Dicke unterschritten wird. Die Drainage wird unter anderem durch die Dichte und Viskosität der Flüssigkeit sowie durch die Dicke der Lamelle beeinflusst. Eine hohe Viskosität, sowie eine geringe Lamellendicke, führen zu einer verlangsamt Drainage. Zusätzlich nehmen die Kapillarkräfte, welche die kontinuierliche Phase im Schaum zurückhalten, mit dünner werdenden Schaumlamellen zu.

Wenn Grenzflächen in einem Schaum deformiert werden, und sie nicht ausreichend durch grenzflächenaktive Substanzen stabilisiert sind, treten verstärkt *Koleszenzvorgänge* auf. Dies bedeutet, dass Lamellen zerreißen und Luftblasen zu größeren Einheiten zusammenfließen. Abhängig von der Molekülart führen unterschiedliche Mechanismen zu einer Reduzierung der Koaleszenzvorgänge [Wilde & Sarker, 1999].

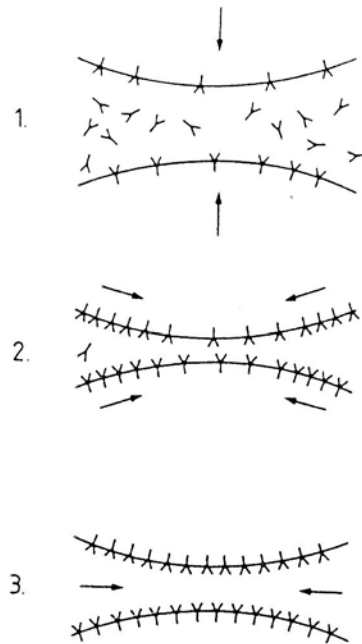


Abb. 2.10: Modellvorstellung des Gibbs-Marangoni-Effektes, Y = Grenzflächenaktive Substanzen [Erklärung zu 1., 2., 3. im Text, nach Walstra & DeRoos, 1993]

Bei der Stabilisierung der Grenzfläche durch Emulgatoren hat eine Dehnung der Phasengrenzfläche zur Folge, dass sie kurzfristig unterschiedlich stark mit Emulgatormolekülen besetzt ist (s. Abb. 2.10, 1. und 2.). An der Stelle, wo weniger Emulgatormoleküle vorhanden sind, steigt die Grenzflächenspannung an und es entsteht ein örtlicher Grenzflächenspannungsgradient. Die grenzflächenaktiven Substanzen spreiten sich so lange in Richtung der Bereiche höherer Grenzflächenspannung, bis sie wieder gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind (*Marangoni-Effekt*, s. Abb. 2.10, 3.). Werden zusätzlich Bereiche hoher Grenzflächenspannung durch freie Emulgatormoleküle aus der kontinuierlichen Phase besetzt, so spricht man vom *Gibbs-Marangoni-Effekt*.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Emulgatoren können hochmolekulare Proteine durch nichtkovalente, intermolekulare Interaktionen sowie kovalente Sulfidbrücken an der Grenzfläche *viskoeleastische* Filme bilden. Viskoelastische Eigenschaften bestimmen die Fähigkeit von Grenzflächenfilmen, in Schäumen mechanische Kräfte auszugleichen, ohne dabei zu reißen. Dies bewirkt in der Summe eine höhere Stabilität von Grenzflächenfilmen [Kinsella & Phillips, 1989, Damodaran, 1997].

Die Quantifizierung der beschriebenen Instabilitätsmechanismen gibt Auskunft über die Schaumstabilität. Allgemein wird die Schaumstabilität als die Fähigkeit definiert, charakterisierende Parameter wie Overrun, Festigkeit, Blasengröße und Dispersität eine gewisse Zeit konstant zu halten [Exerowa & Kruglyakov, 1998]. Die Charakterisierung erfolgt häufig zusammenfassend über die Bestimmung der Drainage.

Aufgrund der Instabilität und des komplexen Aufbaus von Schäumen erweist sich deren Untersuchung als schwierig. Häufig wird als Grundlage das Verhalten von zweidimensionalen monomolekularen Grenzflächenfilmen herangezogen. Rheologische Messungen werden an makroskopischen Grenzflächen durch Scherung oder Dehnung der Grenzfläche vorgenommen. Diese Deformation der Oberfläche spiegelt aber nicht die turbulenten, sich im Ungleichgewicht befindlichen Einflüsse des Aufschäumprozesses wider [Bos, 2001]. Eine Übertragung auf komplexe dreidimensionale Schäume mit polydispenser Blasengrößenverteilung ist daher nicht vollständig möglich. Immer häufiger werden Bildaufnahmen zur Charakterisierung von Schäumen aufgenommen. Sie ermöglichen die Analyse der Struktur der Schäume, sowie die Veränderung der Blasengrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit [Weaire & Hutzler, 1999].

2.2.2 Lebensmittelschäume

Die Dispersion von Gasen in Lebensmittel-Matrices wird in unterschiedlichen Produktbereichen eingesetzt. Zu den bekanntesten Beispielen abgesehen von Bier, Sekt und Champagner gehören Schlagsahne, Sprühsahne, Eiscrème, Toppings und aufgeschlagenen Quark- und Joghurtdesserts. Darüber hinaus finden sich Schäume im Bereich der Backwaren, zu denen Baisers zählen, sowie Süßwaren, zu denen Marshmallows oder geschäumte Schokolade gehören [Campell & Mouget, 1999]. Milchsäume haben, aufgrund des zunehmenden Konsums von Kaffee-Milch-Produkten wie Cappuccino oder Latte Macchiato, besonders in den letzten Jahren an Interesse gewonnen.

Die physikalischen und sensorischen Eigenschaften von Schäumen werden durch Prozessparameter, sowie durch die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, die im Lebensmittelbereich in der Regel Mehrkomponentensysteme darstellen, bestimmt [Stanley et al., 1996]. In Abhängigkeit vom Ausgangsprodukt kann zwischen proteinstabilisierten und fettstabilisierten Schäumen unterschieden werden. Bei der Herstellung von proteinstabilisierten Schäumen (z.B. Schaumzuckerwaren, Desserts) findet zunächst eine Adsorption der Proteine an der Grenzfläche statt. In Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Ionenmilieu) erfolgt eine strukturelle Veränderung der Proteine an der Grenzfläche (Auffaltung, Aggregation, Filmbildung) und hierdurch eine Stabilisierung der Gasblase. Um die Lagerstabilität des Produktes zu verlängern, erfolgt sehr häufig eine zusätzliche Stabilisierung der Struktur, z.B. durch Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase. Eine detaillierte Darstellung der Schaumbildungseigenschaften von Milchproteinen ist in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Der Strukturaufbau von fettstabilisierten Lebensmittelschäumen ist dagegen deutlich komplexer [Brooker, 1993]. Bei milchhaltigen und fettstabilisierten Schäumen wurde die Mikrostruktur von Schlagsahne und Eiskrem intensiv untersucht. Die Untersuchungen erfolgten unter anderem mit Hilfe der Elektronenmikroskopie [Brooker et al., 1986, Anderson et al., 1987, Anderson & Brooker, 1988, Brooker, 1993, Buchheim, 1991, Stanley et al., 1996].

Vorraussetzung zur Bildung eines Schaums aus Sahne (mindestens 30 % Fett) ist, dass ein Teil des Fettes in kristalliner Form vorliegt. Daher ist ein Abkühlen und eine ausreichende Kühlungszeit der Sahne notwendig. Der dynamische Prozess der Schaumbildung von nicht homogenisierter Sahne beinhaltet intensive Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Fettkugeln (Agglomeration), sowie zwischen den Luftblasen und den Fettkugeln (Adsorption).

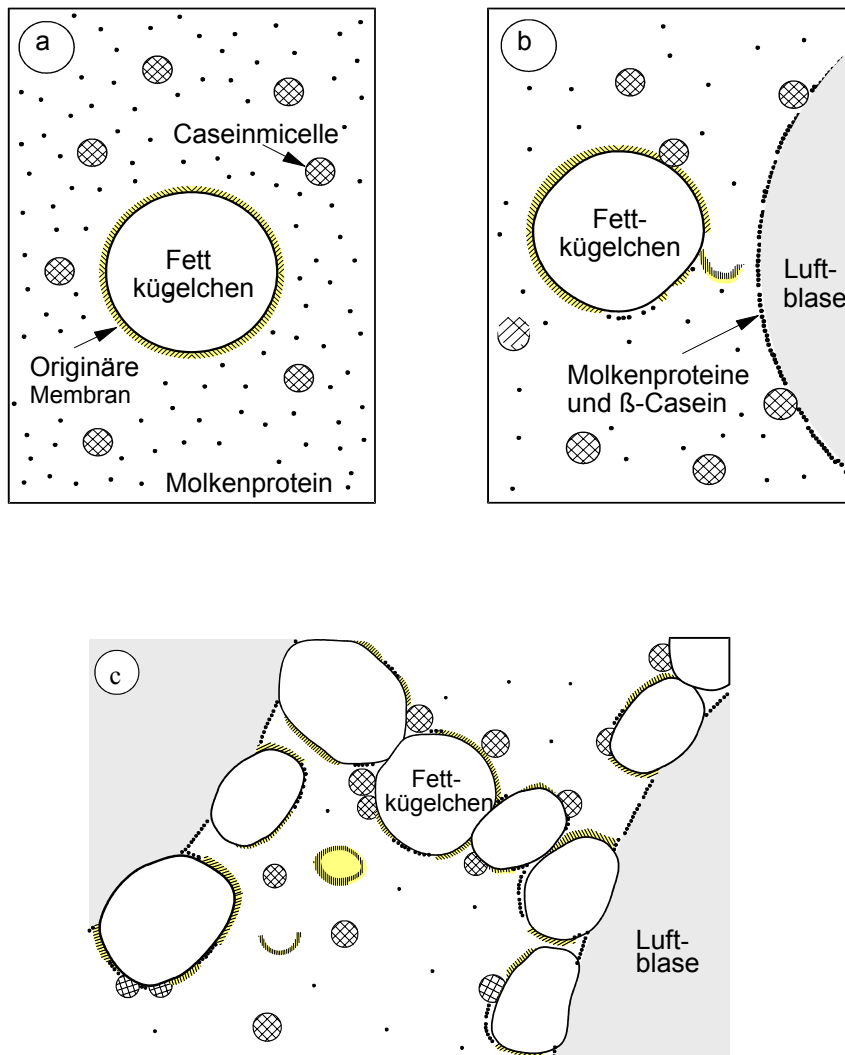


Abb. 2.11: Modellvorstellung der Schaumbildung und Stabilisierung von Schäumen aus nicht homogenisierter Sahne: (a) flüssige Sahne (b) Anfangsphase der Schaumbildung (c) aufgeschlagene Sahne [Hoffmann, 2003]

Abbildung 2.11 zeigt eine Übersicht der Stabilisierungsmechanismen von Schäumen aus nicht homogenisierter Schlagsahne. Durch das Einbringen mechanischer Energie beim Schlagen wird die native Fettkugelmembran der Fettkügelchen teilweise abgelöst. Dies führt zu einer erhöhten Oberflächenhydrophobizität und ermöglicht das Anlagern von Fettkugeln oder

Fetttaggregaten an die Grenzfläche Luft/Serum. In Abhängigkeit der Schlagzeit werden unterschiedliche Stabilisierungsmechanismen an der Grenzfläche Luft/Serum in Schlagsahne wirksam. In der Anfangsphase der Schaumbildung werden die Luftblasen durch Proteine (β -Lactoglobulin, α -Lactalbumin, β -Casein) stabilisiert. Mit zunehmender Aufschlagzeit (10 bis 20 s) werden die Proteinfilme durch Fettkugeln oder Fettaggregate partiell verdrängt. Die zur Luftblase gerichtete native Fettkugelmembran wird durch Grenzflächenkräfte abgelöst. Die Grenzfläche Luft/Serum in Schlagsahne setzt sich im Endstadium aus einzelnen und partiell koaleszierten Fettkugeln, sowie Resten der anfänglichen Luft/Serum Grenzfläche zusammen. Kalotten von Fettkügelchen aus kristallinem Fett ragen aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften in die Innenseite der Luftblase. Gleichzeitig erhöht sich die Agglomeration der Fettkugeln im Serum und Brücken zwischen den Luftblasen werden gebildet [Anderson et al., 1987, Brooker, 1993, Brooker et al., 1986, Buchheim, 1991].

Durch Homogenisierung wird die Zusammensetzung der Fettkugelmembran verändert (s. Kap. 2.1.2.1). Die neu gebildete Membran (sekundäre Membran) hat eine deutlich geringere Tendenz an die Grenzfläche Luft/Serum zu adsorbieren. Daher ist sie weniger geeignet zur Bildung einer vergleichbaren Schaumstruktur [Hoffmann, 2003]. Anderson & Brooker [1988] zeigten, dass sich die Grenzfläche in Schäumen aus homogenisierter Sahne aus Proteinen zusammensetzt. Die Autoren führen das veränderte Schaumverhalten auf die geringere Grenzflächenspannung von homogenisierten Fettkugeln im Vergleich zu Fettkugeln mit nativer Fettkugelmembran, und dem daraus resultierenden geringeren Spannungsunterschied zwischen Fettkugel und der Grenzfläche Luft/Serum zurück. Besner [1997] beschreibt ebenfalls, dass die Stabilisierung der Grenzfläche in Schäumen aus homogenisierter Sahne durch Proteine erfolgt. Er geht davon aus, dass die Grenzfläche Luft/Serum in der Anfangsphase der Schaumbildung - wie bei Schäumen aus nicht homogenisierter Sahne – durch β -Casein und Molkenproteine stabilisiert wird. Im Gegensatz zu der nativen Fettkugelmembran bei nicht homogenisierter Sahne bricht die sekundäre Fettkugelmembran, die hauptsächlich aus Caseinen besteht, an der Grenzfläche Luft/Serum nicht auf. Die Struktur der an die Fettkugel adsorbierten Caseine wird dagegen verändert. Werden die Fettkugeln vom wässrigen Medium umgeben, so zeigen die adsorbierten Caseine zum Serum gerichtet einen hydrophilen Charakter. Dagegen werden bei Kontakt mit der hydrophoben Luftblase calciumsensitive Bereiche freigelegt. Bei Anwesenheit von Calcium können die reaktiven Fettkugeln an der Grenzfläche Trauben bilden. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass sich ein dicker „Proteinmantel“ um die Luftblase bildet. Der Autor geht davon aus, dass eine Vernetzung der Caseine durch Calciumbrücken um die Luftblase stattfindet.

Im Gegensatz zu den ausführlichen Untersuchungen der Schaumbildungseigenschaften von Sahne werden wissenschaftliche Ergebnisse über Schäume aus Magermilch oder Milch mit einem geringen Fettgehalt in der Literatur kaum beschrieben. Dagegen liegen detaillierte Untersuchungen und Ergebnisse über die Schaumbildungseigenschaften von einzelnen Milchpro-

teinen anhand von Modellösungen vor. Im folgenden Kapitel 2.2.3 ist der bisherige Kenntnisstand der Schaumbildungseigenschaften von Milch und Milchproteinen dargestellt.

2.2.3 Schaumbildungseigenschaften von Milchproteinen und Magermilch

Funktionelle Eigenschaften von Milchproteinen in Lebensmittelsystemen sind aufgrund der komplexen Zusammensetzung und der Vielzahl möglicher Reaktionen schwierig zu erfassen [Dickinson, 2003]. Um die Schaumbildungseigenschaften von Milchproteinen zu charakterisieren, wurden vielfältige Untersuchungen an isolierten Proteinen durchgeführt. Als grenzflächenaktive Substanzen sind Caseine und Molkenproteine in Milch vorhanden (s. Kap. 2.1.1). Um einen Schaum zu stabilisieren, müssen diese schnell an die Grenzfläche diffundieren, adsorbieren und einen viskoelastischen Film um die Luftblase bilden [Dickinson & Stainsby, 1988, Prins, 1988]. Der Ablauf dieser Reaktionen ist abhängig von:

- Proteinkonzentration
- Molekülstruktur, Anordnung und Gehalt der hydrophoben Aminosäuren, Molmasse, intermolekulare Bindungen
- Milieubedingungen wie pH-Wert, Ionenstärke, Temperatur, Dichte und Viskosität der kontinuierlichen Phase
- Interaktionen mit anderen Inhaltsstoffen wie Fetten, Proteinen und Polysacchariden.

Eine grenzflächenaktive Substanz diffundiert im allgemeinen dann schnell an die Grenzfläche, wenn ihre Molmasse klein ist. Zudem wird die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Viskosität und Dichte der kontinuierlichen Phase, sowie durch die Proteinkonzentration beeinflusst.

Die Adsorption von Proteinen ist bei niedrigen Proteinkonzentrationen an der Grenzfläche meist diffusionskontrolliert [Kinsella & Phillips, 1989]. Dies bedeutet, dass die Diffusion der Moleküle an die Grenzfläche langsamer verläuft als die Adsorption an die Grenzfläche. Der Transportvorgang der Proteine an die Grenzfläche ist somit für die Grenzflächenstabilisierung limitierend [Graham & Phillips, 1979a/b, de Feijter & Benjamins, 1987]. Der kinetische Ablauf der Adsorption von Proteinen an Grenzflächen in Schäumen kann in zwei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase sinkt die Grenzflächenspannung mit steigender Proteinkonzentration. In der zweiten Phase sinkt die Grenzflächenspannung weiterhin, wohingegen die Proteinkonzentration an der Grenzfläche gleich bleibt (= keine weitere Adsorption) [Phillips, 1981].

Nach der Adsorption erfolgt eine Konformationsänderung der Moleküle [Walstra & de Roos, 1993, Dickinson, 2003]. In Abhängigkeit der Molekülstruktur werden hydrophobe Gruppen, die im Inneren des Moleküls liegen, freigelegt und zur Gasphase ausgerichtet. Dies führt zu einem Verlust der nativen Tertiärstruktur [Kinsella & Phillips, 1989]. Aufgrund der räumli-

chen Struktur der Proteine adsorbiert nur ein Teil direkt an die Grenzfläche (s. Abb. 2.8). Dickinson [1992] beschreibt, dass nur etwa ein Drittel der Polymere einen direkten Kontakt mit der Grenzfläche hat.

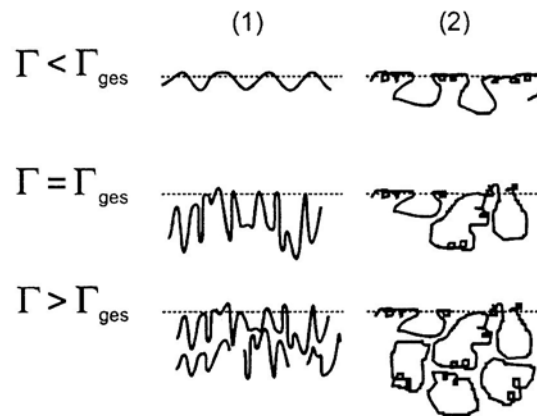


Abb. 2.12: Schematische Darstellung proteinstabilisierter Grenzflächen in Abhängigkeit der Tertiärstruktur der Proteine
 (1) flexible Moleküle (2) globuläre Proteine [Graham & Phillips, 1976]
 Γ = Proteinkonzentration an Grenzfläche, Grenzflächenbelegung

Das Aufschäumvermögen von Proteinen korreliert mit der Verringerung der Grenzflächenspannung, während die Schaumstabilität von der Struktur des gebildeten Grenzflächenfilms abhängig ist [Graham & Phillips, 1976, Kinsella & Phillips, 1989]. Flexible Moleküle wie z.B. β -Casein diffundieren relativ schnell an die Grenzfläche, falten sich bei geringer Grenzflächenkonzentration auf und liegen fast vollständig gestreckt an der Grenzfläche vor (s. Abb. 2.12). Durch eine schnelle Diffusion und Adsorption an die Grenzfläche wird die Grenzflächenspannung schnell verringert und dadurch ein hohes Aufschlagvolumen und die Bildung von großen Blasen ermöglicht. Gleichzeitig ist der Schaum relativ instabil, da wenige Protein-Protein-Interaktionen stattfinden und nur dünne, gering elastische Filme gebildet werden. Dagegen können sich globuläre Moleküle, aufgrund ihrer Unbeweglichkeit, nur langsam auffalten und ihre Konformation ändern. Dies resultiert zum einem in einem geringen Schaumvolumen und kleinen Blasen. Zum anderen können globuläre Moleküle mehr intermolekulare Interaktionen, sowie kovalente Sulfidbrücken ausbilden, welches zu höheren viskoelastischen Eigenschaften des Grenzflächenfilms und damit zu einer höheren Stabilität führt. Mit zunehmender Proteinkonzentration (Γ) bilden sich sowohl bei flexiblen als auch bei globulären Proteinen mehrschichtige, schleifenartige Konfigurationen (Multilayer, s. Abb. 2.12). Krog & Barford [1990] geben an, dass sich mehrschichtige Grenzflächenfilme bei Proteinkonzentrationen von $> 5 \text{ mg/m}^2$ bilden.

Unabhängig von der Art der Grenzfläche (Öl/Wasser, Feststoff/Wasser, Luft/Wasser) liegt die adsorbierte Menge von β -Casein bei einschichtigen Grenzflächenfilmen (Monolayern) im Bereich von 2-3 mg/m². Die Proteinbeladung durch Caseinmicellen ist dagegen höher und beträgt durchschnittlich 10 mg/m² [Courthaudon et al., 1999, Walstra et al., 1999]. Die Ähnlichkeit der räumlichen Struktur von Caseinen an unterschiedlichen Grenzflächen deutet daraufhin, dass Caseinmoleküle nicht in die unpolare Schicht ragen [Dalglish, 1998].

Die Dicke des gebildeten Films wird unter anderem vom pH-Wert beeinflusst. In der Nähe des isoelektrischen Punktes wird die durchschnittliche Distanz von hydrophilen Teilen zur Grenzfläche geringer und die Filmdicke nimmt ab. Im Gegensatz zu Grenzflächenfilmen aus β -Casein haben solche aus β -Lactoglobulin bei neutralem pH-Wert eine geringere Proteinkonzentration (< 2 mg/m²) [Dickinson, 2003]. Untersuchungen von Atkinson et al. [1995] zeigen, dass die Grenzflächenfilme mit zunehmender Standzeit dicker werden und die Proteinkonzentration zunimmt. Dies ist durch Auffaltungsprozesse und Interaktionen der Moleküle an der Grenzfläche begründet. Nach der Adsorption kann der einschichtige Grenzflächenfilm aus β -Lactoglobulin als dicht gepackte monomolekulare Schicht mit deformierbaren Partikeln angesehen werden [de Feijter & Benjamins, 1982], welche dann in eine zweidimensionale Struktur übergeht [Dickinson, 1999].

Wenn die Ausgangslösung mehrere grenzflächenaktive Substanzen enthält, können diese an der Grenzfläche in Konkurrenz zueinander treten und kompetitiv adsorbieren. Milchproteine können im Vergleich zu niedermolekularen Emulgatoren bei geringen Konzentrationen die Grenzfläche vollständig belegen. Wenn die Emulgatorkonzentration gering ist, überwiegen im Grenzflächenfilm die Proteine. Dagegen können niedermolekulare Emulgatoren bei hohen Konzentrationen durch eine dichtere Packung an der Grenzfläche eine geringere Grenzflächenspannung erreichen und Proteine kompetitiv von der Grenzfläche ablösen. Dieser Vorgang wird unter anderem bei der Herstellung von Eiskrem ausgenutzt, um dadurch kleine Blasengrößen und eine gleichmäßige Verteilung der Luftblasen zu erzielen.

Die kompetitive Adsorption von α_{S1} -Casein und β -Casein an der Grenzfläche Luft/Wasser wurde von Anand & Damodaran [1996] untersucht. Die Autoren stellten fest, dass zunächst α_{S1} -Casein an die Grenzfläche adsorbiert, es aber durch das später herandiffundierende β -Casein aus der Grenzfläche verdrängt werden kann, wobei ein neues Gleichgewicht erreicht wird. Dies scheint ein spezieller Fall zu sein. Liegen zwei globuläre Proteine vor, findet meistens ein sehr geringer Austausch zwischen adsorbierten und nicht adsorbierten Proteinen statt. Dies bedeutet, dass das Protein, welches am schnellsten an die Grenzfläche adsorbiert nicht mehr von dem anderen verdrängt werden kann [Cao & Damodaran, 1995, Dickinson, 1997].

Insgesamt muss somit berücksichtigt werden, dass die daraus resultierenden Eigenschaften von Proteinmischungen nicht unbedingt aus ihren jeweiligen einzelnen molekularen Charakteristika abgeleitet werden können [Prins, 1988]. Für polydisperse Systeme wie z.B. Milch sind somit Aussagen über die funktionellen Eigenschaften des gesamten Systems notwendig.

Erste elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Grenzflächenstruktur von Schäumen aus Magermilch wurden von Mulder & Walstra [1974] durchgeführt. Sie beobachteten, dass Caseinmicellen an der Grenzfläche angelagert werden und schlussfolgern aus ihren Untersuchungen, dass Caseinmicellen in Schäumen aus Magermilch durch Aggregation ein zweidimensionales Netzwerk um die Luftblase bilden und diese hierdurch stabilisieren. Dagegen zeigten elektronenmikroskopische Aufnahmen von Brooker [1985] eine 5 nm dicke Schicht an der Grenzfläche, an der die Caseinmicellen zur Seite des Milchserums aufgelockert und ungleichmäßig anliegen. Mögliche Verbindungen zwischen dem κ -Casein der Caseinmicellen und β -Lactoglobulin durch intermolekulare Disulfidbrücken oder hydrophobe Interaktionen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Anlagerung der Caseinmicellen an die Grenzfläche war reversibel. Isolierte „bubble ghosts“ (Grenzflächenfilm zerstörter Luftblasen), die nach unterschiedlichen Zeiten für die Elektronenmikroskopie präpariert wurden, zeigten mit zunehmendem Alter eine geringere Anzahl an Caseinmicellen. Nach längeren Standzeiten der Schäume waren Einstülpungen der Grenzfläche in Richtung der wässrigen Phase zu beobachten. Brooker [1985] leitete aus seinen Ergebnissen ab, dass die Grenzfläche von Schäumen aus Magermilch möglicherweise aus einem Mix von nicht-micellarem Casein und Molkenproteinen an denen die Caseinmicellen angelagert sind, bestehen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Wilson & Robards [1988] unterstützen diese Ergebnisse. Somit stellen Caseinmicellen nach diesen Beobachtungen keinen integralen Part der Grenzfläche da.

Die elektrophoretische Auftrennung von „bubble ghosts“ aus Milchplasma zeigte, dass sowohl β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin, als auch β -Casein an der Stabilisierung der Grenzfläche beteiligt sind [Brooker, 1986]. Der β -Caseingehalt in den „bubble ghosts“ war höher, als im originalen Milchplasma. β -Casein scheint somit bevorzugt an die Grenzfläche zu adsorbieren. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Stabilität der Schäume mit steigendem Gehalt an β -Casein bis zu einem Maximum ansteigt und dann konstant bleibt [Anderson & Brooker, 1988, Creamer et al., 1977, Ward et al., 1997].

2.2.4 Einfluss der Zusammensetzung und Milieubedingungen auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch Inhaltsstoffen

2.2.4.1 Proteinkonzentration

Eine zunehmende Proteinkonzentration erhöht die Viskosität der kontinuierlichen Phase und kann hierdurch die Drainage verlangsamen. Bei einem Anstieg der Proteinkonzentration bis zu 0,1 % wurde eine Zunahme der Schaumstabilität festgestellt [Halling, 1981]. Bei Konzentration $> 0,1$ % sind keine einheitlichen Aussagen beschrieben. Einerseits wurden nur geringe Unterschiede der Stabilität in Abhängigkeit der Proteinkonzentration beobachtet, andererseits wurde eine kontinuierliche Zunahme mit steigenden Konzentrationen festgestellt [Halling, 1981]. Der Einfluss der Proteinstruktur auf die Schaumbildungseigenschaften von Milchproteinen ist im Kapitel 2.2.3 beschrieben.

2.2.4.2 Fett

Die Stabilität von Grenzflächenfilmen aus Proteinen kann durch Adsorption anderer Inhaltsstoffe, wie z.B. Fett beeinflusst werden [Brooker, 1993]. Freies Fett gilt als Schaumzerstörer [Halling, 1981, Anderson & Brooker, 1988, Zayas, 1997]. Fette adsorbieren an die Grenzfläche, können diese aber nicht stabilisieren [Anderson & Brooker, 1988, El-Rafey & Richardson, 1944, Leviton & Leighton, 1935, Pilhofer et al., 1994]. Ein weiterer Parameter, der die Schaumbildung beeinflusst, ist der Festfettgehalt. Flüssige Fette tendieren zur Spreitung an der Grenzfläche Luft/Wasser, teilweise verdrängen sie die Proteine. Dadurch wird die Stabilität der Lamelle geschwächt und Schaumblasen können koaleszieren [Prins, 1988]. Feste Fette wirken ebenfalls destruktiv auf die Schaumbildung, gleichzeitig wird jedoch die Drainage der Schäume verlangsamt [Pilhofer et al., 1994]. Die Gründe für den negativen Einfluss sind nicht immer klar, müssen aber im Zusammenhang mit den Veränderungen der dynamischen Eigenschaften des Grenzflächenfilms gesehen werden. Eine Erhitzung fetthaltiger Proteinlösungen kann aufgrund zunehmender Interaktionen von Lipiden und Proteinen zu einer Verbesserung der Schaumstabilität führen [Zayas, 1997].

In Milch muss berücksichtigt werden, dass Fette in emulgierter Form als Fettkugeln vorliegen, die von einer Membran umgeben sind. Ausschlaggebend für die Schaumbildungseigenschaften fetthaltiger Milch sind somit neben den Grenzflächeneigenschaften der Fette die Eigenschaften der Membran (s. Kap. 2.1.1 und 2.1.2.1). Schokker [2002] zeigte, dass in unerhitzten Emulsionen, in denen Fettkugeln durch Milchproteine stabilisiert werden, die Fettkugeln an die Grenzfläche Luft/Serum adsorbieren und sich aufspreiten. Durch ein Erhitzen der Emulsion wurde die Aufspreitung dagegen geringer. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Proteinschicht um die Fettkugeln durch Erhitzung der Emulsion eine höhere Kohäsion auf-

weist, wodurch sie schwieriger beim Adsorbieren an die Grenzfläche durch Grenzflächenkräfte abgelöst werden kann und somit sich weniger Fettkugeln aufspreiten.

2.2.4.3 Mineralsalze

Salze beeinflussen die Ionenstärke und dadurch die Ladungsverhältnisse der Proteinmoleküle. Dies kann veränderte elektrostatische Interaktionen der Proteinmoleküle bedingen [Phillips et al., 1991] sowie deren Löslichkeitsverhalten und Hitzestabilität verändern. In Milch liegen Mineralsalze und Caseinmicellen in einem dynamischen Gleichgewicht vor (s. Abb. 2.3, Kap. 2.1.1). Häufig ist der Einfluss der Salze auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch indirekt auf salzbedingte Veränderungen der Caseinmicellenstruktur und der damit verbundenen Änderung der Grenzflächeneigenschaften zurückzuführen [Augustin, 2000].

Mohanty et al. [1988] stellten fest, dass durch Zugabe von Calciumdichlorid zu Natriumcaseinat der Overrun sinkt, wohingegen die Stabilität des Schaums steigt. Dieses Ergebnis steht im Zusammenhang mit der erhöhten Aggregation der Caseine, die durch die Zugabe von Calciumdichlorid verursacht wird. Ward et al. [1997] berichten, dass Milch mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) ein höheres Aufschäumvermögen hat. Dies wird dadurch begründet, dass ein Zerfall der Caseinmicellen durch die Zugabe von EDTA verursacht wird und dadurch eine höhere Verfügbarkeit der Proteine zur Besetzung der Grenzfläche Luft/Wasser existiert. Phillips et al. [1991] untersuchten den Einfluss von Dinatriumsulfat, Natriumchlorid und Natriumthiocyanat auf die Schäumungseigenschaften von Molkenproteinen. Die Zugabe führte zu einem reduzierten Overrun. Ursache hierfür ist die Verringerung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Proteinen und die daraus resultierende kompaktere Struktur der Molkenproteine.

2.2.4.4 Lactose

Zucker erhöht die Trockenmasse und Viskosität der kontinuierlichen Phase und kann die Oberflächenspannung verändern. Ein Anstieg der Viskosität führt zu einer Verlangsamung der Drainage. Interaktionen zwischen Proteinen und Polysacchariden können – je nach Art – förderlich oder hinderlich für die Schaumbildung und -stabilisierung sein [Tolstoguzov, 1997]. Waniska und Kinsella [1988] zeigten, dass glykosiliertes β -Lactoglobulin (Maltosyl-, β -Cyclodextrinyl-, Glucosaminyl- und Glucosaminooctasyl- β -Lactoglobulin) die Schäumungseigenschaften im Vergleich zu nativem β -Lactoglobulin verbessert. Die Autoren führen dies auf eine bessere Löslichkeit des glykosilierten Proteins zurück. Des Weiteren werden in der Literatur, als Einfluss der Zucker auf funktionelle Eigenschaften der Proteine, eine beschleunigte Denaturierung von Proteinen, sowie Schutz der Proteine vor einer Dehydrierung genannt. Liang und Murray [1999] untersuchten den Einfluss von Zucker auf die

Schaumbildungseigenschaften von Molkenproteinen. Abhängig von der Protein- und Zuckerart waren unterschiedliche Schaumstabilitäten zu erkennen. Die Zuckerzugabe in eine Molkenproteinlösung führte unabhängig von der Zuckerart (Lactose, Saccharose, Trehalose, Lactitol) zu einer Verringerung der Schaumstabilität. Die Autoren mutmaßten, dass dies auf einer geringeren Grenzflächenaktivität der Proteine beruht. Genauer wurde der Einfluss von Trehalose und Saccharose auf die Schaumbildungseigenschaften der Proteine β -Lactoglobulin und BSA analysiert. Natives Protein und bei 80 °C getrocknetes (dehydriertes) Protein, mit und ohne Zusatz von Zuckern, wurde aufgeschäumt (0,1 % Proteinlösung). Die Autoren stellten fest, dass die Zugabe von Trehalose zu BSA oder β -Lactoglobulin zu einer Verringerung des Schaumvolumens führt. Die Stabilität von Schäumen aus β -Lactoglobulin wurde ebenfalls durch die Zuckerzugabe vermindert, während die Stabilität von Schäumen aus BSA bei einer Zugabe von Saccharose höher war. Die Untersuchungen von Proteinpulvern zeigten zudem, dass Trehalose einen höheren protektiven Effekt auf Schäumungseigenschaften und Schaumstabilität von β -Lactoglobulin im Vergleich zu BSA hat. Saccharose reduzierte dagegen die funktionellen Eigenschaften sowohl von β -Lactoglobulin als auch von BSA. Andere Autoren konnten wiederum keinen Einfluss des Zuckers auf die Schaumstabilität ermitteln [Arakawa & Timasheff, 1982, Howell & Taylor 1995 zit. n. Liang & Murray, 1999]. Patino et al. [1995] stellten bei Caseinlösungen mit geringen Saccharosegehalten eine höhere Stabilität im Vergleich zur Ausgangslösung (ohne Saccharose) fest. Nach Meinung der Autoren wird die Auf-faltung von Proteinen und Proteininteraktionen durch Saccharose begrenzt. Durch die geringere Aggregation an der Grenzfläche kann mehr Protein adsorbieren um den Grenzflächenfilm zu stabilisieren.

2.2.4.5 pH-Wert

Zum Einfluss des pH-Wertes auf die Schaumbildungseigenschaften von Proteinlösungen wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt [Halling, 1981]. Prinzipiell beeinflusst der pH-Wert die Nettoladung der Proteine. Dies führt zu einer Veränderung der Grenzflächenspannung, der Proteinstruktur und Interaktionen zwischen Proteinen sowie Filmdicken und viskoelastischen Eigenschaften der Proteine [Kinsella & Phillips, 1989, German & Phillips, 1994]. Schäume aus Proteinlösungen mit pH-Werten in der Nähe ihres isoelektrischen Punktes haben häufig eine höhere Stabilität. Voraussetzung ist, dass die Proteine weiterhin in Lösung sind. Ursache hierfür ist die zunehmend globuläre Struktur der Proteine, bedingt durch die geringere elektrostatische Abstoßung der Moleküle. Die Proteine können in diesem Zustand in einem größeren Ausmaß an die Grenzfläche adsorbieren und festere Grenzflächenfilme ausbilden [Waniska & Kinsella, 1985]. Der Overrun von Schäumen ist dagegen höher, wenn die Proteine flexibel vorliegen. Eine Verringerung der Nettoladung kann somit zu einer höheren Stabilität und gleichzeitig zu einem geringeren Overrun führen. Untersuchungen von Phillips [1992, zit. n. German & Phillips, 1994] zeigten, dass die Schaumsta-

bilität von β -Lactoglobulin bei einem pH-Wert von 5,0 am höchsten ist. Dagegen erreichte der Overrun maximale Werte bei pH-Werten von 1 und 9.

2.2.4.6 Temperatur

Durch die Temperatur wird die Viskosität und Grenzflächenspannung der kontinuierlichen Phase sowie die Proteinstruktur beeinflusst. Steigende Temperaturen bewirken eine Reduzierung der Viskosität, wodurch eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle an die Grenzfläche ermöglicht wird. Zudem sinkt die Grenzflächenspannung. Durch hitzebedingtes Auffalten der Proteine (Denaturierung) werden reaktive Gruppen freigelegt, die Hydrophobizität erhöht und die Schaumbildung gefördert [German und Phillips, 1994]. Partiiell denaturierte, aber noch lösliche globuläre Proteine (Serumalbumin oder α -Lactalbumin), senken die Grenzflächenspannung dreimal schneller ab als native Proteine. Ursache hierfür ist, dass durch die Auffaltung der Proteine mehr Segmente in die Grenzfläche eindringen können [Kinsella & Phillips, 1989]. Kommt es dagegen vor dem Aufschäumen zu einer Aggregation der Proteine, verringern sich die Schaumbildungseigenschaften [Richert et al., 1974].

2.2.4.7 Hydrophobizität

In Bezug auf die Proteinhydrophobizität kann zwischen Oberflächenhydrophobizität der Proteine und durchschnittlicher Hydrophobizität der Aminosäuren in Proteinen differenziert werden. Da bei der Adsorption von Proteinen an Grenzflächen hydrophobe Bereiche im Molekül freigelegt werden (s. Kap. 2.2.3), könnte davon ausgegangen werden, dass eine Korrelation zwischen Hydrophobizität und Aufschäumverhalten besteht [Damodaran, 1997]. Im Gegensatz zu der hohen Korrelation zwischen der Emulgiereigenschaften und der Oberflächenhydrophobizität, konnte zwischen den Schaumbildungseigenschaften und der Oberflächenhydrophobizität keine eindeutige Korrelation nachgewiesen werden [Kato et al., 1983]. Townsed & Nakai [1983] berichten, dass ein Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Hydrophobizität, nicht aber zwischen der Oberflächenhydrophobizität und der Schaumbildung besteht. Folglich ist, obwohl eine starke Korrelation zwischen Hydrophobizität und Oberflächenaktivität besteht, nur eine geringe Korrelation zwischen Oberflächenhydrophobizität der Proteine und ihren Schäumungseigenschaften vorhanden [Kinsella & Soucie, 1989]. Für die Messungen der Oberflächenhydrophobizität von Proteinen ist bisher keine standardisierte Methode beschrieben [Konieczny & Uchman, 2002].

3. Material und Methoden

3.1 Rohstoff Milch

Die Rohmilch (Sammelmilch) wurde vom Versuchsgut der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL) in Schödtbek bezogen. Die Weiterverarbeitung der Rohmilch erfolgte im Technikum des Instituts für Chemie und Technologie der Milch der Bundesforschungsanstalt (Standort Kiel).

3.2 Herstellung der Milchproben

Die Rohmilch wurde auf 40 °C erwärmt und mit Hilfe einer Tellerzentrifuge (Separator, Westfalia AG, Oelde/Westfalen) in Rahm und Magermilch getrennt. Mit dem gewonnenen Rahm wurde die Magermilch auf die gewünschten Fettgehalte eingestellt. Anschließend wurde die Milch, wenn nicht anders beschrieben, bei 50 °C und 200/50 bar homogenisiert (Homogenisator, APV Deutschland GmbH, Unna) und unterschiedlichen Erhitzungsverfahren unterzogen.

3.2.1 Pasteurisierung

Die im Fettgehalt eingestellte und homogenisierte Milch (200/50 bar) wurde bei 73 °C für 20 s pasteurisiert (Rosista Milcherhitzer (300 l/h), APV GmbH Deutschland, Unna). Die Milch wurde bei ca. 16 °C in sterile Glasflaschen (1 l) abgefüllt und anschließend im Eisbad auf 4 °C abgekühlt. Die Lagerung erfolgte bei 4 bis 6 °C im Kühlhaus.

3.2.2 Hoherhitzung

Die im Fettgehalt eingestellte und homogenisierte Milch (200/50 bar) wurde entweder bei 90 °C für 20 s (Rosista Milcherhitzer (300 l/h), APV Deutschland GmbH, Unna), oder bei 120 °C für 20 s (UHT Pilot Anlage (120 l/h), APV Deutschland GmbH, Unna) hoherhitzt. Die hoherhitzte Milch wurde in Sterilbecher (100 ml) abgefüllt und auf 4 °C heruntergekühlt. Die Lagerung erfolgte bei 4 bis 6 °C im Kühlhaus.

3.2.3 Ultrahoherhitzung

Die im Fettgehalt eingestellte und homogenisierte Milch wurde bei 138 °C für 4,5 s ohne Vorheißhaltung indirekt ultrahoherhitzt (UHT Pilot Anlage (120 l/h), APV GmbH Deutsch-

land, Unna). Die ultrahocherhitzte Milch wurde in Sterilbecher (100 ml) abgefüllt und auf 4 °C heruntergekühlt. Die Lagerung erfolgte bei 4 bis 6 °C im Kühlhaus.

3.2.4 Mikrofiltration der Magermilch und nachfolgende Ultrafiltration des Permeats

Durch Membranfiltration können Caseine und Molkenproteine in der Milch getrennt und aufkonzentriert werden. Zur Aufkonzentrierung der Caseinmicellen wurde Magermilch bei 50 °C im Crossflow-Verfahren mit niedriger transmembraner Druckdifferenz mikrofiltriert (Zirkonium-Oxid Membran, mittlere Porenweite 0,1 µm, Mikrofiltrationsanlage MFS-1, Alfa Laval, Glinde). Anschließend wurde das Retentat der mikrofiltrierten Magermilch („Caseinlösung“) mit destilliertem Wasser gewaschen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Das „gewaschene“ Retentat wurde pasteurisiert (Rosista Milcherhitzer (300 l/h), APV Deutschland GmbH, Unna) und auf 4 °C abgekühlt.

Zur Herstellung einer Proteinlösung mit einem erhöhten Molkenproteinanteil wurde das Permeat der Mikrofiltration (s.o.) anschließend ultrafiltriert. Die Ultrafiltration erfolgte bei 50 °C (Hohlfaser-Rohrmodul 10 kD, Ultrafiltrationsanlage UFS-1, Alfa-Laval, Glinde). Das Retentat der Ultrafiltration („Molkenproteinlösung“) wurde mit destilliertem Wasser dreimal gewaschen. Das Retentat und Permeat aus der Ultrafiltration wurde pasteurisiert (Rosista Milcherhitzer (300 l/h), APV Deutschland GmbH, Unna) und auf 4 °C abgekühlt. Der Gesamtproteingehalt sowie die Anteile von Casein, Molkenprotein und NPN-Verbindungen des ultrafiltrierten Permeats der Mikrofiltration („Molkenproteinlösung“) sind in Tabelle 4.8 (Kapitel 4.3.4) dargestellt.

Die Lagerung der mikrofiltrierten und ultrafiltrierten Milchproben erfolgte bei 4 bis 6 °C im Kühlhaus.

3.2.5 Ultrafiltration der Magermilch

Magermilch wurde bei 50 °C ultrafiltriert (Hohlfaser-Rohrmodul 50 kD, Ultrafiltrationsanlage UFS-1, Alfa-Laval, Glinde). Für die in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Versuchsreihen wurde das Retentat der ersten Versuchsreihe (V1) auf einen Gehalt von 8 %, und der zweiten Versuchsreihe (V2) auf 7 % aufkonzentriert. Bei V1 wurde der Proteingehalt des Retentats mit Hilfe des Permeats auf 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 und 6,0 % verdünnt und in V2 erfolgte die Verdünnung des Retentats auf Proteingehalte von 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 und 3,0 %.

3.3 Untersuchung der Milchproben

3.3.1 Bestimmung der Zusammensetzung von Milch mit Hilfe der Infrarottechnik

Prozessbegleitend wurden die Protein-, Fett- und Trockenmassegehalte der Milchproben mit einem Infrarotgerät (MilkoScan 50; Foss Electric, Hamburg) bestimmt.

3.3.2 Standardverfahren zur chemischen und physikalischen Analyse von Milch

Butyrometrische Bestimmung des Fettgehaltes, Messungen des Eiweißgehaltes (Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, Faktor: 6,38), enzymatische Bestimmung des Lactosegehaltes, Bestimmung der Gesamtasche und des pH-Wertes erfolgten nach den Richtlinien VDLUFA, Methodenhandbuch VI.

3.3.3 Dichte von Milch

Für die Messung der Oberflächenspannung, ist die Kenntnis der Dichte notwendig. Für die Standardmilchprodukte wurde die Dichte bei der jeweiligen Aufschäumtemperatur anhand der Tabelle von Kessler [1996] abgelesen. Zur Berechnung der Dichte (ρ) der Magermilchproben mit unterschiedlichen Protein-, Lactose- und Salzgehalten wurde die Formel nach Walstra et al. [1984] verwendet:

$$\frac{100}{\rho} = \sum_x \frac{X_x}{\rho_x} \quad (3-1)$$

Die Dichte der einzelnen Milchkomponenten bei 20 °C (kg/m^{-3}):

$$\rho_w^{20} = 998,2 \text{ (Wasser)}$$

$$\rho_f^{20} = 918,0 \text{ (Fett)}$$

$$\rho_p^{20} = 1400,0 \text{ (Protein)}$$

$$\rho_L^{20} = 1780,0 \text{ (Lactose)}$$

$$\rho_s^{20} = 1850,0 \text{ (Salze)}$$

3.3.4 Partikelgrößenverteilung

Durch die Analyse der Partikelgrößenverteilung von Milch kann die Effektivität der Homogenisierung beurteilt werden. Zudem kann die Partikelgröße einen Einfluss auf das Aufschäumverhalten von Milch und die Schaumstabilität haben [Mulder & Walstra, 1974]. Die Partikelverteilung der Milchproben und der innerlamellaren Flüssigkeit wurde mit einem Laserbeugungsanalysator (Coulter LS 230, Beckman Coulter, Krefeld) bestimmt. Der Messbereich beträgt 0,04 μm bis 2000 μm . Dadurch können sowohl Fettkugeln (Rohmilch: 1-8 μm) als auch ein Teil der Caseinmicellen (20 bis 500 nm [Fox, 2003]) gemessen werden. Die Messzelle des Laserbeugungsanalysators ist mit Wasser gefüllt. Die unverdünnte Probe wird tropfenweise in das Gerät gegeben bis eine ausreichende Konzentration (mind. 45 %) zur Messung der Probe vorhanden ist. Die in der Messzelle befindliche Probe wird mit einem Laserstrahl durchleuchtet und der Laserstrahl durch die vorhandenen Teilchen gebeugt. Der gemessene Beugungswinkel ist ein Maß für die Teilchengröße. Die Zahl der Teilchen wird durch die Lichtintensität auf den Beugungsringen ermittelt. Des weiteren wird durch eine spezielle patentierte PIDS-Technologie (Polarization intensity differential scattering) die Partikelgrößen im Größenbereich zwischen 0,04 bis 0,4 μm bestimmt. Hierbei werden die Teilchen zusätzlich mit dem weißen Licht einer Wolfram - Halogen Lampe mit Wellenlängen von 450, 600 und 900 nm horizontal und vertikal bestrahlt. Die Erfassung der Lichtintensitäten erfolgt durch 6 in unterschiedlichen Winkeln (70° bis 146°) angeordnete Detektoren. Aus den unterschiedlichen Streulichtintensitäten können die Teilchengrößen berechnet werden. Zur Auswertung der Daten wird zusätzlich ein Brechungsindex (1,47 für Milchfett) benötigt. Die Messdauer betrug 90 Sekunden. Es erfolgten Doppelbestimmungen. In den einzelnen Kapiteln sind die Mittelwerte der Partikelgrößen der Doppelbestimmungen angegeben.

3.3.5 Viskosität

Die Viskosität der Milchproben wurde mit einem Rheometer (UDS 200, Physica Messtechnik, Stuttgart) bestimmt. Die Aufzeichnung der Messungen erfolgte mit Hilfe der Universal Software US 200 (Physica Messtechnik, Stuttgart). Für idealviskose Fluide ist bei einer konstanten Temperatur das Verhältnis zwischen der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ eine Materialkonstante. Die Definition der Scherviskosität lautet :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3-2)$$

Gemessen wurde mit einem Kegel-Platte-Meßsystem im Rotationsversuch. Nach der Vorscherrung (30 s) und der Ruhephase (60 s) wurden die Milchproben bei 50 °C mit einer Scherrate von 50 bis 1000 (s^{-1}) auf- und absteigend (20 Messpunkte, pro Messpunkt 5 Sekunden)

geschert (s. Abb. 3.1). Milch zeigt bei geringer Schergeschwindigkeit eine Abweichung vom idealviskosen Bereich. Im linearen Bereich (Scherrate 800 bis 1000 s^{-1}) wurde aus den ermittelten Messpunkten ein Mittelwert berechnet und dieser Wert als Viskosität bezeichnet (s. Abb. 3.1). Es erfolgten Doppelbestimmungen. In den einzelnen Kapiteln sind die Mittelwerte der Doppelbestimmungen angegeben.

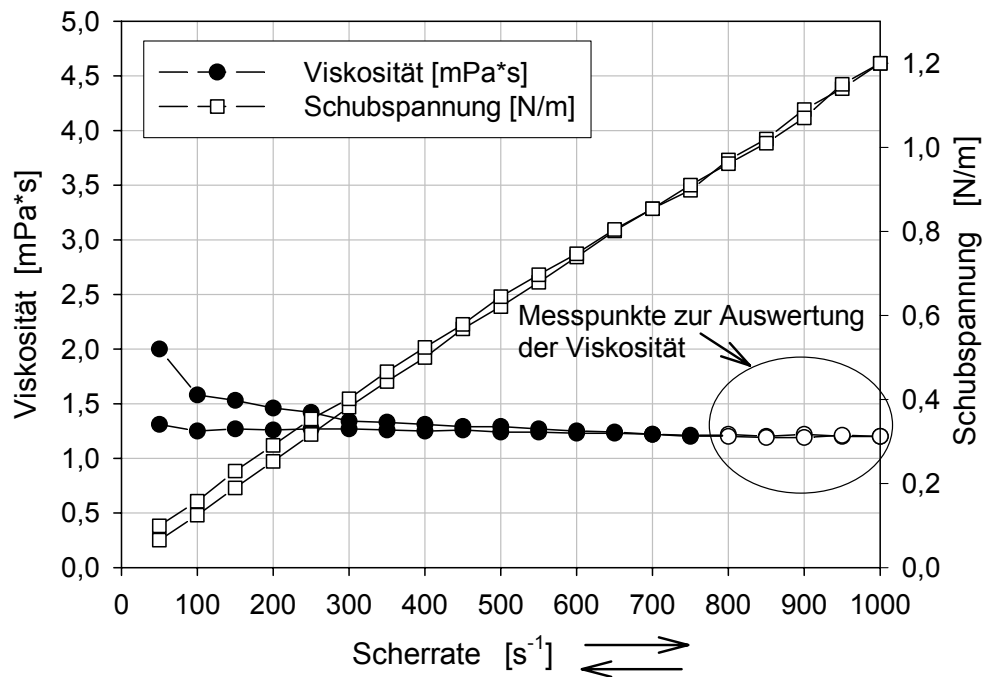


Abb. 3.1: Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate

3.3.6 Oberflächenspannung

Die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung der Milch erfolgte mittels der Pendant Drop Methode in einer temperierten Messkammer bei 20 °C für 20 Minuten (Drop Shape Analysis System 10 Mk2, Krüss, Hamburg).

Hierbei wurde ein Tropfen an einer Nadel aufgehängt. Die Tropfenkontur wurde mit einer digitalen Kamera aufgenommen. Die Software DSA1 ermöglicht die Bestimmung der Grenzflächenform und des Vergrößerungsmaßstabes. Gemäß der Laplace-Gleichung ist die Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite einer Grenzfläche umgekehrt proportional zu den Krümmungsradien der Grenzflächensegmente. Durch zusätzliche Kenntnis der Dichtedifferenz (s. Kap. 3.3.3) der beiden an der Grenzfläche beteiligten Phasen kann durch Angleichen der Laplace-Gleichung an die Tropfenkontur die Oberflächenspannung der Probe bestimmt werden. Aus den Daten (3 Messpunkte pro Minute, Doppelbestimmung) wurde der Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit (dynamische Oberflächenspannung) beobachtet sowie der Wert der Oberflächenspannung im Gleichgewicht bestimmt (Messpunkt

nach 20 Minuten, s. Abb. 3.2). In den einzelnen Kapiteln sind die Mittelwerte der Doppelbestimmungen angegeben. Die Wiederholgrenze der Methode beträgt $\pm 0,2$ mN/m.

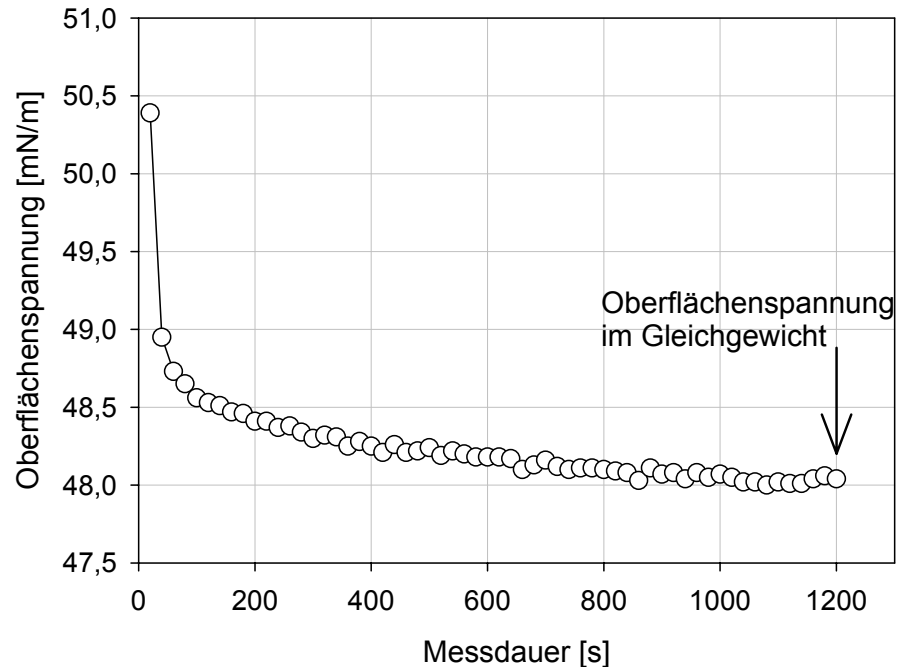


Abb. 3.2: Messung der dynamischen Oberflächenspannung und der Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m]

3.3.7 Charakterisierung der Molmassen mittels Größenausschlußchromatographie (FPLC)

Geräte:

FPLC-System (Pharmacia Biotech, Freiburg), bestehend aus Chromatographie-Controller (LCC-500 plus), 2 Pumpen (P-500), UV-Monitor (UV-M), Fraktionensammler (Frac-100) und Auswertprogramm FPLC directorTM Version 1.10.

Chromatographische Parameter:

Superdex 200 HR 10/30 Säule (Ausschlußgrenze: $1,3 \times 10^6$, Pharmacia Biotech, Freiburg), Puffer: 0,1 mol/l Tris; 0,15 mol/l NaCl; 8 mol/l Harnstoff; pH 8,0; Flußrate: 0,3 ml/min; Laufzeit: 100 min; $\lambda=280$ nm.

Standards:

Dextranblau ($2.000.000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), Thyroglobulin ($669.000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), Catalase ($232.000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), Aldolase ($158.000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), alle von Pharmacia Biotech, Freiburg, und β -Casein ($24.000 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), Sigma Chemie, Deisenhofen.

Durchführung:

Die Magermilchproben wurden mit dem oben beschriebenen Puffer 1 : 6 verdünnt, über Membranfilter (Porengröße: 0,45 µm) filtriert und in die Porenschleife (25 µl) eingespritzt. Es wurden Doppelbestimmungen ausgeführt.

3.3.8 Orientierende Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenhydrophobizität

Die Oberflächenhydrophobizität der Magermilchproben wurde nach der Methode von Lieske und Konrad [1994] bestimmt. Grundlage dieser Methode ist die Annahme, dass nichtionische Detergenzmoleküle bevorzugt an hydrophobe Proteine binden. Durch Messung der Extinktion der Proben mit Emulgatorzusatz (Tween 80), im Vergleich zur Extinktion der Proben ohne Emulgatorzusatz, kann die Oberflächenhydrophobizität berechnet werden.

Die Milchproben wurden mit einem 0,01 mol/l Phosphatpuffer (pH 6) auf einen Proteingehalt zwischen 0,05 und 0,10 % verdünnt. Es erfolgte eine Dreifachbestimmung. 50 µl der Eiweißlösung wurden jeweils in ein Röhrchen pipettiert und bei der Hälfte der Proben 50 µl Tween 80 (0,25 %) dazugegeben. Die mit Tween 80 angereicherten Proben wurden für 10 Minuten bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Proben wurden mit 2,5 ml gelöstem Farbstoff (BIO-RAD Protein Assay) aufgefüllt, umgerührt und 12 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit bindet sich der Farbstoff an das Protein. Anschließend wurde die Extinktion der Milchproben bei einer Wellenlänge von 595 nm im Spektralphotometer (UVIKON 941 PLUS, Kontron Instruments, Neufahrn) gemessen. Als Nullprobe wurde Phosphatpuffer bzw. Phosphatpuffer mit Tween 80 verwendet. Aus den gemessenen Extinktionen wurden die Mittelwerte gebildet und mit folgender Formel die Oberflächenhydrophobizität berechnet:

$$PH = \frac{EoT - EmT}{EoT} * 100 = \frac{[\text{nicht polare Reste}]}{[\text{nicht polare Reste}] + [\text{polare Reste}]} \quad (3-3)$$

EoT = Extinktion ohne Tween 80

EmT = Extinktion mit Tween 80

3.4 Charakterisierung der Makrostruktur von Milchsäumen

Die Methodik zum Aufschäumen von Milch ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Wenn nicht anders beschrieben wurden die Proben bei 50 °C aufgeschäumt.

Zur Charakterisierung der Makrostruktur des Schaums wurden nach dem Aufschäumen der Milchproben Analysen vorgenommen. Im folgenden Abschnitt sind die unterschiedlichen Methoden beschrieben.

3.4.1 Drainage

Die Menge an Drainageflüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit ist ein Maßstab für die Schaumstabilität. Zur Bestimmung der Drainageflüssigkeit wurde ein schaumgefüllter Glaskolben auf einen Trichter mit Glasfritte gesetzt (vgl. Abb. 4.2) und an einem Stativ befestigt. Unterhalb dieser Vorrichtung wurde ein Erlenmeyerkolben auf eine tarierte Waage gestellt und die Drainageflüssigkeit des Schaums aufgefangen. Die Gewichtsdaten wurden bis zu einer Standzeit von 5 Minuten abgelesen und in der folgenden Standzeit direkt auf einen Rechner, der mit der Waage verbunden war, übertragen. Zur Berechnung der prozentualen Drainage wurde folgende Formel verwendet:

$$\text{Drainage}[\%] = \frac{\text{Masse}_{\text{Drainage}}[\text{g}]}{\text{Masse}_{\text{Schaum}}[\text{g}]} * 100 \quad (3-4)$$

3.4.2 Schaumdichte

Die Masse des Schaums wurde durch Wiegen des Glaskolbens ohne Schaum und mit einem Inhalt von 200 cm³ Schaum bestimmt. Die Dichte wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Dichte}_{\text{Schaum}}[\text{g/ml}] = \frac{\text{Masse}_{\text{Schaum}}[\text{g}]}{\text{Volumen}_{\text{Schaum}}[\text{cm}^3]} \quad (3-5)$$

Mit Hilfe der Schaumdichte kann durch folgende Formel der Aufschlag bzw. Overrun kalkuliert werden:

$$\text{Overrun} [\%] = \frac{\rho_{\text{Milch}} - \rho_{\text{Schaum}}}{\rho_{\text{Schaum}}} * 100 \quad (3-6)$$

Eine abnehmende Schaumdichte bedeutet einen zunehmenden Overrun.

3.4.3 Bildanalyse der Schaumstruktur

Bildanalytische Methoden ermöglichen eine detaillierte Betrachtung der Schaumstruktur und die quantitative Auswertung der Blasengröße und -verteilung. Die Milchsäume wurden mit einer hochauflösenden DMC Digital Microscope Camera (Polaroid Model DMC1, Polaroid Corporation, Cambridge/USA) mit einem Makrozoom-Objektiv (EHD 10X, $f = 20 - 200$ mm, F5.6, EHD Imaging GmbH, Damme) aufgenommen (s. Abb. 3.3). Die Kamera war direkt mit einem PC verbunden. Um den Einfluss der Standzeit auf die Blasengrößenverteilung der Säume als Maß für die Schaumstabilität zu messen, wurden diese nach 1 und 20 Minuten fotografiert und die Bilder abgespeichert. Die Auswertung der gespeicherten Bilder erfolgte mit dem Bildauswertungsprogramm Image-Pro Plus Version 4.1 (Media Cybernetics, USA). Zur besseren Erkennung der häufig dicht gepackten Blasen wurden die Negative der digitalen Bilder mit einem Gauss-Filter (3x3) zur rauschunterdrückenden Glättung bearbeitet. Durch eine Schwellenwertoperation (Threshold) wurde das Bild in die Objekte und den Hintergrund segmentiert (s. Abb. 3.3). Der zusätzliche Einsatz eines Watershed Filters ermöglichte die Trennung sich berührender Blasen. Angeschnittene Blasen wurden aus der Auswertung entfernt.

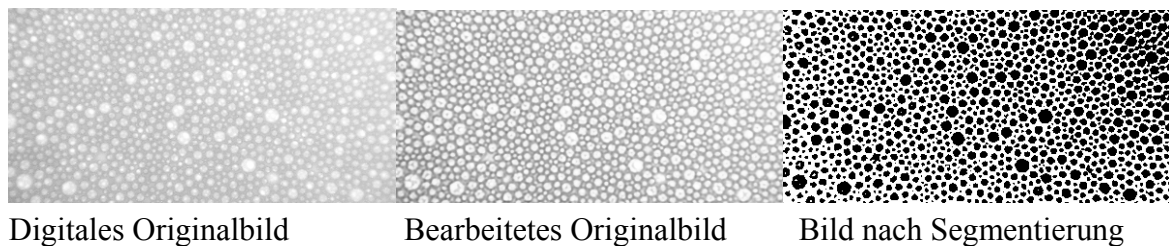


Abb. 3.3: Bearbeitung digitaler Bilder zur Auswertung der Blasengrößenverteilung

Die Größenverteilung der Blasendurchmesser von Säumen wurde durch Auswertung der digitalen Bilder bestimmt. Für jedes Bild wurde die Größenverteilung der durchschnittlichen Durchmesser von mindestens 200 Blasen ermittelt. Die berechneten Daten wurden in Größenklassen (Klassengröße (x) = 0,1 mm, $d_1 < x \leq d_2$) eingeordnet und die Anteile der Durchmesser in den Größenklassen berechnet (Anzahlverteilung).

$$Q_r(x_i) = \frac{\text{Menge aller Teilchen} \cdot \text{mit } x \leq x_i}{\text{Gesamtmenge aller Teilchen}} \quad (3-7)$$

Die Untersuchungen zur Größenverteilung der Blasendurchmesser von Säumen beruhen auf Dreifachbestimmungen. Innerhalb einer Dreifachbestimmung wurde für jeden Aufschäumversuch die Größenverteilung der Blasendurchmesser ermittelt und aus diesen Daten wurden die

Mittelwerte und Standardabweichungen der Anteile der Blasendurchmesser in den Größenklassen bestimmt.

Die Darstellung der Verteilungen der Durchmesser erfolgte anhand von Anzahlverteilungen. Im allgemeinen werden bei der Charakterisierung von Emulsionen zudem häufig Oberflächen- und Volumenverteilungen der Partikeldurchmesser angegeben. Diese Darstellungsform wurde bei den Größenverteilungen der Durchmesser von Schäumen nicht verwendet, da die Blasen in einem Schaum (nach 20 Minuten Standzeit) nicht ausschließlich Kugelform besitzen und somit keine einheitliche Berechnung möglich war.

In Abbildung 3.4 ist ein Histogramm der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen dargestellt. Um bei den Auswertungen eine bessere Übersicht zu erlangen, wurden die Anteile in den einzelnen Klassen anhand von Punkten dargestellt und miteinander verbunden. Die so erhaltene Kurve stellt eine annähernde Größenverteilung der Blasendurchmesser dar.

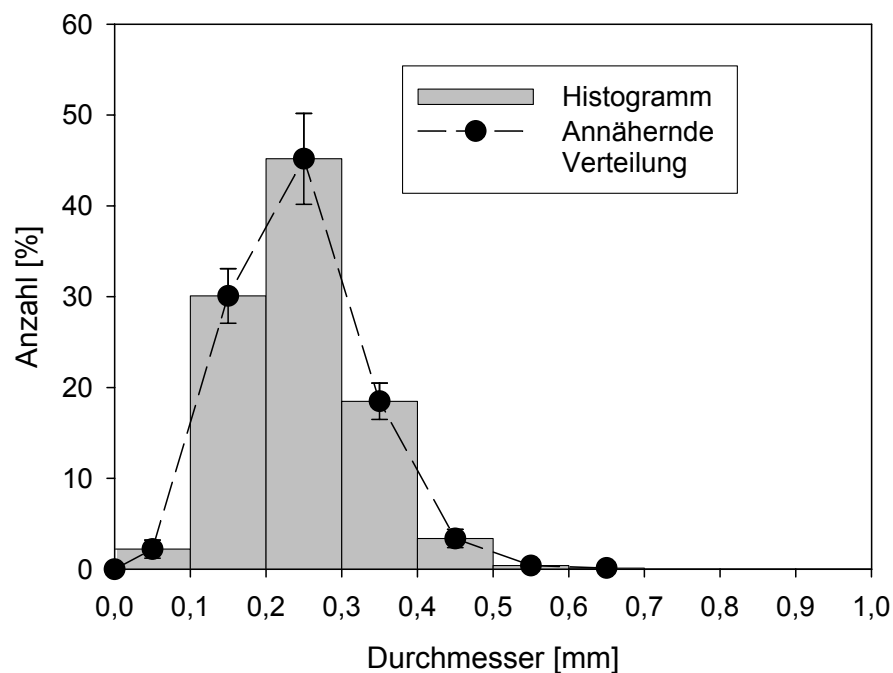


Abb. 3.4: Histogramm und daraus abgeleitete annähernde Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen

Die Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen wurde anhand der Größenverteilungsparameter Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$) charakterisiert.

Spannweite (span)

$$\text{span} = \text{maximaler Blasendurchmesser} - \text{minimaler Blasendurchmesser} \quad (3-8)$$

Die Spannweite wird definiert als obere Grenze der letzten Messwertklasse (maximaler Blasendurchmesser) minus untere Grenze der ersten Messwertklasse (minimaler Blasendurchmesser). Eine geringere Spannweite bedeutet eine engere Verteilung der Durchmesser.

Arithmetischer Mittelwert (d_{10})

$$d_{10} = \frac{d_1 + d_2 + d_3 \dots + d_N}{N} \quad (3-9)$$

Der arithmetische Mittelwert (d_{10}) ist der Durchschnitt der Durchmesser aller Teilchen in einer Probe.

Medianwert ($d_{50,0}$)

Der Medianwert ist derjenige Wert in der nach Größe der Einzelwerte geordneten Reihe, welcher die Reihe halbiert. Er teilt also die Verteilung in zwei gleiche Hälften, so dass jeder Teil 50 % der Verteilung ausmacht. Im Gegensatz zum arithmetischen Mittelwert ist der Medianwert von Extremwerten unbeeinflusst.

Innerhalb einer Dreifachbestimmung wurden für jeden Aufschäumversuch die Größenverteilungsparameter der Verteilungen der Blasendurchmesser ermittelt und hieraus die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

3.4.4 Neuronale Netze (Artificial Neuronal Networks ANN)

Bei der neuronalen Netzanalyse auf Grundlage chemischer Produktmerkmale handelt es sich um eine Datenanalyse mit dem Ziel einer Merkmalsextraktion, wodurch der laboranalytische Aufwand deutlich reduziert werden kann [Meisel, 2001, Meisel et al., 1997]. In Bezug auf Schaumanalysen stellt die ANN eine Möglichkeit da, die Schaumstabilität durch die Kombination bestimmter Parameter vorherzusagen.

Zur Merkmalsextraktion soll das ANN einen mathematischen Zusammenhang zwischen Schaumstruktur (digitales Bild), chemischen und physikalischen Eigenschaften der Milch und der Schäume, sowie der Schaumstabilität finden bzw. darstellen. Zur Auswertung der Daten wurde die Software EasyNN plus (Vers. 3.0, Copyright © Stephen Wolstenholme, 2002-2003) verwendet. Als repräsentativer Datensatz wurden die Ergebnisse von 50 Aufschäumversuchen zusammengestellt. Als Inputfaktoren wurden digitale Bilder der Schäume, Protein- und Fettgehalt, Viskosität, d_{43} -Wert, Grenzflächenspannung, sowie die Dichte der Milchpro-

ben (50 °C) und der Schäume verwendet. Ein Schaum, der eine Drainagerate unter 80 % aufwies, wurde als stabil (1) bewertet, bei einer Drainagerate über 80 % als instabil (0).

3.5 Charakterisierung der Mikrostruktur von Milchsäumen

3.5.1 Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-Page)

Bei der SDS-Page wird die Probe vor der Elektrophorese unter Hitzeeinwirkung mit dem anionischen Detergenz Natriumdodecylsulfat (SDS) inkubiert. Die Proteine werden denaturiert und an die Peptidketten lagert sich mit einem konstanten Masseverhältnis von 1,4 g SDS /g Polypeptid Dodecylsulfat an, so dass alle Proteinmoleküle negative Ladungen tragen, die der Länge der Peptidketten annähernd proportional sind. Die innere Ladung der Polypeptidketten wird bei diesem Vorgang überdeckt, so dass die SDS-Polypeptid-Komplexe mit wenigen Ausnahmen das gleiche Masse-Ladungs-Verhältnis haben.

Bei der Elektrophorese dient ein Polyacrylamidgel mit einem Gradienten (4 - 23 %) als Träger. Durch die unterschiedlich großen Poren des Gels wird ein Molekularsiebeffekt erzielt, so dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Moleküle im elektrischen Feld nicht nur durch ihre Ladung, sondern zum überwiegenden Teil durch ihre Größe bestimmt wird. Nach der Elektrophorese werden die Proteine im Gel fixiert und angefärbt. Durch den Vergleich der Proteinbanden mit den Banden der mitgeführten Standardproteine ist eine Beurteilung der Molekülgröße möglich.

Die Durchführung der Elektrophorese erfolgte wie unter VDLUFA, Methodenbuch VI beschrieben. Es wurde eine Mini-Protean 3 Electrophoresis Cell Anlage (BIO-RAD, Hamburg) verwendet. Die angegebenen Mengen zur Herstellung der Gele wurden auf das Volumen der verwendeten Anlage umgerechnet.

Das Anfärben der Proteinbanden erfolgte mit dem Farbstoff Coomassie-Brilliant-Blau G250. Der Farbstoff bindet unspezifisch an kationische und nichtpolare, hydrophobe Seitenketten verschiedener Aminosäuren der Proteine.

Die Auswertung der Proteinanteile erfolgte mit Hilfe der Software TotalLab2.1 (Nonlinear Dynamics Ltd (Floretics international), New Castle Eupon Tyne/Großbritannien, deutscher Vertrieb: Biostep, Jahnsdorf).

3.5.2 Messungen von rheologischen Grenzflächeneigenschaften in Milch

Die Messung der rheologischen Grenzflächeneigenschaften (Grenzflächenelastizität bzw. -viskosität) erfolgte an der Royal Veterinary- and Agricultural University, Department of Dairy and Food Science in Kopenhagen (Dänemark) mit einem CIR-100 Interfacial Rheometer (Camtel). Der Aufbau des Rheometers ist in Abbildung 3.5 dargestellt. 5 ml Milch wurde

in ein Glasgefäß einpipettiert und das Gefäß auf den Probentisch des Rheometers gestellt. Die Probe wurde anschließend durch das Heizpeltier des Gerätes auf die gewünschte Messtemperatur (22 °C) temperiert.

Ein nahezu reibungsfreier Aufhängungsmechanismus ist der Antrieb an dem Messgeometrie (DuNoüy-Ring) befestigt ist. Der Ring oszilliert mit einer normierten Resonanzfrequenz (3 Hz, 1250 μ rad). Der DuNoüy-Ring wird automatisch an die Grenzfläche Milch/Luft positioniert und beansprucht die Probe unter Oszillation. Wenn der Ring an der Grenzfläche positioniert ist, verändern sich die Resonanzfrequenz und Amplitude in Abhängigkeit der Elastizität und Viskosität der Grenzfläche. Ein hochauflösender Auslenkungssensor registriert die Deformationsamplituden in einem Bereich von $\pm 1^\circ$.

Die Rückkopplung innerhalb des Regelkreises stellt aus Frequenz und Amplitude der Oszillation die ursprüngliche Resonanz wieder her. Aus den Werten des Rückkopplungssignals bedingt durch die Wiederherstellung der Resonanzfrequenz wird das Elastizitätsmodul (G') kalkuliert. Das Signal bedingt durch die Wiederherstellung der Amplitude ist Grundlage der Berechnung des Viskositätsmoduls (G''). Das Elastizitätsmodul (Speichermodul) G' ist ein Maß für die Kräfte, die einen Rückgang der Verformung bewirken. Das Viskositätsmodul, auch Verlustmodul genannt, ist ein Maß für die Viskosität.

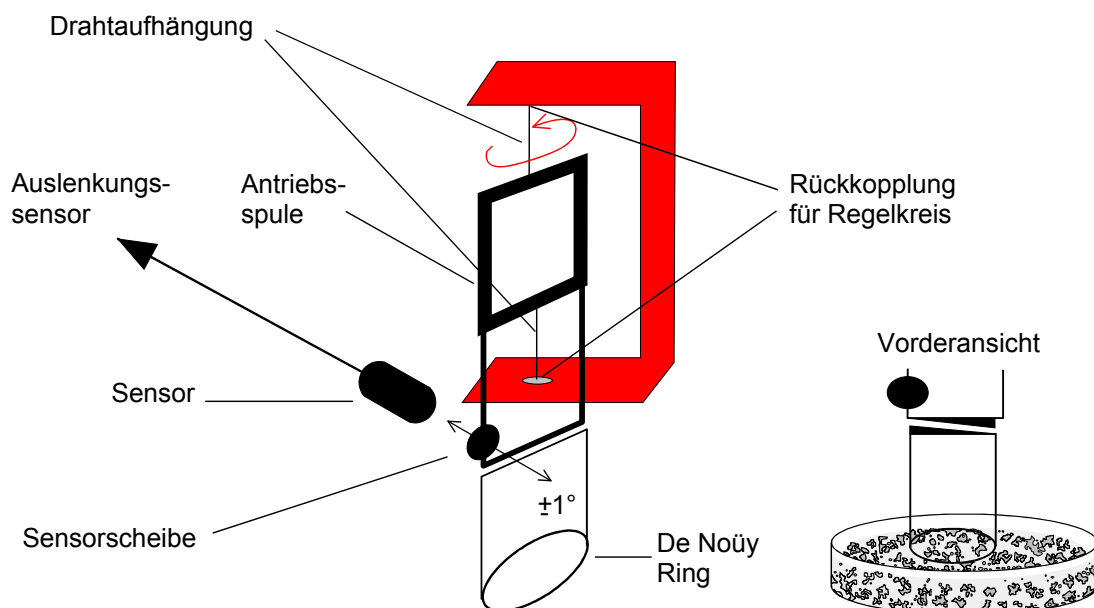


Abb. 3.5: Aufbau des CIR 100 Interfacial Tensiometer

3.5.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Zur Betrachtung der Partikelverteilung in Schäumen aus fetthaltiger Milch nach 20 Minuten Standzeit wurden diese lichtmikroskopisch (BX 50, Olympus, Hamburg) untersucht. Die Bilder wurden mit Hilfe einer hochauflösenden DMC Digital Microscope Camera (Polaroid Model DMC1, Polaroid Corporation, Cambridge/USA) im Hellfeld und Phasenkontrast in 400facher bzw. 1000facher Vergrößerung aufgenommen (40er bzw. 100er Objektiv, 10er Okular).

3.5.4 Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Fettverteilung in Schäumen wurden diese fluoreszenzmikroskopisch untersucht. Ziel war es, mit Hilfe dieser Methode eine genauere Betrachtung der Fettkugeln zu ermöglichen. Zur Untersuchung der fetthaltigen Schäume wurde ein Forschungsmikroskop mit einem Fluoreszenzkondensator (BX 50, Fa. Olympus, Hamburg) verwendet. Zum Anfärben der Fette in den Schäumen wurde der Fluoreszenzfarbstoff Nilrot verwendet. Dieser Farbstoff ist löslich und stark fluoreszierend in organischen Lösungen und eignet sich zum Anfärben von Fetten [Greenspan & Stanley, 1985]. Nilrot wurde in Azeton gelöst (0,01 %). Durch die Zugabe einer Fuchsinlösung (0,01 %) konnte der Kontrast der mikroskopischen Bilder erhöht werden [King, 1955]. Der Schaum wurde auf den Objektträger aufgetragen und jeweils ein Tropfen Nilrot- und Fuchsinlösung dazugegeben. Die Anregung des Fluoreszenzfarbstoffes erfolgte mit einer Halogenlampe (100 W, Fa. Philips).

Zusätzlich wurde untersucht, ob es auch bei einer direkten Zugabe der Nilrotlösung zu der Milchprobe vor dem Aufschäumen zu einer Schaumbildung kommt. Hierzu wurde 1 ml Nilrotlösung in die Milchprobe gegeben und anschließend aufgeschäumt. Mit Hilfe einer Digitalkamera (Polaroid Model DMC1, Polaroid Corporation, Cambridge/USA) wurden Bilder der Schäume aufgenommen.

3.5.5 Präparation der Schäume für elektronenmikroskopische Untersuchungen

Um detaillierte Erkenntnisse über den Aufbau der Grenzfläche Luft/Wasser in Milchsäumen zu erhalten, wurden die Schäume elektronenmikroskopisch untersucht. Als Probenmaterial wurden frisch aufgeschäumte Milchproben sowie Milchsäume nach einer Standzeit von 20 Minuten verwendet. Für die Elektronenmikroskopie müssen sehr dünne (0,1 μm) und im Vakuum beständige Präparate hergestellt werden. Daher wurden die Proben in flüssigem Propanstrahl eingefroren und ein Präparatabdruck (Gefrierbruchtechnik) hergestellt.

3.5.5.1 Einfrieren der Schäume

Die Schäume wurden im flüssigen Propanstrahl eingefroren (Jet-Gefriergerät JFD 030, Balzers, Lichtenstein). Eine Übersicht des Präparationsvorgangs ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Eine Spatelspitze Schaum wurde auf ein Goldträgernetzchen ($0,7\ \mu\text{m}$ dick, $3,05\ \text{mm}$ Durchmesser, Gilder Netzchen, BAL-TEC, Witten/Deutschland) aufgebracht (2) und das Netzchen mit dem Schaum auf ein kupfernes Trägerplättchen (flache Oberfläche, $4,5\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$, $0,6\ \text{mm}$ hoch, BAL-TEC, Witten/Deutschland) platziert (3). Ein zweites Trägerplättchen (mit Vertiefung, $4,5\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$, $0,6\ \text{mm}$ hoch, BAL-TEC, Witten) wurde oben aufgesetzt (4-5). Dieses „Präparat-Sandwich“ wurde in den Probenhalter eingesetzt und in das Jet-Gefriergerät (JFD 030, Balzers, Lichtenstein) überführt. Beim Herunterdrücken des Probenhalters wurde kurzfristig ein Propangas-Ventil geöffnet und flüssiges Propan froh das „Präparat-Sandwich“ bei $-180\ ^\circ\text{C}$ ein. Anschließend wurden die Präparate aus dem Einfriergerät entnommen und in flüssigen Stickstoff überführt.

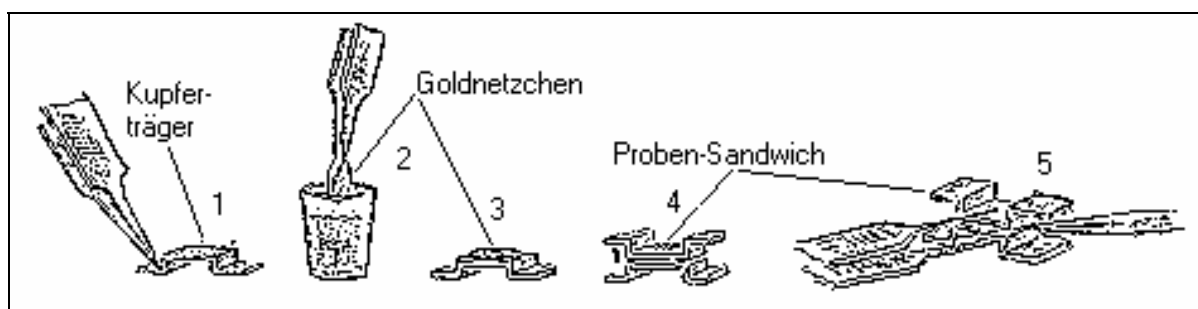


Abb. 3.6: Herstellung eines Sandwich-Präparates (Quelle: Gebrauchsanleitung Jet-Gefriergerät)

3.5.5.2 Herstellung des Präparatabdrucks (Gefrierbruchtechnik)

Es wurden jeweils drei der in flüssigen Stickstoff gelagerten Sandwich-Präparate in eine vorgekühlte Doppelabdruckeinrichtung (BAL-TEC, Witten) eingeführt. Die Abdruckeinrichtung mit den drei Proben wurde in die Vakuumkammer einer Hochvakuum-Gefrierätzanlage (BA 360 M, Balzers, Lichtenstein) gesetzt und befestigt. Der Objektträgertisch der Vakuumkammer wurde zur besseren Kälteübertragung mit flüssigem Frigen bepinselt. Die Kammer wurde geschlossen und ein Hochvakuum aufgebaut. Bei einer Temperatur von $-120\ ^\circ\text{C}$ wurde die Doppelabdruckeinrichtung aufgerissen, so dass die eingefrorenen Schäume gebrochen wurden. Aus diesen Stücken ragten nun an manchen Stellen die in der Milch enthaltenen Teilchen wie Fettkügelchen und Caseinteilchen heraus oder waren entlang natürlicher Grenzflächen aufgebrochen. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft ein Überblick der erzeugten Strukturen durch die Gefrierbruchtechnik abgebildet.

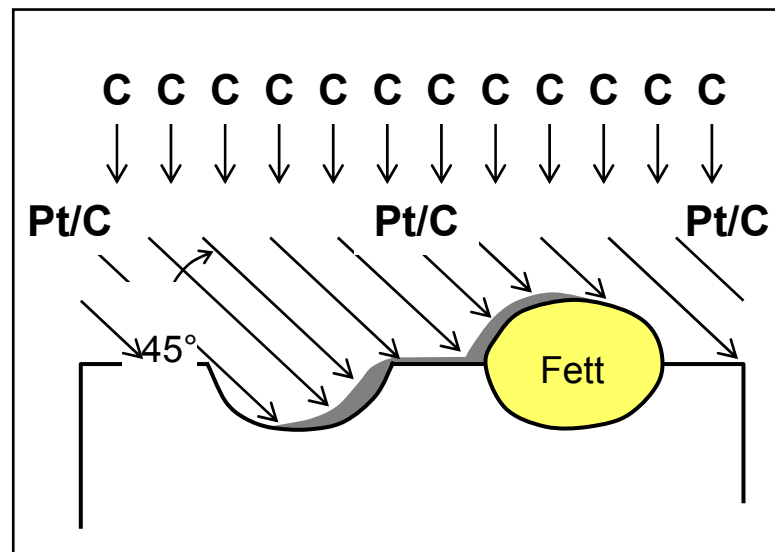


Abb. 3.7: Gefrierbruchtechnik (Pt/C = Platin/Kohlenstoff; C = Kohlenstoff)

Die Brechung der Probe erfolgte entlang innerer Oberflächen. Wenn große Partikel, Fettkugeln oder koalesziertes Fett vorlagen, konnten diese auch gebrochen werden. Damit die freigelegten Objektdetails einer elektronenmikroskopischen Untersuchung zugeführt werden konnten, wurde von der Oberfläche ein Abdruck hergestellt. Im Vakuum wurden Platin und Kohlenstoff (Winkel 45°) verdampft, wobei sich eine dünne Schicht auf dem Objekt niederschlug. Zur Verstärkung wurde mit Kohlenstoff (Winkel 90°) beschattet. Nach dem Aufdampfen der Abdruckschicht wurde die Vakuumanlage belüftet, die Kupferträger mit den Goldträgernetzchen und den bedampften Bruchstücken entnommen, in destilliertes Wasser gegeben und somit die Abdruckschicht isoliert. Um weitere Objektreste von der Kohle-Platin-Schicht zu entfernen, wurde der Abdruck 30 Minuten in Chlorbleichlauge, wieder in destilliertes Wasser, Azeton und nochmals in destilliertes Wasser gegeben. Anschließend wurde der Abdruck auf Papier getrocknet und konnte nun für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen verwendet werden [Böhler, 1969, Buchheim, 1971, Kaláb, 1981, Schmidt & Buchheim, 1992].

3.5.5.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die mit Hilfe der Gefrierbruchtechnik hergestellten Präparate wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (FEI Company, Philips, Niederlande) untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV ($1,5 \times 10^8$ m/s). Durch das Bedampfen der Proben mit Platin und Kohlenstoff (s. Kapitel 3.5.5.2) waren unterschiedliche Schichtdicken entstanden, die unterschiedlich durchlässig für den Elektronenstrahl waren. Hierdurch entstand ein Bild mit

unterschiedlichen Grauschattierungen, die die Struktur des Präparates widerspiegeln. Die Bilderfassung erfolgte auf Planfilm (Kodak).

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Fr. Dr. Schrader (Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL), Institut für Chemie und Technologie der Milch, Standort Kiel).

3.6 Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse

Die Daten der Messungen der Milchproben von Viskosität, Oberflächenspannung und Partikelgrößenverteilung beruhen auf Doppelbestimmungen. Die Analyse der Drainage (Kap. 3.4.1), Schaumdichte (Kap. 3.4.2) und Blasengrößenverteilung (Kap. 3.4.3) erfolgte durch Dreifachbestimmungen. Aus den Daten der Dreifachbestimmung wurde der Mittelwert, sowie die Standardabweichung (s_r , s. Formel. 3-10) berechnet. Eine detaillierte Beschreibung der Auswertung der Blasendurchmesser von Schäumen ist im Kapitel 3.4.3 zusammengefasst.

$$s_r = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (3-10)$$

n = Anzahl der Messwerte
 x = Messwert

Die Bestimmung der Präzision der Methode erfolgte anhand der Berechnung des Gesamtmittelwertes (\bar{x}), der Wiederhol-Standardabweichung (s_r), der Wiederholgrenze (r) und des Wiederhol-Variationskoeffizienten ($V(x)$) innerhalb einer Versuchsreihe ($n = 8-9$) gemäß DIN ISO 5725-1 (s. auch Kap. 4.2.1).

Die Wiederholgrenze (r) ist der Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % erwartet werden kann.

Für r gilt gemäß DIN ISO 5725:

$$\text{Wiederholgrenze} \quad r = 2,8 * s_r \quad (3-11)$$

Hieraus kann der Wiederhol-Variationskoeffizient berechnet werden

$$\text{Wiederhol-Variationskoeffizient} \quad V(x) = \frac{s_r * 100}{\bar{x}} [\%] \quad (3-12)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorversuche

Aus Rohmilch wurde Vollmilch (3,5 % Fett), fettarme Milch (1,6 % Fett) und Magermilch hergestellt. Die Milchproben wurden homogenisiert, unterschiedlich wärmebehandelt und gelagert. Das Aufschlagen der Proben erfolgte mit drei verschiedenen haushaltsüblichen Geräten (Aero Latte, Quirlbesen und Bodum-Milchaufschäumer). Es wurden die Parameter Fettgehalt, Erhitzungsverfahren, Aufschlagtemperatur, Lagerdauer und Lagerungstemperatur der Milchproben variiert. Durch die Aufschäumversuche konnten erste Ergebnisse zur Charakterisierung von Milchsäumen erzielt werden. In Abhängigkeit des Aufschlaggerätes zeigten sich unterschiedliche Schaumstrukturen. Säume aus Magermilch erreichten generell das höchste Volumen, während fettarme im Mittel zu den niedrigsten Schaumvolumina führte. Die Stabilität der Säume in Abhängigkeit des Fettgehaltes war nicht eindeutig unterschiedlich. Die bei 50 °C aufgeschäumten Milchproben wiesen eine deutlich bessere Stabilität auf als die auf 70 °C erhitzten. Das Wärmebehandlungsverfahren war bei frischen Proben für die Schaumfähigkeit von untergeordneter Bedeutung. Eine längere Lagerzeit führte nur bei fetthaltigen Sterilmilchproben zu einer abnehmenden Schaumbildung und –stabilität [Wieczorek, 2002, Hoffmann et al., 2002].

Das reproduzierbare Aufschäumen von Milch mit Handaufschlaggeräten ist relativ schwierig, da die Vergleichsgrenze der Prüfergebnisse hoch ist. Um mit einer reproduzierbaren Technik aufschäumen zu können, wurde nach einer weiteren Methode gesucht, mit der Milch manuell unabhängig aufgeschäumt werden kann und die im Labormaßstab einsetzbar ist.

Untersucht wurde zunächst das Aufschäumen von Milch mit einem Standmixer. Um die Temperatur während des Aufschäumens konstant zu halten, wurde ein Plexiglasaufsatz zusätzlich mit einem Wassermantel umgeben. Es zeigte sich, dass bei dieser Aufschäummethode nur sehr wenig Schaum entsteht und die Abnahme der Säume zur weiteren Analyse und die genaue Beobachtung des Schaumstrukturen nicht möglich ist. In nachfolgenden Versuchen wurden daher die Schaumbildungseigenschaften von Milch durch das Einpressen von Luft durch eine Membran untersucht. In ersten Versuchen wurde dies durch eine Sintermetallmembran in einem Plexiglasrohr realisiert. Mit dieser Aufschäummethode entstand in kurzer Zeit sehr viel Schaum, der auch über einen längeren Zeitraum stabil war. Zusätzlich wurde versucht, die Schaumstabilität durch Leitfähigkeitsmessungen zu charakterisieren. Da dieses Verfahren jedoch keine ausreichende Präzision ergab, wurden die Schaumdichte und die Drainage durch Wägung ermittelt. Hierzu musste es möglich sein, den Schaum von der Aufschäumenanlage abzunehmen, ohne ihn dabei zu zerstören. Als Resultat dieser Vorversuche wurde eine Aufschäumenanlage entwickelt, die aus zwei Teilen besteht, wobei der obere Teil, in dem der Schaum sich befindet, abnehmbar ist. Die ablaufende Drainageflüssigkeit kann somit in einem zusätzlichen Gefäß aufgefangen werden und die Menge auf einer tarierten Waage

erfasst werden. Eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Aufschäum-
methode ist in Kapitel 4.2 dargestellt.

4.2 Entwicklung einer Methodik zum reproduzierbaren Aufschäumen von Milch

Ein Ziel der Untersuchungen war, ein Verfahren zum reproduzierbaren Aufschäumen von
Milch zu entwickeln. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Vorversuchen
(s. Kap. 4.1) und um eine zusätzliche Scherbeanspruchung der Inhaltsstoffe durch ein Rühr-
werk zu vermeiden, wurde eine Glasfritte derart modifiziert, dass Milchproben ausschließlich
mit Luft aufgeschäumt werden können. Die in den vorliegenden Untersuchungen eingesetzte
Anlage zum Aufschäumen von Milch ist in Abbildung 4.1 und 4.2 dargestellt.

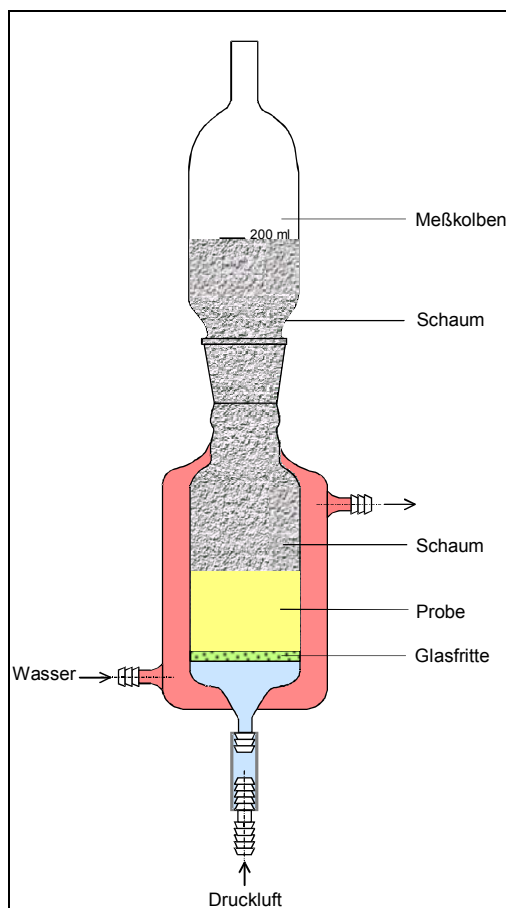


Abb. 4.1: Aufschäumen von Milch mit
Luft durch eine Glasfritte

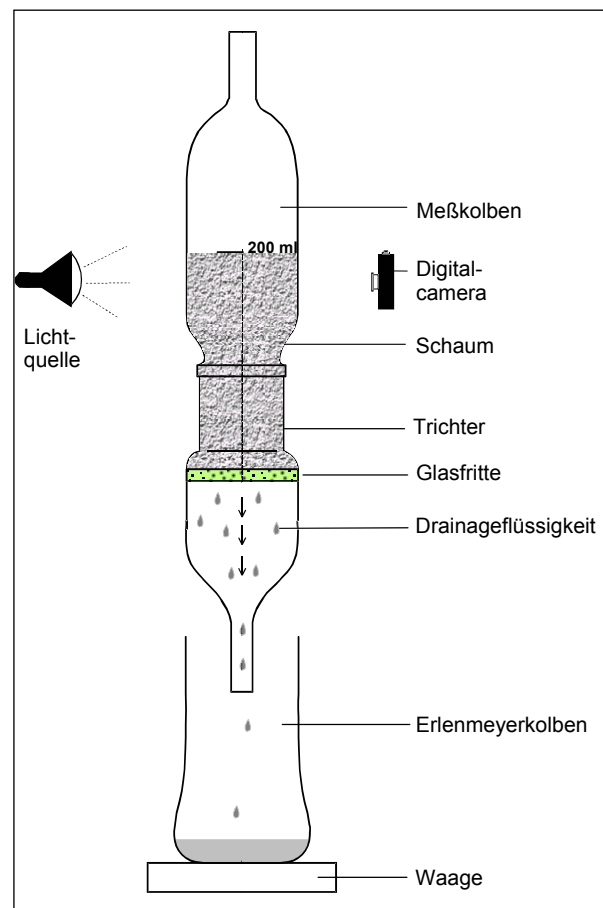


Abb. 4.2: Bestimmung der Drainageflüssigkeit
und Blasengrößenverteilung

Die Anlage stellt eine Weiterentwicklung bereits beschriebener Aufschäumenanlagen dar
[Waniska & Kinsella, 1979, Yu & Damodaran, 1991, Fains et al., 1997, Ralet & Gueguen,
2001]. Sie besteht aus einem doppelwandigen Glaskörper und einem abnehmbaren Glaskol-
ben. Der Schaum wird in dem mit Warmwasser beheizten doppelwandigen Glaskörper durch

das Einblasen von Luft (4 l/h) über eine Glasfritte (Porengröße 9 bis 15 μm) erzeugt. Bei einem Schaumvolumen von 200 cm^3 im Glaskolben wird die Gaszufuhr gestoppt und der Glaskolben am oberen Ende mit einem Stopfen verschlossen, vom unteren Glaskörper abgenommen und auf einen Trichter mit einer Glasfritte (Porengröße 90 bis 150 μm) gesetzt (s. Abb. 4.2). Die Bestimmung der Schaumdichte, der Drainage und der Blasengrößenverteilung sind in den Kapiteln 3.4.1 bis 3.4.3 beschrieben.

4.2.1 Präzision der Aufschäummethode

Die Präzision ist gemäß DIN ISO 5725 definiert als „Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen unabhängigen Ermittlungsergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen gewonnen sind“.

Bei der verwendeten Aufschäummethode (s. Kap. 4.2) wurden die Schaumdichte und die Drainage der jeweiligen Proben gemessen. Die Aufschäumtemperatur betrug 50 $^{\circ}\text{C}$. Zur Bestimmung der Präzision der beiden Parameter wurden pasteurisierte und ultrahoherhitze Milchproben mit Fettgehalten von 1,5 und 3,5 % jeweils einen Tag bei 4 bis 6 $^{\circ}\text{C}$ gelagert und am folgenden Tag aufgeschäumt. In Tabelle 4.1 sind die Versuchsreihen zusammengefasst.

Tab. 4.1: Versuchsreihen zur Bestimmung der Präzision der Aufschäummethode

Versuchsreihe	Fettgehalt [%]	Erhitzungsverfahren	Aufschäumversuche
V1	1,5	PAST	8
V2	3,5	PAST	8
V3	1,5	UHT	8
V4	3,5	UHT	9

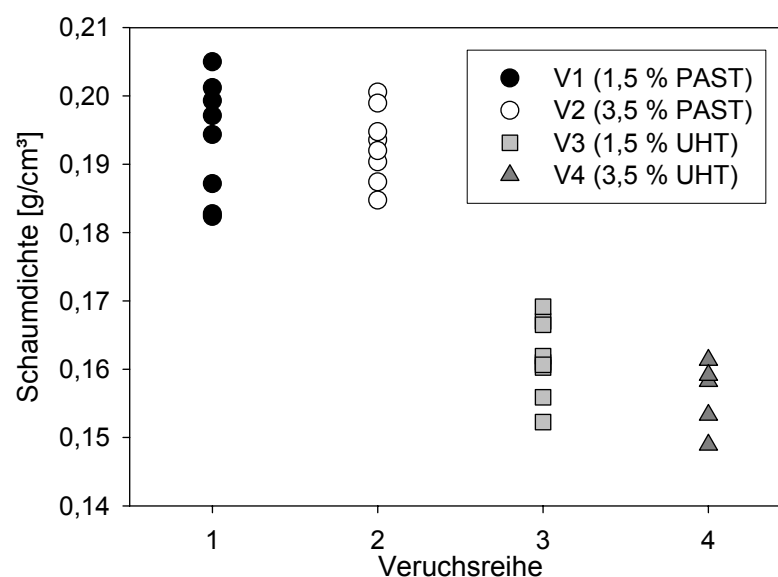


Abb. 4.3: Dichte von Schäumen aus den Versuchsreihen 1 bis 4

Innerhalb einer Versuchsreihe wurden 8 oder 9 Aufschäumversuche ausgeführt ($n = 8 - 9$). Die Dichte der Schäume aus Milch der einzelnen Versuchsreihen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Präzisionsdaten der Messungen der Schaumdichte sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Formeln zur Berechnung der Wiederhol-Standardabweichung (SD), Wiederholgrenze (r) und des Variationskoeffizienten $V(x)$ sind in Kapitel 3.7 beschrieben.

Tab. 4.2: Präzisionsdaten (Mittelwert (MW), Wiederhol-Standardabweichung (SD), Wiederholgrenze (r) und Wiederhol-Variationskoeffizient ($V(x)$), der Messungen der Dichte von Schäumen [g/cm^3] der Versuchsreihen V1 bis V4

Versuchsreihe	MW [g/cm³]	SD	r [g/cm³]	V(x) [%]
V1 (1,5 % PAST)	0,194	0,009	0,025	4,64
V2 (3,5 % PAST)	0,193	0,005	0,014	2,59
V3 (1,5 % UHT)	0,162	0,005	0,014	3,09
V4 (3,5 % UHT)	0,154	0,005	0,014	3,25

Aus Abbildung 4.3 und Tabelle 4.2 wird deutlich, dass die Wiederholgrenze (r) der Schaumdichte in Versuchsreihe V1 $0,025 \text{ g}/\text{cm}^3$ beträgt. Dies bedeutet, dass die Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen gemessenen Dichten von Schäumen aus pasteurisierter Milch (1,5 % Fett) mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % maximal $0,025 \text{ g}/\text{cm}^3$ beträgt. Die Wiederholgrenze der Messungen in den Versuchsreihen V2 bis V4 ist dagegen geringer ($0,014 \text{ g}/\text{cm}^3$). Der Variationskoeffizient der Messungen liegt in allen Versuchsreihen unterhalb von 5 %.

Zur Beurteilung der Stabilität von Schäumen wird die Drainage in Abhängigkeit von der Standzeit als geeigneter Parameter beschrieben. In Abbildung 4.4 ist die Wiederholgrenze (r) der Drainage von Schäumen der Versuchsreihen V1 bis V4 (s. Tab. 4.1) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Tabelle 4.3 zeigt die berechneten Präzisionsdaten der Drainage innerhalb der einzelnen Versuchsreihen nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit. Aus Abbildung 4.4 ist zu erkennen, dass sich die Wiederholgrenze (r) der Drainage innerhalb einer Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Standzeit verändert. Besonders deutlich ist dies in den Versuchsreihen V3 und V4 zu beobachten, in denen ultrahoherhitze Milchproben aufgeschäumt wurden. In Versuchsreihe V3 sinkt die Wiederholgrenze (r) von maximal 5 % nach 1 Minute Standzeit auf 2,3 % nach 20 Minuten Standzeit (s. auch Tab. 4.3). Im Vergleich zu den Versuchsreihen V3 und V4, sind in den Versuchsreihen V1 und V2 (pasteurisierte Milchproben) die Wiederholgrenzen (r) der Drainage nach 1 Minute Standzeit geringer (ca. 2 %). Mit zunehmender Standzeit ist bei diesen Versuchsreihen ein Anstieg der Wiederholgrenze auf 2,5 bis 3 % zu

verzeichnen. Nach 20 Minuten Standzeit liegt die Wiederholgrenze bei allen Versuchsreihen unter 2 %. Die hohe Streuung der Drainage innerhalb einer Messreihe nach 1 Minute Standzeit ist deutlicher anhand des Wiederhol-Variationskoeffizienten ($V(x)$) zu erkennen. Nach 1 Minute Standzeit beträgt der Wiederhol-Variationskoeffizient maximal 24,4 % (bei V4). Die Drainagemessungen nach 10 und 20 Minuten zeigen dagegen bei allen Versuchsreihen einen Wiederhol-Variationskoeffizienten unter 2 %.

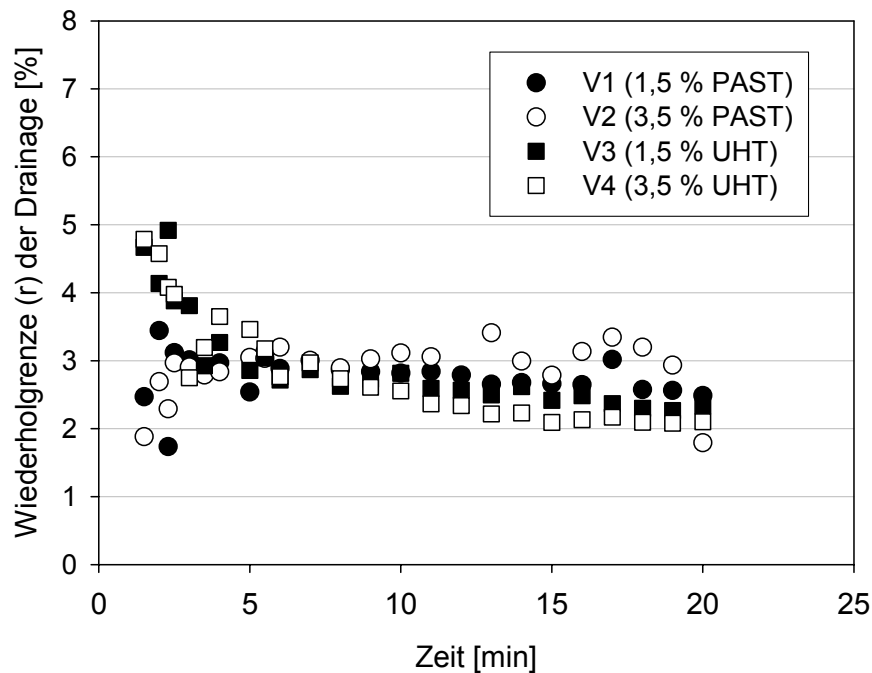


Abb. 4.4: Wiederholgrenze (r) der Drainage in Abhängigkeit der Zeit [s] von Schäumen der Versuchsreihen 1 bis 4

Tab. 4.3: Wiederhol-Standardabweichung (SD), Wiederholgrenze (r) und Wiederhol-Variationskoeffizient ($V(x)$) der Drainagemessungen [%] der Versuchsreihen 1 bis 4

Standzeit [min]	Probe	SD	r [%]	$V(x)$ [%]	Probe	SD	r [%]	$V(x)$ [%]
1	V1	0,62	1,74	5,88	V3	1,76	4,93	23,40
10	V1	1,01	2,83	1,54	V3	0,92	2,58	1,42
20	V1	0,89	2,49	1,13	V3	0,82	2,30	1,08
1	V2	0,81	2,27	10,30	V4	1,46	4,09	24,37
10	V2	1,09	3,05	1,74	V4	0,85	2,38	1,37
20	V2	1,11	3,11	1,45	V4	0,75	2,10	1,01

Zusammenfassend ist aus den Ergebnissen abzuleiten, dass der Wiederhol-Variationskoeffizient ($V(x)$) der Aufschäummethode in Bezug auf den Parameter Schaumdichte unter 5 % liegt (vgl. Tab. 4.2).

Innerhalb einer Versuchsreihe ist die Wiederholgrenze (r) und der Wiederhol-Variationskoeffizient ($V(x)$) der Drainage von der Standzeit abhängig. Mit zunehmender Standzeit wird die Variation innerhalb der Versuchsreihen geringer (s. Abb. 4.4 und Tab. 4.3). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass es sich bei der Drainage in Abhängigkeit der Standzeit um einen nicht-linearen Prozess handelt. In Abbildung 4.5 ist beispielhaft eine Drainagekurve (Mittelwerte und Standardabweichung von Versuchsreihe 2) von Schäumen aus Milch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Drainagekurve exponentiell verläuft. Dies bedeutet, dass die Drainage zu Anfang der Messungen höher ist und mit zunehmender Standzeit geringer wird. Aufgrund der höheren Drainage zu Beginn des Beobachtungszeitraums machen sich Messfehler stärker bemerkbar, wodurch sich die hohe Streuung der Messwerte nach 1 Minute Standzeit erklären lässt.

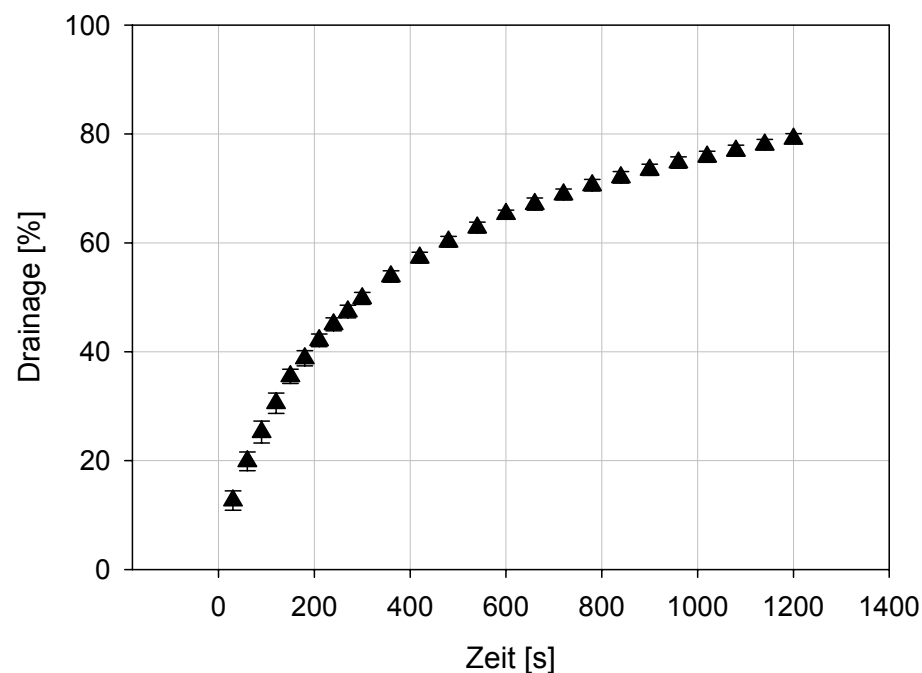


Abb. 4.5: Drainage in Abhängigkeit von der Zeit (Schäume aus Versuchsreihe 2)

In weiteren Versuchen wurden Dreifachbestimmungen zur Messung der Schaumdichte und Drainage durchgeführt. Wenn nicht anders beschrieben liegt der Variationskoeffizient der Messungen der Schaumdichte und der Drainage nach 10 und 20 Minuten Standzeit unter 5 %.

4. Charakterisierung der Makrostruktur von Milchsäumen

4.3.1 Einfluss der Aufschäumtemperatur auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch

Die Schaumbildungseigenschaften der Milch sind abhängig von der Temperatur. Dabei ändern sich in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit der grenzflächenaktiven Substanzen als auch die Viskosität, die Grenzflächenspannung und der pH-Wert der Milchproben.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Mager- und Vollmilch bei Temperaturen von 4 °C bis 60 °C untersucht. Aus Tabelle 4.4 wird deutlich, dass die Viskosität von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch im Temperaturbereich von 4 °C bis 10 °C geringfügig ansteigt und im Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C um ungefähr 2,8 mPa*s abnimmt. Da bei Temperaturen über 20 °C das Fenster der Messkammer mit Wasserdampf beschlug und somit keine genauen Messungen der Oberflächenspannung möglich waren, wurde die Oberflächenspannung bei diesem Versuch nach der Formel von Houška et al. [1994] kalkuliert (Formel, s. Anhang). Die in Tabelle 4.4 dargestellte berechnete Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur ergibt eine Abnahme der Oberflächenspannung um 9 mN/m (Magermilch) bzw. 7 mN/m (Vollmilch) im Temperaturbereich zwischen 4 °C und 60 °C. Der pH-Wert der Magermilch sinkt zwischen 4 °C und 60 °C von 6,75 auf 6,52 bzw. bei Vollmilch von 6,75 auf 6,40 ab.

Tab. 4.4: Viskosität, pH-Wert und Oberflächenspannung pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur

Temperatur [°C]	Viskosität MM [mPa*s]	Viskosität VM [mPa*s]	pH-Wert MM	pH-Wert VM	Oberflächenspannung ²⁾ MM [mN/m]	Oberflächenspannung ²⁾ VM [mN/m]
4	3,69	3,90	6,75	6,75	51,49	47,03
10	3,83	4,03	6,70	6,67	50,56	46,46
20	1,89	2,28	6,70	6,64	48,98	45,44
30	1,59	1,86	6,63	6,57	47,36	44,35
40	1,25	1,46	6,60	6,52	45,70	43,19
50	1,03	1,31	6,56	6,46	44,01	41,94
60	1)	1)	6,52	6,40	42,27	40,62

- 1) Bei Temperaturen oberhalb von 50 °C konnte die Viskosität der Milchproben nicht reproduzierbar gemessen werden.
- 2) Da bei Temperaturen über 20 °C das Fenster der Messkammer mit Wasserdampf beschlug und somit keine genauen Messungen der Oberflächenspannung möglich waren, wurde die Oberflächenspannung nach der Formel von Houška et al. [1994] kalkuliert (Formel, s. Anhang).

Die Ergebnisse der Schaumdichtemessungen sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Variationskoeffizient der Dichtebestimmung von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch bei Aufschäumtemperaturen von 20 und 40 °C betrug 8 % und bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch (Aufschäumtemperatur 4 °C) 10 %. Für die weiteren Messungen lag der Variationskoeffizient unter 5 %.

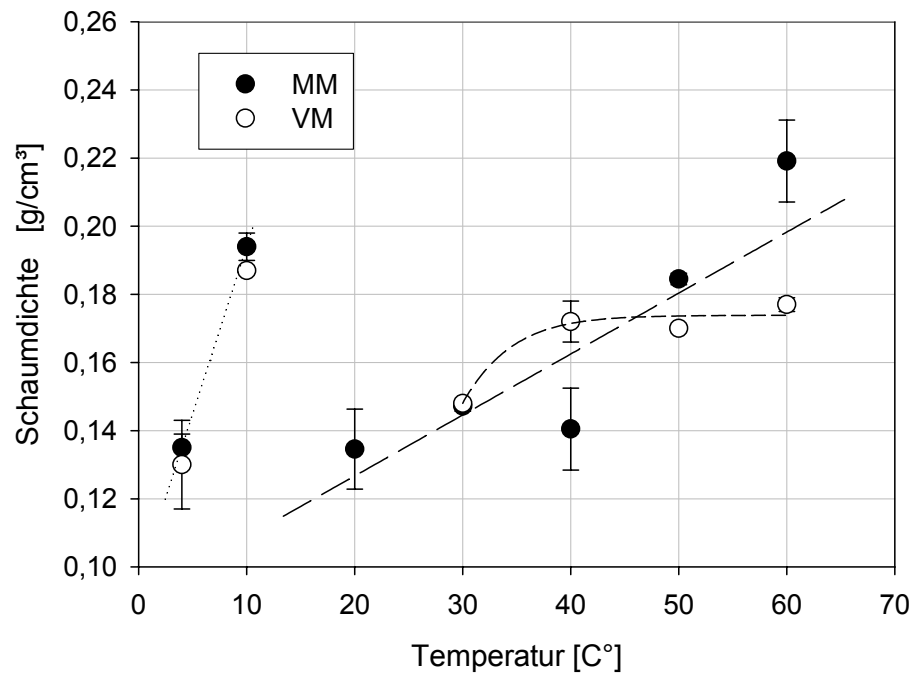


Abb. 4.6: Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur (Vollmilch bildete bei 20 °C keinen Schaum)

Aus Abbildung 4.6 ist zu erkennen, dass die Dichte von Schäumen in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur in zwei Temperaturbereiche unterteilt werden kann. Zwischen 4 und 10 °C ist die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch ähnlich. Sie steigt in diesem Temperaturbereich von durchschnittlich 0,13 g/cm³ auf 0,19 g/cm³ an. Im weiteren Verlauf sind Unterschiede zwischen der Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur zu beobachten. Bei einer Aufschäumtemperatur von 20 °C konnten mit pasteurisierter Vollmilch - unter den gegebenen Bedingungen - keine Schäume hergestellt werden. Die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch beträgt dagegen bei dieser Temperatur $0,135 \pm 0,011$ g/cm³. Zwischen 20 und 40 °C ist keine Veränderung der Dichte von Schäumen aus Magermilch zu beobachten. Im weiteren Verlauf steigt die Schaumdichte überproportional an und die Schäume aus pasteurisierter Magermilch weisen bei 60 °C eine Dichte von $0,219 \pm 0,010$ g/cm³ auf. Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist zwischen den Aufschäumtemperaturen von

30 bis 40 °C ein Anstieg der Dichte von $0,148 \text{ g/cm}^3 \pm 0,001$ auf $0,172 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$ zu verzeichnen. Dagegen sind zwischen 40 und 60 °C keine Dichteveränderungen zu erkennen. Zur Charakterisierung der Makrostruktur wurden digitale Bilder der Schäume aus pasteurisierter Milch nach 1 und 20 Minuten Standzeit bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Sie ermöglichen eine Betrachtung der Blasengrößenverteilung, sowie ihre Änderung im Zeitablauf und damit die Beurteilung der Schaumstabilität. In Abbildung 4.7 sind die digitalen Bilder von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit, sowie die arithmetischen Mittelwerte (d_{10}) der Durchmesser dargestellt.

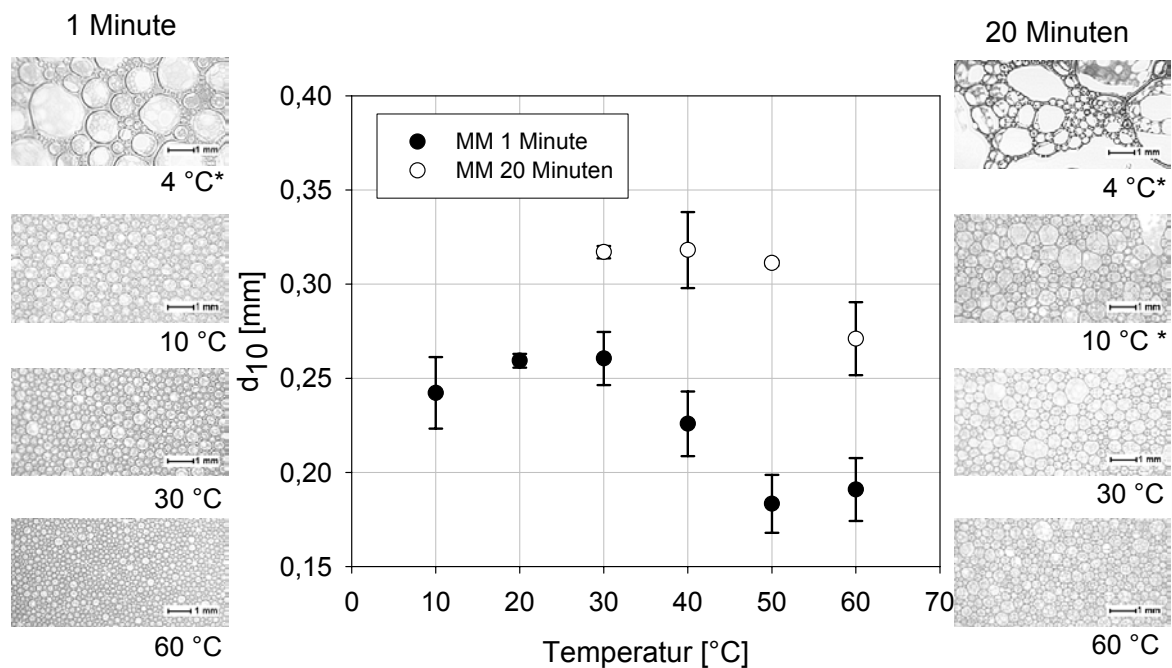


Abb. 4.7: Bildausschnitte der Schäume (4 °C, 10 °C, 30 °C und 60 °C), sowie arithmetische Mittelwerte (d_{10} [mm]) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch (MM) nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur

* Aufgrund einer zu geringen Blasenanzahl (< 200) war eine statistische Auswertung nicht möglich

Abbildung 4.7 macht deutlich, dass der mittlere Durchmesser (d_{10}) der Blasen von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit steigender Aufschäumtemperatur nach 1 Minute Standzeit abnimmt. Der d_{10} -Wert nach 1 Minute Standzeit sinkt von $0,24 \pm 0,02 \text{ mm}$ bei 10 °C auf $0,19 \pm 0,02 \text{ mm}$ bei 60 °C ab. Durch die Betrachtung der digitalen Bildausschnitte nach 1 Minute Standzeit (s. Abb. 4.7) werden Unterschiede zwischen den Blasenformen und Blasengrößenverteilungen in Abhängigkeit der Aufschäumtemperatur deutlich. Bei niedrigen Temperaturen sind die Blasen etwas eckig, bei höheren Temperaturen dagegen abgerundet. Schäume aus Magermilch, die bei 4 °C aufgeschäumt wurde, zeigen nach 1 Minute Standzeit Blasen-

durchmesser bis zu 1,5 mm. Bei diesen Schäumen war aufgrund einer zu geringen Blasenanzahl eine Bestimmung der mittleren Blasendurchmesser nicht möglich.

Die digitalen Bilder von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit machen deutlich, dass bei einer Aufschäumtemperatur von 4 °C kein zusammenhängendes Schaumgerüst mehr vorhanden ist (s. Abb. 4.7). Bei Schäumen aus Magermilch, die bei 10 und 20 °C aufgeschäumt wurde, waren aufgrund der schnellen Abnahme des Schaumvolumens im Glaskolben innerhalb der Standzeit, teilweise keine digitalen Bildaufnahmen möglich. Daher wurden sie in die statistische Auswertung nicht mit einbezogen. Der mittlere Blasendurchmesser nach 20 Minuten Standzeit im Temperaturbereich von 30 bis 50 °C beträgt durchschnittlich 0,32 mm und sinkt bei 60 °C im Mittel auf 0,27 mm ab. Zudem ist aus den Bildaufnahmen der Schäume nach 20 Minuten Standzeit zu erkennen, dass die Blasen der Schäume aus pasteurisierter Magermilch bei Aufschäumtemperaturen unter 30 °C wabenförmig werden. Magermilchschaume, die bei Temperaturen zwischen 30 und 60 °C hergestellt wurden, zeigen sowohl runde als auch eckige Schaumblasen.

Die aus den digitalen Bildern ermittelten Blasendurchmesserverteilungen von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Zur besseren Übersicht, wurden nur die Temperaturen 10, 30 und 60 °C ausgewählt.

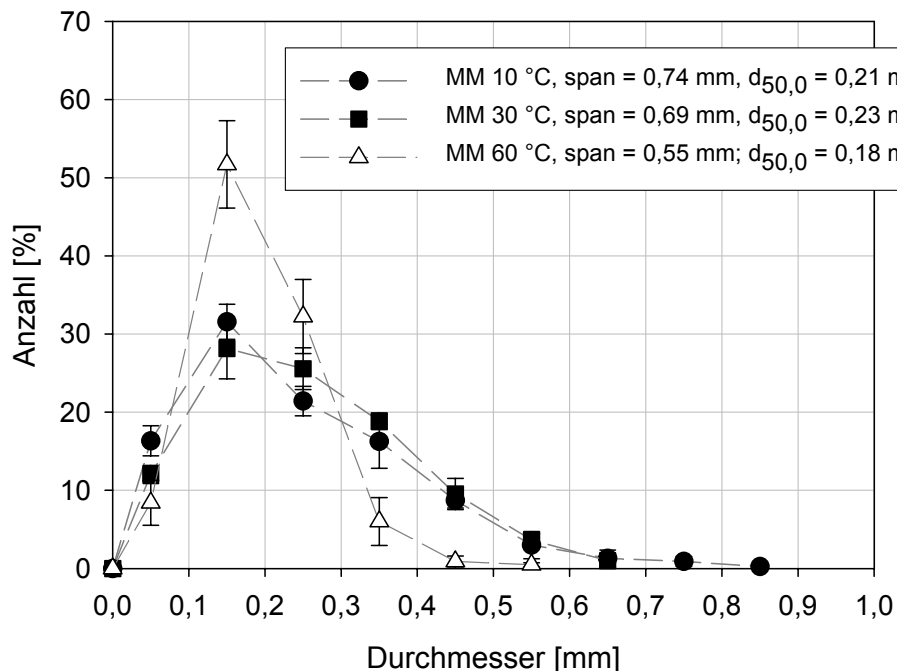


Abb. 4.8: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 1 Minute Standzeit

Aus Abbildung 4.8 ist zu erkennen, dass die Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit bei geringeren Aufschäumtemperaturen (10 und 30 °C) im Vergleich zu Schäumen bei höheren Temperaturen (60 °C) breiter sind. Die Spannweite der Größenverteilungen der Blasendurchmesser bei 10 und 30 °C beträgt ungefähr 0,7 mm und sinkt bei einer Aufschäumtemperatur von 60 °C auf 0,55 mm ab. Es wird deutlich, dass bei 60 °C, der Anteil der Blasendurchmesser in den Klassen 0,1 bis 0,3 mm, im Vergleich zu Schäumen bei geringeren Aufschäumtemperaturen, höher ist. Besonders deutlich ist dies in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm zu beobachten. Hier steigt der Anteil von ungefähr 30 % bei 10 und 30 °C auf durchschnittlich 51 % bei einer Aufschäumtemperatur von 60 °C an. Dagegen erhöhen sich in den Klassen größer als 0,3 mm die Anteile der Blasendurchmesser mit abnehmender Temperatur (10 und 30 °C). Schäume aus Magermilch, die bei 20 und 40 °C aufgeschäumt wurde (ohne Darstellung), zeigen nach 1 Minute Standzeit ähnliche Verteilungen der Durchmesser wie die in Abbildung 4.8 dargestellten Verteilungen bei Aufschäumtemperaturen von 10 und 30 °C. Bei einer Aufschäumtemperatur von 50 °C (ohne Darstellung) sind dagegen ähnliche Verteilungen wie bei 60 °C zu beobachten.

In Abbildung 4.9 sind digitale Bildaufnahmen der Schäume, sowie arithmetische Mittelwerte (d_{10}) der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit der Aufschäumtemperatur dargestellt. Eine digitale Bildaufnahme der Blasen von Vollmilchsäumen war erst ab einer Temperatur von 30 °C möglich. Bei geringeren Temperaturen fielen die Schäume innerhalb von einer Minute zusammen, bzw. bildete sich bei 20 °C aus pasteurisierter Vollmilch kein Schaum.

Die in Abbildung 4.9 dargestellten digitalen Bildaufnahmen der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit zeigen deutliche Unterschiede der Blasengröße und der Blasenform im Temperaturbereich zwischen 30 und 40 °C. Durch die Betrachtung der digitalen Bildaufnahmen wird deutlich, dass bei Aufschäumtemperaturen von 30 °C Blasendurchmesser zwischen 1 und 3 mm vorhanden sind. Die Lamellen weisen einen Durchmesser von ca. 0,16 mm auf und die Blasen haben eine eckige Form. Bei 40 °C sind dagegen runde Blasen und eine gleichmäßige Verteilung, ähnlich wie bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch zu beobachten. Aufgrund einer zu geringen Blasenanzahl (< 200) konnten Schäume aus pasteurisierter Vollmilch, die bei 30 °C aufgeschäumt wurde, statistisch nicht ausgewertet werden.

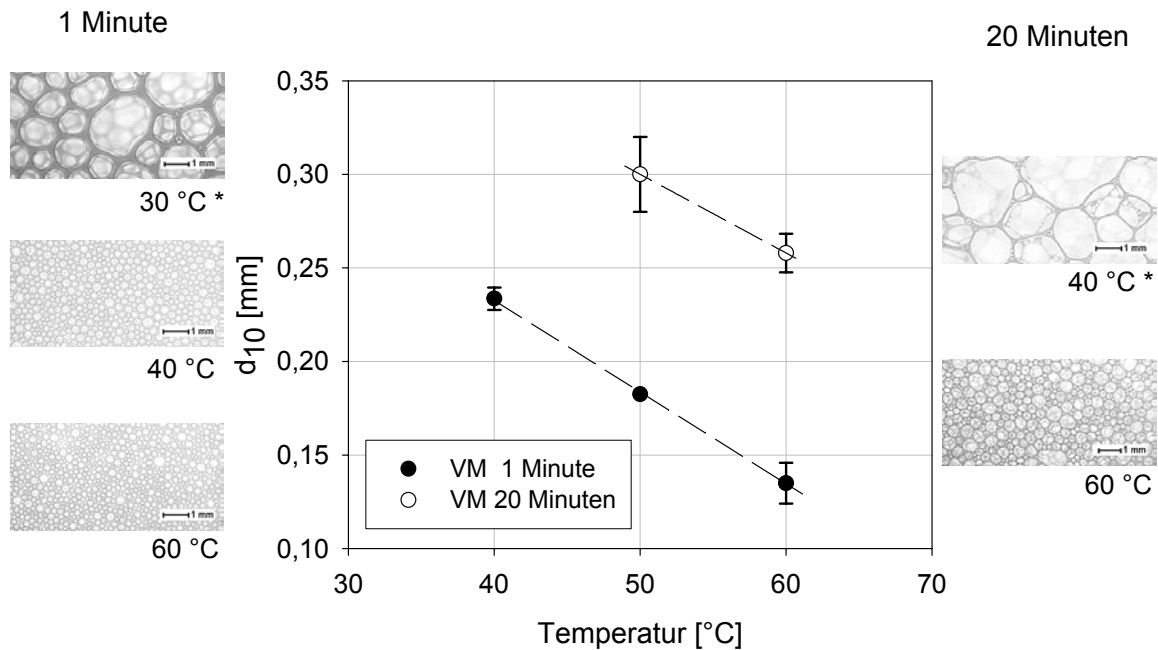


Abb. 4.9: Bildausschnitte der Schäume (30 °C, 40 °C und 60 °C), sowie arithmetische Mittelwerte (d_{10} [mm]) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch (VM) nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur

* Aufgrund einer zu geringen Blasenanzahl (< 200) war eine statistische Auswertung nicht möglich

Aus Abbildung 4.9 wird deutlich, dass der arithmetische Mittelwert der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit von $0,23 \pm 0,005$ mm bei 40 °C auf $0,14 \pm 0,01$ mm bei 60 °C sinkt. Es sind ausschließlich runde Blasen zu erkennen. Nach 20 Minuten Standzeit liegen die Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch, die bei 40 °C hergestellt wurden, zwischen 1 und 5 mm. Die Luftblasen haben eine sechseckige Struktur. In den Lamellen der großen Blasen sind zudem kleine Blasen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 0,3 mm zu erkennen. Aufgrund einer zu geringen Blasenanzahl konnten diese Schäume nach 20 Minuten Standzeit statistisch nicht ausgewertet werden. Bei Aufschäumtemperaturen von 50 bis 60 °C ist dagegen eine gleichmäßige Struktur vorhanden. Der d_{10} -Wert der Größenverteilung der Blasendurchmesser liegt bei Schäumen aus Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit (50 °C und 60 °C) im Bereich zwischen 0,26 und 0,32 mm.

Ebenso wie bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, werden die Blasengrößenverteilungen der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit mit steigender Aufschäumtemperatur enger und der Feinanteil nimmt zu. Die Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

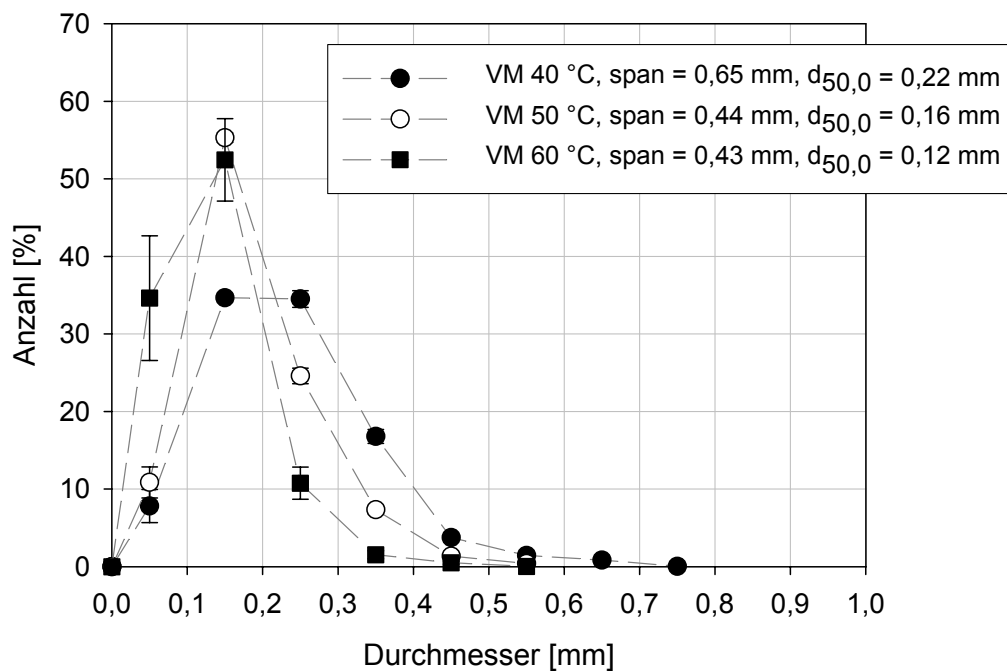


Abb. 4.10: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 1 Minute Standzeit

Die Spannweite der Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit sinkt mit steigender Aufschäumtemperatur (40 bis 60 °C) von 0,65 mm auf 0,43 mm und der Medianwert von $0,22 \pm 0,1$ mm auf $0,12 \pm 0,1$ mm ab (s. Abb. 4.10). Bei Aufschäumtemperaturen von 50 und 60 °C weisen 58 ± 5 % der Blasen einen Durchmesser von 0,1 bis 0,2 mm auf. Dagegen sind bei einer Aufschäumtemperatur von 40 °C in dieser Klasse nur $35 \pm 0,5$ % vorhanden. Zudem ist bei einer Aufschäumtemperatur von 60 °C in der Klasse bis 0,1 mm ein vergleichsweise hoher Blasenanteil (35 ± 8 %) zu erkennen. Im Gegensatz hierzu ist bei Aufschäumtemperaturen von 40 und 50 °C ein höherer Anteil in den Klassen größer als 0,2 mm vorhanden.

Zur Beurteilung der Schaumstabilität wurde die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur untersucht. In Abbildung 4.11 sind die Drainagewerte der Milchsäume in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit zusammengefasst.

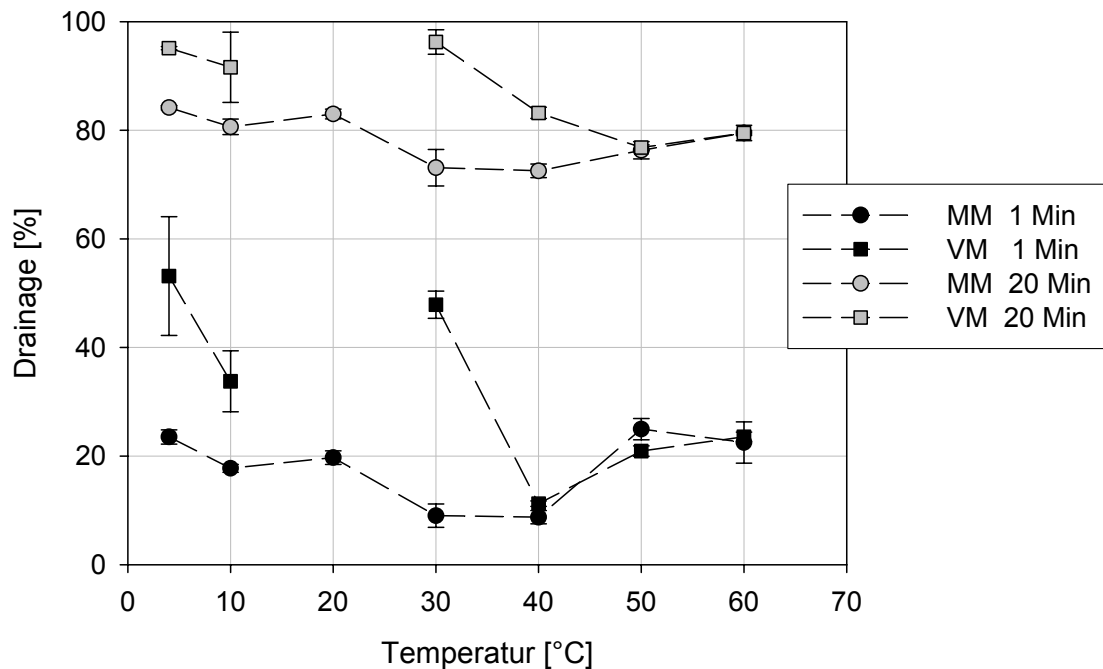


Abb. 4.11: Drainage [%] von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 1 und 20 Minuten Standzeit

Abbildung 4.11 zeigt, dass die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit im Temperaturbereich von 4 °C bis 30 °C von $23,5 \pm 1,3$ % auf 9 ± 2 % abnimmt. Zwischen 30 und 40 °C sind keine eindeutigen Unterschiede der Drainage von Magermilchsäumen zu erkennen. Bei Aufschäumtemperaturen über 40 °C steigt die Drainage nach 1 Minute Standzeit bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch auf 19 bis 26 % an. Nach 20 Minuten Standzeit ist ein ähnlicher Verlauf der Drainagekurve in Abhängigkeit der Aufschäumtemperatur bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch zu beobachten. Bei Aufschäumtemperaturen zwischen 4 bis 20 °C ist eine Drainage von durchschnittlich 82 % zu erkennen. Im weiteren Verlauf sinkt die Drainage auf durchschnittlich 77 % ab und erhöht sich bei einer Temperatur von 60 °C auf 80 %.

Aus Abbildung 4.11 wird zudem deutlich, dass sich die Drainage der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit von der Drainage der Schäume aus pasteurisierter Magermilch im unteren Temperaturbereich (10 bis 30 °C) unterscheidet. Zwischen den Aufschäumtemperaturen von 4 und 10 °C sinkt die Drainagerate von Schäumen aus Vollmilch nach 1 Minute Standzeit von 53 ± 11 % auf 34 ± 6 % ab. Bei 20 °C bildete sich kein Schaum aus pasteurisierter Vollmilch. Die Drainage bei 30 °C liegt im Bereich der bei 4 °C aufgeschäumten Vollmilch. Zwischen 30 und 40 °C sinkt die Drainage auf ein Minimum von $11 \pm 0,5$ % ab. Im weiteren Verlauf steigt die Drainage bei Aufschäumtemperaturen von 50 und 60 °C, ähnlich wie bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, auf 20 bis 24 % an. Am höchsten ist die Drainage der Schäume aus Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit bei

Aufschäumtemperaturen zwischen 4 bis 40 °C (82 bis 98 %). Bei Aufschäumtemperaturen über 40 °C liegt die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit im Bereich der Schäume aus pasteurisierter Magermilch. Insgesamt zeigen Schäume aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch bei Aufschäumtemperaturen von 40 bis 60 °C ähnliche Verläufe der Drainage sowohl nach 1 Minute als auch nach 20 Minuten Standzeit.

In Abbildung 4.12 sind die Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch (Aufschäumtemperatur 30 °C und 60 °C) nach 20 Minuten Standzeit dargestellt. Aufschäumtemperaturen von 40 und 50 °C führen zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei 30 °C.

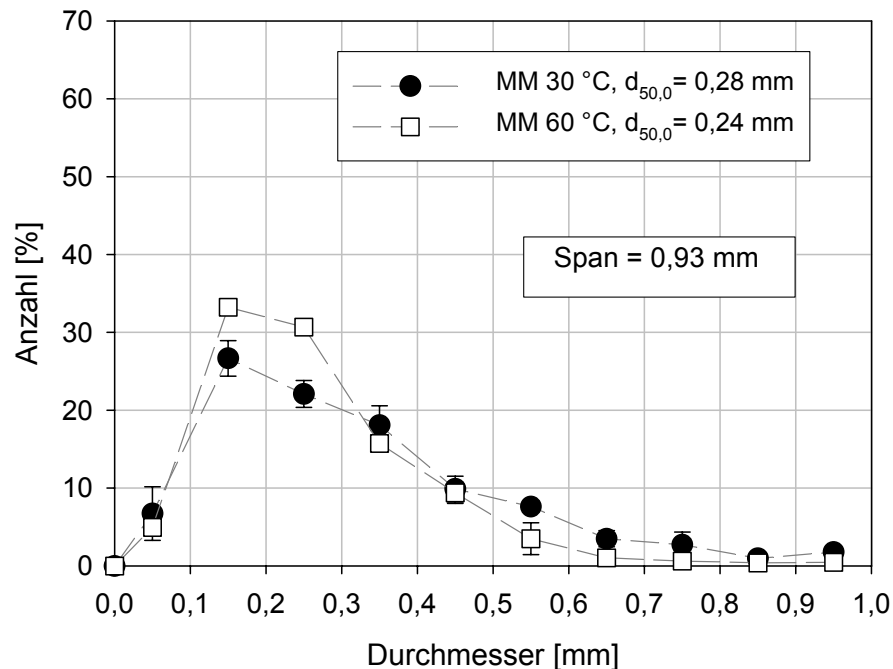


Abb. 4.12: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 20 Minuten Standzeit

Aus der Abbildung 4.12 wird deutlich, dass die Spannweite der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit, unabhängig von der Aufschäumtemperatur, 0,93 mm beträgt. Ähnlich wie nach 1 Minute Standzeit, ist bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch bei Aufschäumtemperaturen von 60 °C nach 20 Minuten Standzeit, im Vergleich zu Schäumen bei Aufschäumtemperaturen von 30 °C, in den Klassen 0,1 bis 0,2 mm ein höherer Anteil der Blasendurchmesser zu erkennen ($33 \pm 0,9$ %).

Insgesamt wird aus den beschriebenen Ergebnissen deutlich, dass die Dichte von Schäumen aus Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur variiert. Tendenziell ist eine Zunahme der Schaumdichte in den Temperaturbereichen zwischen 4 bis 10 °C und 20 bis 60 °C, sowohl bei Magermilch als auch bei Vollmilch zu beobachten. Bei einer Aufschäumtemperatur von 20 °C konnte aus Vollmilch kein Schaum gebildet werden.

Die Abhängigkeit der Schaumdichte von der Aufschäumtemperatur im niedrigen Temperaturbereich wird schon von Sanmann und Ruehe [1929] beschrieben. Sie stellten einen Anstieg der Schaumdichte für Magermilch, Vollmilch und Milch mit 20 % Fett im Temperaturbereich zwischen 1 und 26 °C fest. Phillips et al. [1995] beobachteten bei Schäumen aus β -Lactoglobulin (pH 7,0; 0,5 % Protein) zwischen 20 und 30 °C einen zunehmenden Overrun und ein Maximum zwischen 30 und 45 °C.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass Schäume mit einer höheren Dichte tendenziell einen geringeren Blasendurchmesser aufweisen. Zudem werden die Verteilungen der Blasendurchmesser mit steigenden Temperaturen enger und gleichmäßiger. Die Bildung kleinerer Schaumblasen bei höheren Temperaturen ist möglicherweise auf eine ansteigende Diffusions- und Adsorptionsgeschwindigkeit der grenzflächenaktiven Substanzen zurückzuführen. Unterstützend wirkt hierbei die Abnahme der Viskosität und der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur (s. Tab. 4.4). Ein kleinerer Durchmesser korrespondiert mit einer größeren Grenzfläche und somit wird mehr Grenzflächenmaterial zur Stabilisierung der Luftblase benötigt. Da die Adsorption der Proteine an die Grenzfläche meist diffusionskontrolliert ist, d.h. der Transportvorgang an die Grenzfläche limitierend ist [Graham & Phillips, 1979a, De Feijter & Benjamins, 1987], wird die Ausbildung eines Grenzflächenfilms durch Anhebung der Temperatur beschleunigt. Die bei geringen Temperaturen relativ grobe und instabile Struktur der Schäume, sowie die bei ansteigender Temperatur zunehmend feinere Blasenverteilung wird zudem möglicherweise durch Veränderungen der relativen Anteile nicht-kovalenter Bindungskräfte beeinflusst. Wasserstoffbrückenbindungen nehmen mit steigender Temperatur ab und hydrophobe Wechselwirkungen zu. Die Absenkung des pH-Wertes führt zu einer Abnahme der Nettoladung der Proteine und damit zu einer geringeren elektrostatischen Abstoßung. Die Molekülstruktur der Proteine wird hierdurch kompakter. Die höhere Diffusionsgeschwindigkeit, die Zunahme hydrophober Wechselwirkungen, sowie die kompaktere Molekülstruktur begünstigen möglicherweise die schnelle Ausbildung eines Grenzflächenfilms und hierdurch die Abnahme der Blasendurchmesser (s. Abb. 4.7 bis 4.9) und den daraus resultierenden Anstieg der Schaumdichte (s. Abb. 4.6) bei einer Aufschäumtemperatur über 30 °C.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Blasengrößenveränderung und Drainage in Abhängigkeit von der Zeit deuten auf eine zunehmende Stabilität der Schäume mit steigender Aufschäumtemperatur hin. Phillips et al. [1995] stellten bei Schäumen aus β -Lactoglobulin im Temperaturbereich von 3 bis 25 °C eine zunehmende Stabilität fest. Für den höheren Temperaturbereich werden keine genauen Angaben gemacht. Patino et al. [1995] und Husband &

Wilde [1999] beobachteten dagegen eine abnehmende Stabilität bei Schäumen aus Casein im Temperaturbereich von 5 bis 40 °C. Die zunehmende Stabilität der Schäume in den vorliegenden Untersuchungen kann ebenfalls auf die Zunahme von hydrophoben Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Ab 40 °C kommt es zu Auffaltungsreaktionen der Molkenproteine [Dupont, 1965, Kella & Kinsella, 1988 zit. n. Jelen & Rattray 1995]. Das Freilegen reaktiver Gruppen erhöht die Hydrophobizität und fördert die Schaumbildung [German & Phillips, 1994]. Lutton et al. [1969] stellten fest, dass bei niedrigen Temperaturen dichte, feste Strukturen an der Grenzfläche gebildet werden. Ab 40 °C entstehen dagegen expandierende einschichtige Grenzflächenfilme, die elastischer sind und eine höhere Stabilität aufweisen. Diese höhere Stabilität bewirkt eine geringere zeitliche Veränderung der Blasengröße.

Aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße diffundieren Molkenproteine schneller an die Grenzfläche als Caseinmicellen. Die schnellere Diffusionsgeschwindigkeit der Molkenproteine im Vergleich zu den Caseinmicellen, sowie die erhöhte Hydrophobizität der Molkenproteine mit ansteigender Temperatur führen möglicherweise zu einer bevorzugten Grenzflächenaktivität der Molkenproteine. Dadurch könnten ebenfalls die unterschiedlichen Schaumstrukturen in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur begründet sein.

Auffällig bei den Untersuchungen ist die fehlende Schaumbildung von Vollmilch bei 20 °C. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Veränderungen der Proteine (s.o.) und der Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur, stellt das Fett bei den Vollmilchschaumstrukturen einen möglichen Einflussfaktor da. Bei einer Temperatur von 20 °C setzt sich die Fettkugel aus ca. 20 % kristallinem Fett und 80 % flüssigem Fett zusammen, bei 37 °C ist das Milchfett flüssig [Walstra et al., 1995]. Möglicherweise hat der Anteil von flüssigem und kristallinem Fett einen Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften der Vollmilch. Eine genaue Betrachtung des Einflussfaktors Fett ist in den Kapiteln 4.3.5, 4.3.8 sowie 4.4.4 beschrieben.

4.3.2 Einfluss der Erhitzung auf die Schaumbildungseigenschaften von Magermilch

Hitzebedingte Veränderungen der Struktur von Milchproteinen führen zu veränderten funktionellen Eigenschaften. Der Einfluss dieser Veränderungen auf die Schaumbildungseigenschaften von Magermilch wurde in den vorliegenden Untersuchungen analysiert. Dabei wurden die Erhitzungsverfahren Pasteurisierung (PAST, 73 °C bis 75 °C, 20 s), Hoherhitzung (HE, 90 °C und 120 °C, 20 s) und Ultrahoherhitzung (UHT, 138 °C, 4,5 s) angewandt (s. Kap. 3.2.1 bis 3.2.3).

Unabhängig vom Erhitzungsverfahren betrug der d_{43} -Wert [μm] der Partikelverteilungen von homogenisierten Magermilchproben 0,13 μm . Ebenso zeigten sich keine Unterschiede zwischen den pH-Werten unterschiedlich erhitzter Magermilchproben (6,58). Die Viskosität unerhitzter Magermilch (1,12 mPa*s) war im Vergleich zu erhitzten Magermilchproben (0,87 mPa*s) etwas höher. Abbildung 4.13 zeigt die dynamische Oberflächenspannung unterschiedlich erhitzter Magermilchproben.

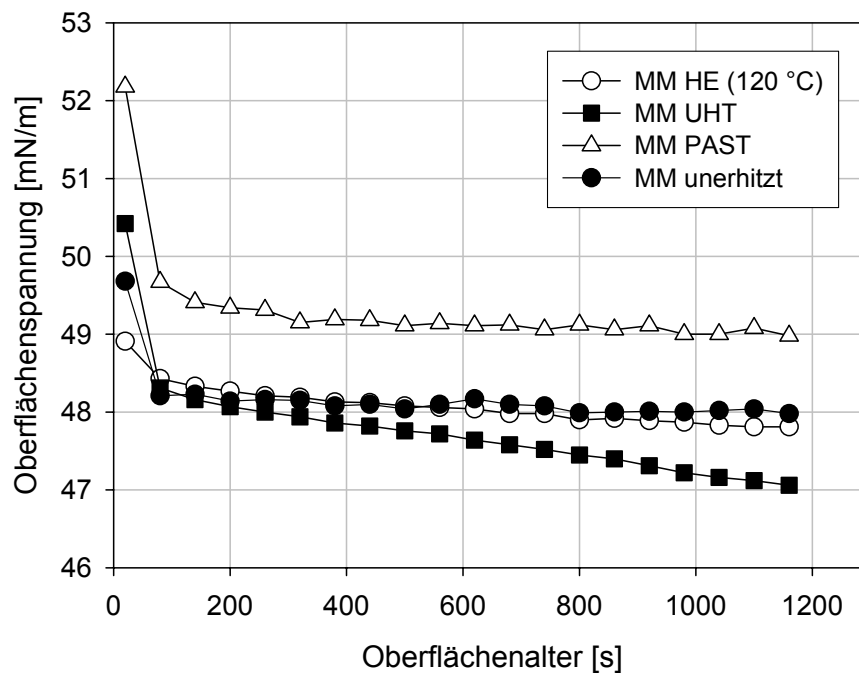


Abb. 4.13: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] unterschiedlich erhitzter Magermilchproben

Aus Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung bei nicht erhitzten Magermilchproben, sowie bei pasteurisierter (PAST) und hoherhitzter (HE) Milch nach 20 Minuten Messzeit ein Gleichgewicht erreicht. Die höchste Oberflächenspannung im Gleichgewicht ist bei pasteurisierten Magermilchproben zu erkennen (49,0 mN/m). Die dynamische Oberflächenspannung von nicht erhitzter, sowie hoherhitzter Magermilch (120 °C, 20 s) sind

im Kurvenverlauf ähnlich, und im Gleichgewicht beträgt sie 47,8 bis 48,0 mN/m. Dagegen wird bei ultrahoherhitzter (UHT) Magermilch nach 20 Minuten Messzeit kein Gleichgewicht erreicht. Der Abfall der Oberflächenspannung innerhalb der Messzeit ist bei ultrahoherhitzter Magermilch am stärksten.

Die Dichte von Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

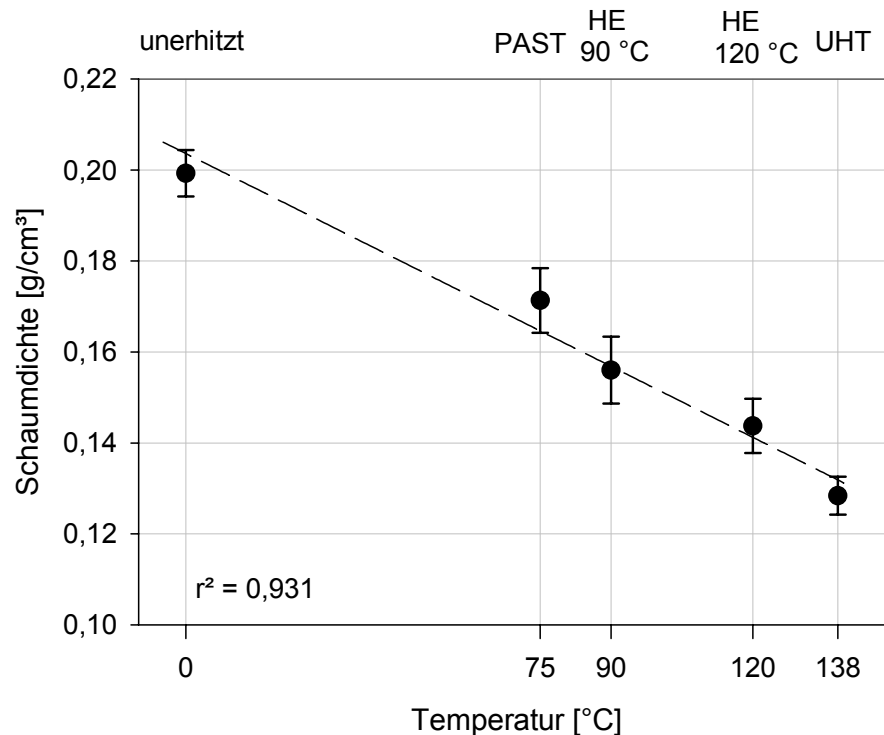


Abb. 4.14: Dichte von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren

Aus Abbildung 4.14 wird deutlich, dass die Dichte von Schäumen aus unerhitzter Magermilch durchschnittlich 0,20 g/cm³ beträgt. Mit steigendem Wärmeeintrag sinkt die Dichte von Schäumen aus erhitzter Magermilch linear ab. Eine Pasteurisierung bewirkt ein Absinken der Schaumdichte auf 0,171 ± 0,007 g/cm³. Die geringste Schaumdichte von durchschnittlich 0,128 g/cm³ ist bei Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch zu erkennen.

Abbildung 4.15 zeigt digitale Bildaufnahmen, sowie ausgewählte Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren nach 1 Minute Standzeit. In Tabelle 4.5 sind die Größenverteilungsparameter (arithmetischer Mittelwert (d_{10}), Medianwert ($d_{50,0}$) und Spannweite) der Blasendurchmesser dieser Schäume nach 1 und 20 Minuten Standzeit zusammengefasst.

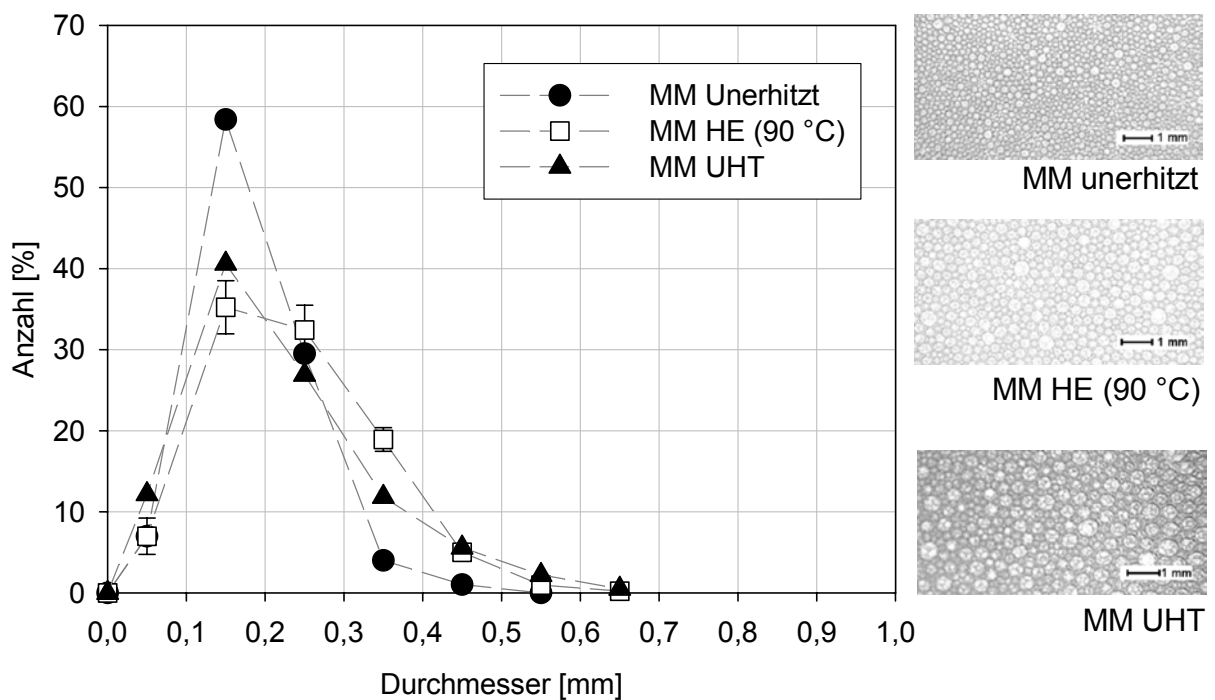


Abb. 4.15: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit von den Erhitzungsverfahren nach 1 Minute Standzeit

Tab. 4.5: Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit

Probe	Spannweite [mm]	d ₁₀ [mm]	d _{50,0} [mm]
1 Minute Standzeit			
MM unerhitzt	0,39	0,18	0,17
MM PAST	0,48	0,23	0,23
MM HE (90 °C)	0,58	0,23	0,22
MM HE (120 °C)	0,47	0,20	0,19
MM UHT	0,62	0,22	0,19
20 Minuten Standzeit			
MM unerhitzt	0,89	0,32	0,28
MM PAST	0,62	0,28	0,25
MM HE (90 °C)	0,85	0,32	0,28

Aus Abbildung 4.15 ist zu erkennen, dass die Verteilungen der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit unabhängig vom Erhitzungsverfahren als monomodal anzusehen sind. Die Größenverteilungskurve der Blasendurchmesser aus erhitzter Magermilch sind nach 1 Minute Standzeit im Vergleich zu Schäumen aus unerhitzter Milch breiter. Der maximale Blasenanteil von Schäumen aus unerhitzter Magermilch ist in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm zu erkennen

und beträgt durchschnittlich 58 %. Schäume aus erhitzter Magermilch zeigen in dieser Klasse dagegen geringere Anteile der Blasendurchmesser von ca. 33 bis 45 %. In den Klassen größer als 0,2 mm sind die Anteile der Blasendurchmesser der Schäume aus erhitzten Magermilchproben im Vergleich zu Schäumen aus unerhitzten Magermilchproben höher. Die Spannweite der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen steigt von 0,39 mm bei unerhitzter Magermilch auf maximal 0,62 mm bei ultrahoherhitzter Magermilch nach 1 Minute Standzeit an (s. Tab. 4.5). Der d_{10} -Wert, sowie der $d_{50,0}$ -Wert der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus erhitzten Milchproben, ist höher als bei unerhitzten Milchproben. Tendenziell ist bei Schäumen aus erhitzten Magermilchproben eine Abnahme des $d_{50,0}$ -Wertes und somit eine Zunahme des Feinanteils bei steigenden Erhitzungstemperaturen zu beobachten.

Schäume aus ultrahoherhitzter Magermilch sind nach einer Standzeit von 20 Minuten nicht stabil. Das Schaumvolumen von Schäumen aus Magermilch (HE 120 °C, 20 s) nahm über den gemessenen Zeitraum überproportional ab. Eine digitale Bildaufnahme war bei diesen Schäumen nicht möglich. Ein stabiles Schaumgerüst über die Standzeit von 20 Minuten bildete sich dagegen bei Schäumen aus unerhitzter, pasteurisierter und bei 90 °C erhitzter Magermilch. Die unterschiedlichen Schaumstabilitäten der Magermilchsäume in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur spiegeln sich in der Drainagerate wider. Abbildung 4.16 gibt dazu einen Überblick.

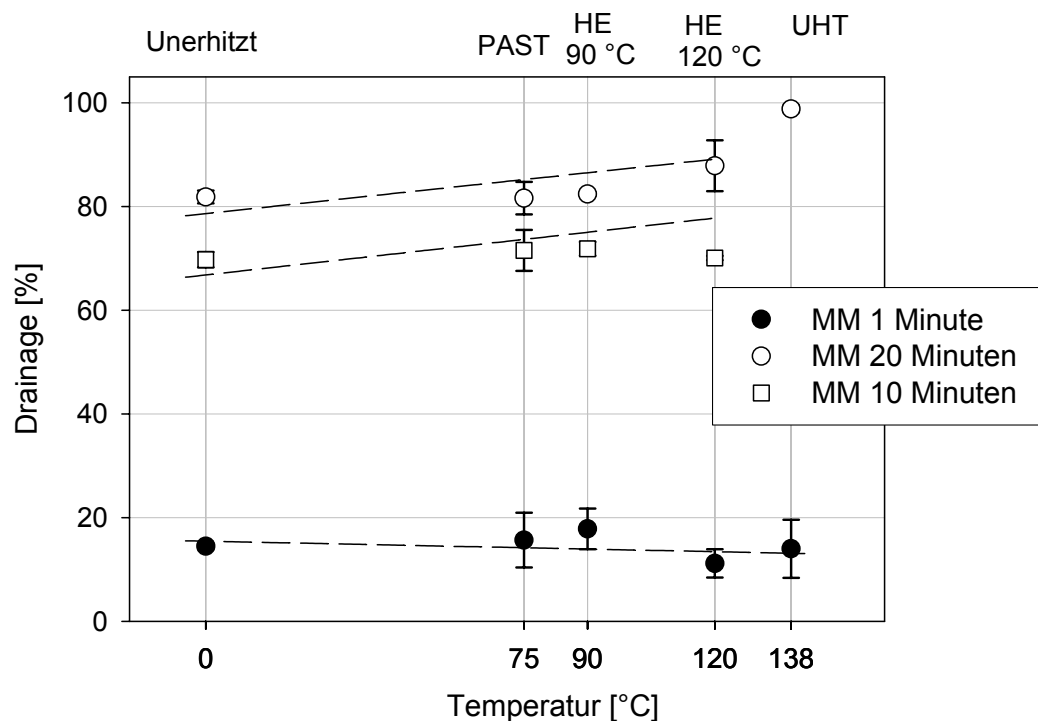


Abb. 4.16: Drainage von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit

Aus Abbildung 4.16 ist zu erkennen, dass nach einer Standzeit von 1 Minute nur geringe Unterschiede der Drainage in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur vorhanden sind (15 bis 17 %). Schäume aus unerhitzter, pasteurisierter, sowie bei 90 °C erhitzter Magermilch zeigen nach 10 bzw. 20 Minuten Standzeit eine Drainage von durchschnittlich 70 bzw. 81 %. Trotz der relativ hohen Drainage nimmt das Schaumvolumen über die Standzeit von 20 Minuten nur geringfügig ab. Milchproben, die bei höheren Temperaturen erhitzt wurden, zeigen instabile Schäume. Bei Schäumen aus hochehitzter (HE 120 °C, 20 s) Milch steigt die Drainage nach 20 Minuten Standzeit auf durchschnittlich 84 % und bei Schäumen aus ultrahochehitzter Milch auf maximal 100 % an.

Die Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen nach 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit der Erhitzungstemperatur sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Es ist zu erkennen, dass die Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen nach 20 Minuten Standzeit, unabhängig von dem Erhitzungsverfahren, monomodal und ähnlich verlaufen. Die Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus unerhitzter Milch und hochehitzter Milch (90 °C) beträgt nach 20 Minuten Standzeit 0,89 mm. Dagegen ist bei pasteurisierter Milch die Spannweite geringer (0,62 mm). Ein Vergleich der zugehörigen d_{10} - und $d_{50,0}$ -Werte (s. Tab. 4.5) zeigt, dass die Zunahme der Größenverteilungsparameter bei Schäumen aus unerhitzten Magermilchproben höher ist als bei Schäumen aus pasteurisierter und hochehitzter Magermilch (90 °C). Dies deutet auf eine geringere Stabilität von Schäumen aus unerhitzter Magermilch hin.

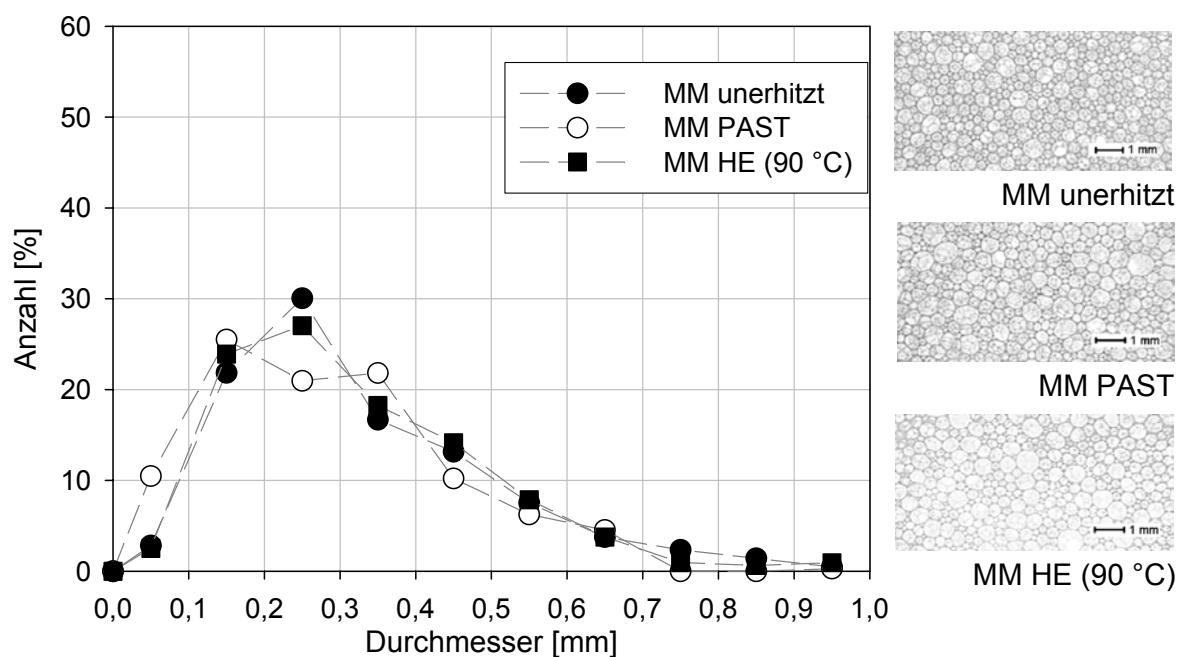


Abb. 4.17: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren nach 20 Minuten Standzeit

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass mit steigenden Erhitzungstemperaturen eine Abnahme der Schaumdichte mit einer tendenziellen Zunahme des Blasendurchmessers einhergeht. Zwischen der Oberflächenspannung im Gleichgewicht und der Dichte von Schäumen aus unterschiedlich erhitzten Magermilchproben besteht keine eindeutige Korrelation (vgl. Abb. 4.13 und 4.14). Zudem ist bei Schäumen aus erhitzten Magermilchproben eine deutliche Abnahme der Schaumstabilität mit zunehmendem Wärmeeintrag zu beobachten.

Die abnehmende Schaumdichte und der damit zunehmende Overrun von Schäumen aus Magermilch mit steigenden Erhitzungstemperaturen kann möglicherweise auf die thermisch induzierte Entfaltung der Molkenproteine zurückgeführt werden. Bei Temperaturen über 70 °C denaturieren die Molkenproteine. Durch die Erhitzung werden Wasserstoffbrücken- und hydrophobe Bindungen gelöst, wodurch insbesondere die Tertiärstruktur der Molkenproteine verändert wird und die Freilegung von hydrophoben Resten und Thiolgruppen erfolgt [Dupont, 1965, Timasheff et al., 1967, zit. n. Jelen & Rattray, 1995]. Graham und Phillips [1976] zeigten, dass bei Schäumen aus erhitzten Proteinlösungen, im Vergleich zu nativen, nicht erhitzten Proteinlösungen, eine erhöhte Proteinmenge an die Grenzfläche Luft/Wasser adsorbiert. Hierdurch wird schneller ein Gleichgewichtszustand erreicht. Ebenso beschreibt Zayas [1997], dass eine milde Erhitzung von Molkenproteinisolat, das sich aus β -Lactoglobulin, α -Lactalbumin, BSA und Immunglobulinen zusammensetzt, zu einer Verbesserung der Grenzflächenaktivität führt. Dies erhöht sowohl den Overrun als auch die Stabilität der Schäume. Ein hitzebedingtes partielles Auffalten der Proteinmoleküle, ohne Präzipitation, und das Freilegen reaktiver Gruppen erhöht ihre Hydrophobizität, sowie ihre Flexibilität und Grenzflächenaktivität [Graham & Phillips, 1976, Phillips & Kinsella, 1990, Jelen & Rattray, 1995]. Flexible Moleküle können sich schnell an der Grenzfläche auffalten und sie stabilisieren. Diese Stabilisierung führt zur Bildung von größeren Blasen und dadurch geringeren Schaumdichten [Graham & Phillips, 1976].

Als Maß für die Denaturierung wurden in den vorliegenden Untersuchungen die Gehalte an säurelöslichen Molkenproteinen bestimmt [Clawin-Rädecker et al., 2000]. Untersucht wurden Magermilchproben, sowie Schäume in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren (s. Tab. 4.6).

Aus Tabelle 4.6 wird deutlich, dass eine Pasteurisierung von Magermilch zu einer schwachen Denaturierung von α -Lactalbumin (6 %), β -Lactoglobulin (4 %) und von BSA (ca. 12 %) führt. Lactoferrin (50 %) und Immunglobuline (25 %) denaturieren stärker. Die Ultrahocherhitzung führt zu einer vollständigen Denaturierung von Lactoferrin, BSA und Immunglobulinen. α -Lactalbumin denaturiert zu 82 % und β -Lactoglobulin zu 98 %. Aus Tabelle 4.6 ist darüber hinaus zu erkennen, dass keine Unterschiede zwischen den Anteilen denaturierter Molkenproteine in unterschiedlich erhitzten Magermilchproben und den daraus hergestellten Schäumen bestehen. Hieraus ist auch abzuleiten, dass keine Anreicherung einer bestimmten Molkenproteinfraktion in den Schäumen erfolgt (s. Kap. 4.4.1).

Tab. 4.6: Gehalte an säurelöslichen Molkenproteinen in unterschiedlich erhitzten Magermilchproben und daraus hergestellten Schäumen (Angaben in mg/100 ml)

Probe	α -La	Lactoferrin	BSA	β -Lg Σ	β -Lg B	β -Lg A	IgG
MM nicht erhitzt	130,1	27,2	30,5	505,9	292,5	264,7	66,0
MM-Schaum nicht erhitzt* ²	121,6	26,5	29,3	469,0	274,4	242,1	61,0
MM Past.	121,6	13,7	27,1	487,4	278,5	258,0	50,1
MM-Schaum Past. * ²	120,9	17,5	25,5	470,9	272,4	245,7	49,9
MM UHT	23,8	n.n.	n.n.	12,5	8,1	5,8	n.n.
MM-Schaum UHT* ¹	25,0	n.n.	n.n.	13,4	8,6	6,2	n.n.

n.n. nicht nachweisbar

*¹ Schaum wurde nach einer Standzeit von 1 Minute abgenommen und eingefroren
(Schäume waren über die Standzeit von 20 Minuten nicht stabil)

*² Schaum wurde nach einer Standzeit von 20 Minuten abgenommen und eingefroren

In Bezug auf die Schaumbildungseigenschaften von Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren scheint eine vollständige Denaturierung der Molkenproteine zu geringeren Schaumstabilitäten zu führen. Webb [1941] beobachtete ebenfalls eine geringere Stabilität bei Schäumen aus sterilisierter Milch. Zhu & Damodaran [1994] stellten bei Schäumen aus Molkenproteinisolat eine zunehmende Stabilität im Temperaturbereich bis 70 °C fest. Dagegen war bei Schäumen aus Molkenproteinisolat, welches bei 90 °C erhitzt (Heißhaltezeit 20 Minuten) wurde, die Stabilität deutlich geringer. Die Autoren führen dies auf die mit steigenden Temperaturen zunehmende Bildung von Polymeren, die eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit und Grenzflächenaktivität aufweisen, zurück. Zudem muss bei der Erhitzung von Milch berücksichtigt werden, dass es mit zunehmendem Wärmeeintrag zu einer Zunahme der Reaktionen zwischen β -Lactoglobulin und κ -Casein kommt. Das Ausmaß dieser Reaktion ist von der Dauer und Temperatur der Erhitzung, der Konzentration der Proteine, Lactose-, und Salzgehalt, sowie dem pH-Wert abhängig [Kinsella, 1984, Schlimme & Buchheim, 1995, Singh, 1995]. Oldfield et al. [1999] ermittelten in Magermilch bei Erhitzungstemperaturen zwischen 75 bis 130 °C (UHT-Anlage) eine maximale Assoziation von β -Lactoglobulin mit Caseinmicellen von 55 %. Corredig & Dalgleish [1996] zeigten dagegen, dass bei Temperaturen von 75 bis 90 °C im Wasserbad (Heißhaltezeit 80 Minuten) eine vollständige Assoziation von β -Lactoglobulin mit den Caseinmicellen erfolgt. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass das Ausmaß der Reaktion zwischen β -Lactoglobulin und κ -Casein vom Erhitzungsverfahren

abhängig ist. Die oben genannten Autoren beschreiben zudem, dass bei Temperaturen über 85 °C und längeren Heißhaltezeiten auch α -Lactalbumin mit den Caseinfraktionen reagiert. Höchstwahrscheinlich wird ein Komplex zwischen α -Lactalbumin und β -Lactoglobulin gebildet, welcher mit den Caseinmicellen reagiert [Calvo et al. 1993]. Die zunehmenden Interaktionen von β -Lactoglobulin bzw. α -Lactalbumin mit κ -Casein mit steigender Erhitzungstemperatur führen zu einer Abnahme des „freien“ Molkenproteins im Serum. Die zunehmende Bildung von hochmolekularen Aggregaten, sowie der abnehmende Gehalt von „freiem“ Molkenprotein im Serum und gleichzeitige Zunahme von Casein-Molkenprotein-Komplexen führen möglicherweise zu weniger elastischen Grenzflächefilmen und hierdurch zu geringeren Stabilitäten der Schäume aus Magermilch (Erhitzung > 90 °C).

Die zunehmende Instabilität von Schäumen aus Magermilch mit steigendem Wärmeeintrag wurde durch rheologische Messungen der Grenzflächenelastizität der Schäume genauer untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.4.5 zusammengefasst.

4.3.3 Einfluss des Proteingehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch

Proteine sind grenzflächenaktive Substanzen. Die Ausbildung und Zusammensetzung der Grenzflächen in Schäumen, und damit die Schaumbildungseigenschaften, werden durch den Anteil und die Eigenschaften der vorhandenen Proteine beeinflusst. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde Magermilch ultrafiltriert (50 °C, 50 kD), das erhaltene Permeat und Retentat pasteurisiert und auf 8 °C gekühlt. Durch Mischung von Retentat und Permeat wurden Proteingehalte von 0,5 bis 3,0 % (V2), sowie von 4,0 bis 6 % (V1) eingestellt (s. Kap. 3.2.5). Der Proteingehalt der Magermilch betrug in V1 3,5 % und in V2 3,8 %.

Der pH-Wert der Milchproben betrug 6,54. Die Oberflächenspannung von Retentat und Permeat und deren Mischungen lag unterhalb der Ausgangsmilch. In dem gemessenen Zeitraum von 20 Minuten stellte sich kein Gleichgewicht der Oberflächenspannung ein. Die Werte der Oberflächenspannung nach 20 Minuten Messzeit sind im Anhang (Tab. A 1, Anhang) zusammengefasst. Die Viskosität der Proben mit geringen Proteingehalten (0,5 bis 3 %) erhöhte sich geringfügig von 0,73 mPa*s auf 0,87 mPa*s. Zwischen Proteingehalten von 3 % bis 6 % verlief der Viskositätsanstieg linear und die Viskosität betrug bei einem Proteingehalt von 6 % 1,5 mPa*s (s. Tab A1, Anhang).

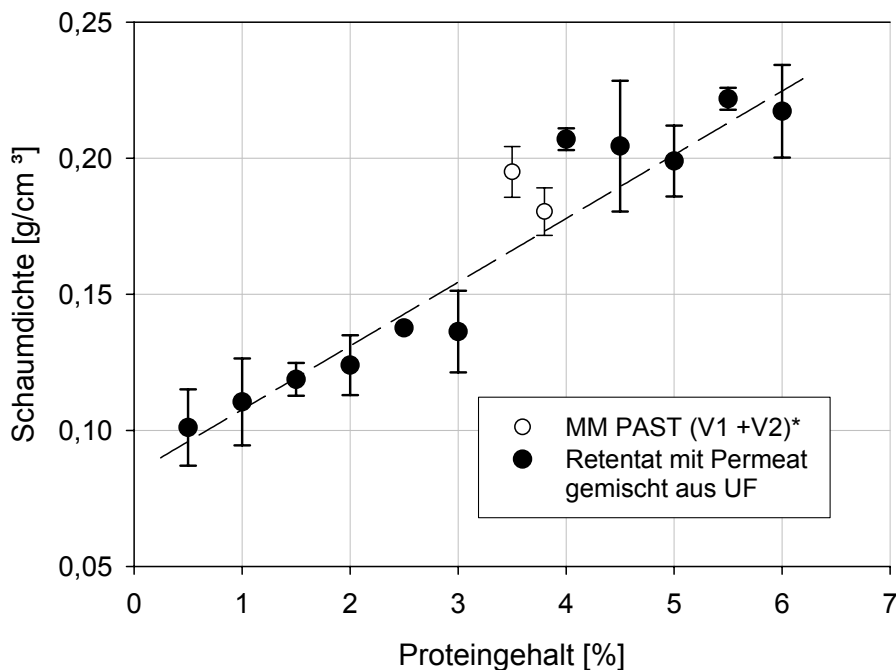


Abb. 4.18: Dichte von Schäumen [g/cm³] aus pasteurisierter Magermilch und Mischungen von Retentat und Permeat aus ultrafiltrierter Milch mit unterschiedlichen Proteingehalten V1 + V2 = Versuchsreihe 1 und 2

In Abbildung 4.18 ist die Dichte von Schäumen mit unterschiedlichen Proteingehalten dargestellt. Teilweise floss bei der Abnahme des Glaskolbens vom Aufschäumergerät etwas Schaum aus dem Kolben. Aus diesem Grund liegt der Variationskoeffizient bei einigen Messungen oberhalb von 5 %. Es wird deutlich, dass die Dichte der Schäume bei Erhöhung des Proteingehaltes (0,5 % auf 6,0 %) von durchschnittlich 0,10 auf 0,22 g/cm³ ansteigt. Gleichzeitig ist zu beachten, dass die Unterschiede in der Schaumdichte in Abhängigkeit des Proteingehaltes innerhalb der zwei Versuchsreihen geringfügig sind. Zwischen Proteingehalten von 0,5 bis 2,0 % beträgt die Schaumdichte durchschnittlich 0,10 bis 0,13 g/cm³. Im weiteren Verlauf steigt die Schaumdichte auf durchschnittlich 0,14 g/cm³ bei 2,5 % bzw. bei 3,0 % Protein an. Ein überproportionaler Anstieg ist bei einer Proteinkonzentration zwischen 3,0 bis 4,0 % zu verzeichnen. In diesem Bereich liegen die Proteingehalte der Ausgangsmagermilchproben. Die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch beträgt bei diesen Versuchsreihen 0,17 bis 0,19 g/cm³. Ein weiterer Anstieg des Proteingehaltes auf maximal 6,0 % bewirkt eine Erhöhung der Schaumdichte auf 0,20 ± 0,02 g/cm³. Im Bereich von 4,0 bis 6,0 % Protein sind keine eindeutigen Dichteunterschiede zu erkennen.

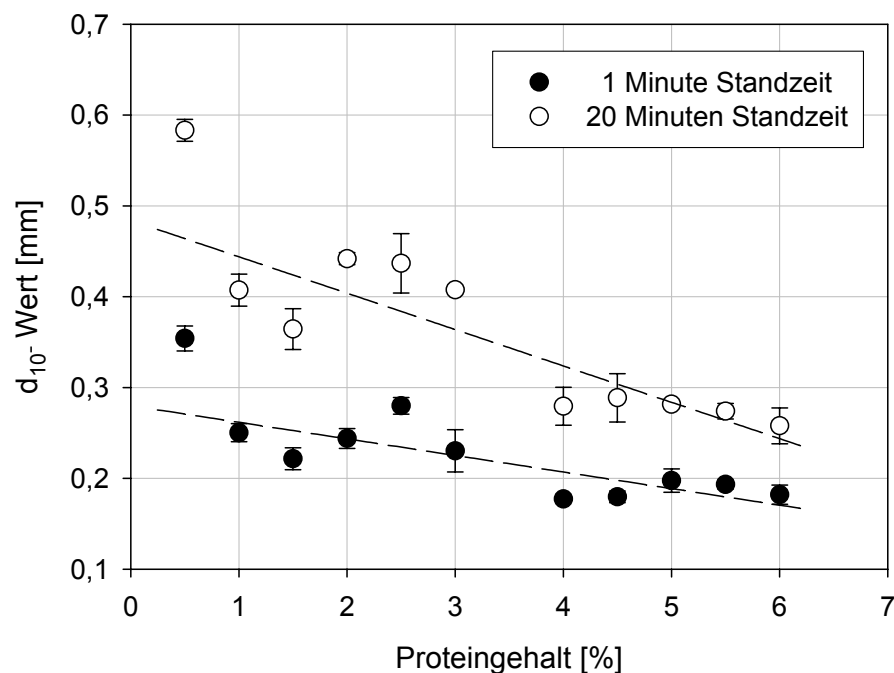


Abb. 4.19: Arithmetischer Mittelwert (d_{10}) der Blasendurchmesser von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1 und 20 Minuten Standzeit

In Abbildung 4.19 sind die arithmetischen Mittelwerte (d_{10}) der Blasendurchmesser der Schäume nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom Proteingehalt dargestellt. Eine Auflistung der Größenverteilungsparameter aller Messungen sind in den Tabellen A 2

und A 3 (Anhang) zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass der d_{10} -Wert mit steigendem Proteingehalt (0,5 bis 6,0 % Protein) nach 1 Minute Standzeit von durchschnittlich 0,35 mm auf 0,19 mm sinkt. Ein Vergleich der mittleren Blasendurchmesser nach 1 und 20 Minuten Standzeit macht deutlich, dass unabhängig vom Proteingehalt der mittlere Blasendurchmesser um 0,1 bis 0,2 mm ansteigt. Tendenziell wird die Differenz zwischen den mittleren Blasendurchmessern nach 1 Minute und nach 20 Minuten Standzeit mit zunehmendem Proteingehalt geringer.

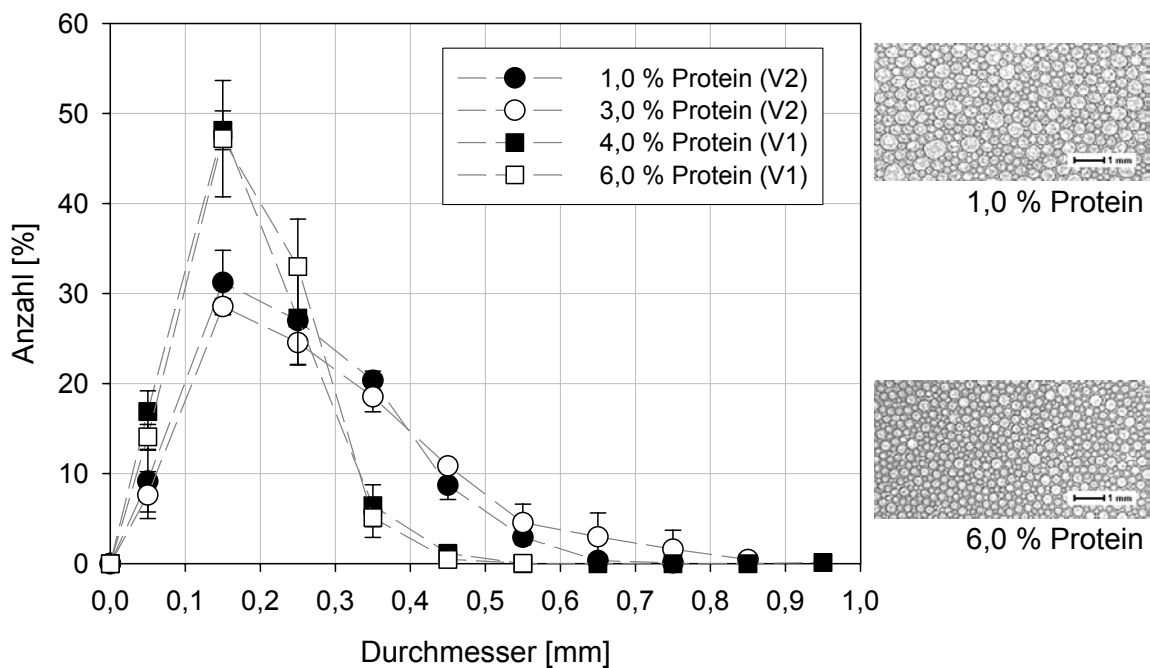


Abb. 4.20: Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Mischungen von Retentat und Permeat aus ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1 Minuten Standzeit

V1 = Versuchsreihe 1

V2 = Versuchsreihe 2

Abbildung 4.20 zeigt eine Auswahl der Größenverteilungen der Blasendurchmesser sowie digitale Bilder der Schäume nach 1 Minute Standzeit. Unabhängig vom Proteingehalt sind nach 1 Minute Standzeit monomodale Verteilungen zu erkennen. Mit steigendem Proteingehalt ist eine engere Verteilung und eine Verschiebung der Verteilungskurve der Blasendurchmesser nach links zu beobachten. In der Klasse 0,1 bis 0,2 mm steigt der Anteil der Blasendurchmesser von durchschnittlich 21 ± 6 % (1,0 % Protein) auf 47 ± 7 % (6 % Protein) an. Gleichzeitig sinkt der Anteil der Blasendurchmesser in den Klassen größer als 0,3 mm mit steigendem Proteingehalt. Die Spannweiten der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Mischungen von Retentat und Permeat (1,0 bis 3,0 % Protein) nach

1 Minute Standzeit liegen im Bereich 0,58 bis 1,03 mm (s. Tab. A 2, Anhang). Bei höheren Proteingehalten ist die Spannweite der Verteilungen geringer und beträgt bei einem Proteingehalt von 6 % durchschnittlich 0,39 mm.

Die digitalen Bilder der Schäume in Abbildung 4.21 zeigen, dass in Abhängigkeit vom Proteingehalt nach 20 Minuten Standzeit unterschiedliche Blasenstrukturen entstehen. Schäume aus Mischungen von Retentat und Permeat (ultrafiltrierter Magermilch) mit Proteingehalten zwischen 0,5 bis 3,0 % zeigen nach 20 Minuten Standzeit wabenförmige Strukturen. Die Lamellendicke ist bei diesen Schäumen von 0,1 mm nach 1 Minute Standzeit auf ca. 0,06 mm gesunken. Dagegen bestehen Schäume mit höheren Proteingehalten (4,0 bis 6,0 %), sowohl aus runden als auch aus wabenförmigen Blasen. Die Lamellendicke beträgt ca. 0,09 mm.

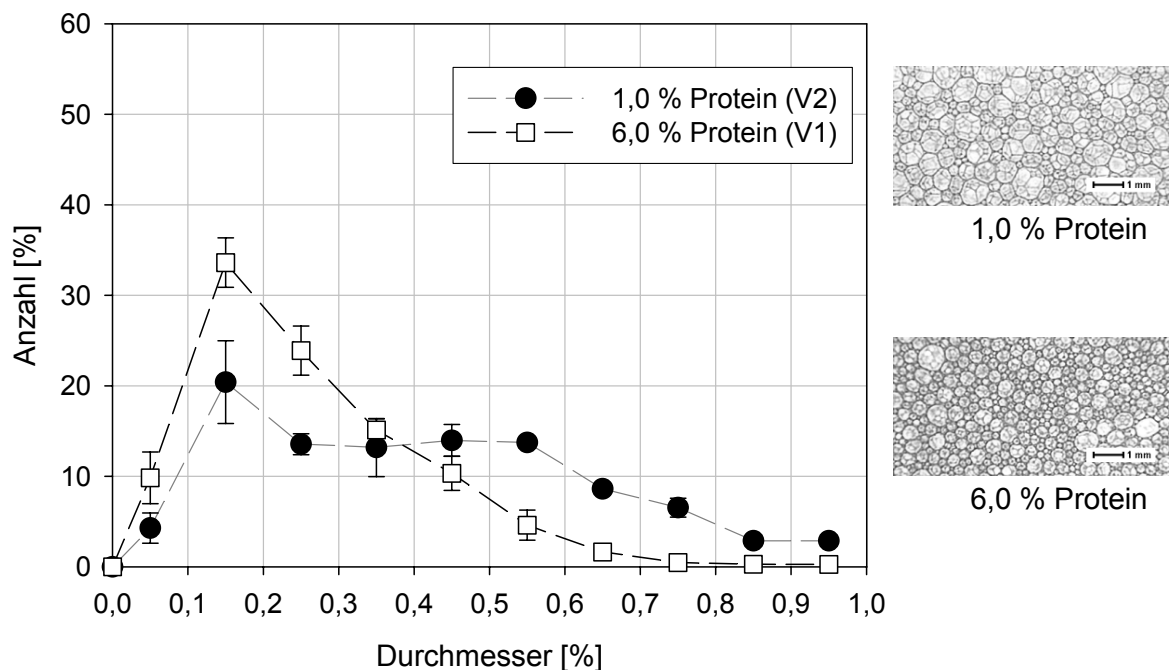


Abb. 4.21: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 20 Minuten Standzeit

V1 = Versuchsreihe 1

V2 = Versuchsreihe 2

Aus Abbildung 4.21 wird zudem deutlich, dass nach 20 Minuten Standzeit die Verteilungen der Blasendurchmesser bei Schäumen mit einem Proteingehalt von 6,0 % weiterhin monomodal verlaufen. Der maximale Anteil der Blasendurchmesser nach 20 Minuten Standzeit ist in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm zu erkennen (33 ± 3 %). Bei Schäumen mit einem Proteingehalt von 1,0 % sind in den Klassen von 0,2 bis 0,6 mm keine Unterschiede in den Anteilen der Blasendurchmesser zu beobachten. In den Klassen größer als 0,4 mm sind die Anteile der Bla-

sendurchmesser von Schäumen mit einem Proteingehalt von 1,0 % im Vergleich zu Schäumen mit einem Proteingehalt von 6,0 % höher. Ähnlich wie nach 1 Minute Standzeit sind bei Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit steigendem Proteingehalt nach 20 Minuten Standzeit, die Spannweiten und Medianwerte der Größenverteilungen der Blasendurchmesser geringer.

Die abnehmende Differenz der mittleren Blasendurchmesser nach 1 und 20 Minute Standzeit mit steigendem Proteingehalt (s. Abb. 4.19 bis 4.21) deutet auf eine zunehmende Stabilität mit steigenden Proteingehalten hin. Eine unterschiedliche Stabilität der Blasen in Abhängigkeit vom Proteingehalt konnte anhand der Messungen der Drainagerate nicht eindeutig ermittelt werden. Die Ergebnisse der Messungen der Drainagerate sind in Abbildung 4.22 zusammengefasst.

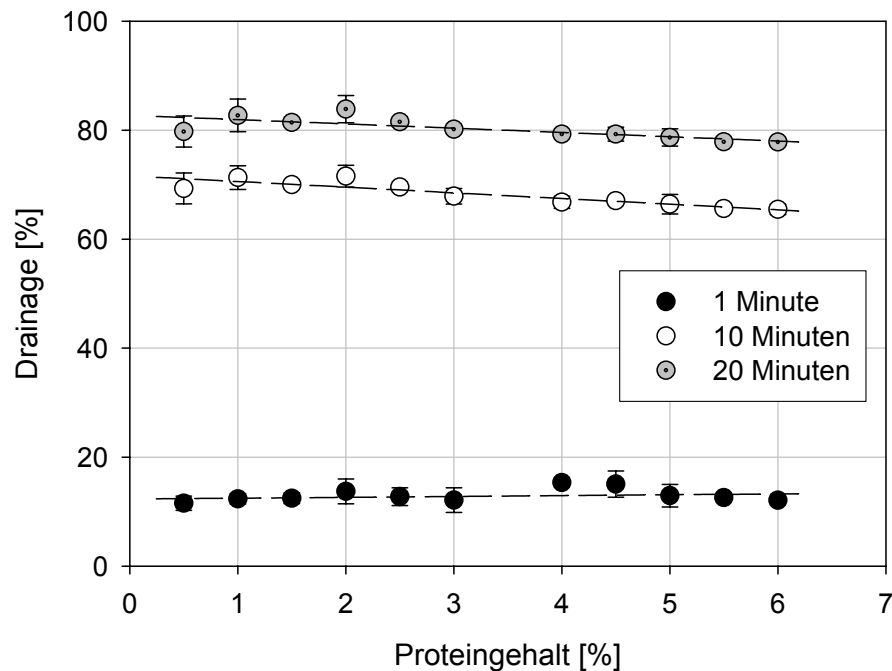


Abb. 4.22: Drainage von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit

Aus Abbildung 4.22 ist zu erkennen, dass die Drainage trotz steigendem Proteingehalt nach 1 Minute etwa gleich groß ist (10 bis 15 %). Tendenziell ist nach 10 und 20 Minuten Standzeit eine geringfügige Absenkung der Drainagerate mit steigenden Proteingehalten zu beobachten.

Aus den beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, dass die Schaumdichte mit steigendem Proteingehalt zunimmt. Ein Vergleich zwischen der Schaumdichte und der Blasengröße zeigt, dass Schäume mit kleineren Blasen und engeren Größenverteilungen höhere Schaumdichten aufweisen (vgl. Abb. 4.20). Die Blasengrößenveränderung in Abhängigkeit von der Standzeit wird mit zunehmendem Proteingehalt geringer und die Drainage nimmt geringfügig ab. Dies würde eine zunehmende Stabilität bei steigendem Proteingehalt bedeuten. Zunehmende Proteinkonzentrationen erhöhen die Viskosität der kontinuierlichen Phase und können hierdurch die Drainage verlangsamen.

Insgesamt ist zu berücksichtigen, dass die Versuchsergebnisse aus zwei Versuchsreihen (V1 und V2) stammen und innerhalb der zwei Versuchsreihen die Unterschiede von Schaumdichte und -stabilität gering sind. Die Filtration der Magermilch stellt einen zusätzlichen Einflussfaktor auf die Schaumbildungseigenschaften dar. Aus diesem Grund kann die Veränderung der Schaumdichte und Schaumstabilität zwischen den Versuchsreihen V1 und V2 nicht eindeutig auf eine veränderte Proteinkonzentration zurückgeführt werden.

In der Literatur sind keine einheitlichen Aussagen über den Einfluss der Proteinkonzentration auf die Schaumbildungseigenschaften beschrieben. Häufig wurde eine Zunahme der Schaumstabilität bei einem Anstieg der Proteinkonzentration bis zu 0,1 % festgestellt [Halling, 1981]. Bei Konzentration $> 0,1$ % sind teilweise nur geringe Unterschiede oder eine gleichmäßige Zunahme mit steigender Konzentration beobachtet worden [Halling, 1981]. Britten & Lavoie [1992] stellten eine Zunahme der Schaumkapazität (Casein- und Molkenproteinisolat) bis zu einem Proteingehalt von 10 % fest, bei höheren Werten dagegen eine Abnahme. Die Autoren führen die geringere Schaumkapazität bei höheren Proteingehalten auf die geringere Löslichkeit der Proteine zurück. Cooney [1974, zit. n. Richert, 1979] zeigte, dass unabhängig vom Proteingehalt (maximal 10,5 %) der Overrun von Molkenproteinlösungen gleich ist.

Allgemein steht bei höheren Proteinkonzentrationen mehr Material zur Stabilisierung der Grenzfläche zu Verfügung. Die Proteinmenge, die zur Ausbildung einschichtiger Grenzflächenfilme aus β -Casein an hydrophoben Oberflächen wie Feststoff/Wasser; Öl/Wasser oder Luft/Wasser notwendig ist, liegt im Bereich zwischen 2 bis 3 mg/m² bzw. bei β -Lactoglobulin bei weniger als 2 mg/m² [Dickinson, 2003]. Krog & Barfod [1990] stellten fest, dass sich an einem Öltröpfchen bei einer Grenzflächenbelegung von 1 mg Protein/m² einschichtige Grenzflächenfilme aus nicht aufgefalteten Polypeptidketten bilden. Bei einer höheren Belegung von 2,5 bis 3 mg Protein/m² sind die Proteine teilweise aufgefaltet („loops“ und „trains“). Ein weiterer Anstieg der Grenzflächenbelegung am Öltröpfchen (5 mg Protein/m²) bewirkt die Ausbildung von mehrschichtigen Grenzflächenfilmen. Diese Werte können als Anhaltspunkte für die Belegung der Grenzfläche Luft/Wasser gelten. Die Auswertung des oberflächenbezogenen Durchmessers (d_{32}) ermöglicht eine annähernde Berechnung der Luftblasenoberfläche in den

Schäumen. Folgende Formel wurde zur Berechnung der spezifischen volumenbezogene Oberfläche (S_v) der Luftblasen als Grundlage verwendet.

$$S_v = \frac{\text{Oberfläche disperse Phase}}{\text{Volumen disperse Phase}} = \frac{6}{d(3,2)} \quad (4-1)$$

Die untersuchten Schäume mit einem Proteingehalt von 0,5 % weisen einen durchschnittlichen d_{32} -Wert von 0,4 mm auf. Die Schaumdichte beträgt 0,1 g/cm³. In 200 ml bedeutet dies eine Oberfläche von 2,7 m². Geht man davon aus, dass das gesamte Protein an die Grenzfläche diffundiert und adsorbiert, würden 37 mg/m² Protein adsorbiert werden (s. auch Berechnung A.1 (2.), Anhang). Eine bevorzugte Adsorption des gesamten Molkenproteins aufgrund einer schnelleren Diffusion an die Grenzfläche würde eine Proteinbeladung der Luftblase von ungefähr 7,4 mg/m² bedeuten.

Aus der vorliegenden Berechnung lässt sich ableiten, dass sich während des Aufschäumens möglicherweise mehrschichtige Grenzflächenfilme um die Luftblase bilden. Mit zunehmenden Proteingehalten werden diese mehrschichtigen Grenzflächenfilme dicker und starrer. Sie sind zunehmend widerstandsfähiger gegenüber Scherung und Koaleszenz [Kinsella, 1981]. Dies würde die steigende Stabilität der Schäume mit steigendem Proteingehalt erklären. Die relativ geringen Unterschiede der Schaumbildungseigenschaften in Abhängigkeit vom Proteingehalt innerhalb der Versuchsreihen (V1 und V2) sind eventuell durch den vergleichsweise hohen Proteingehalt (minimal 0,5 %) begründet. Die durch Filtrationsprozesse nicht ausschließbare Veränderung der Proteinstruktur kann mit den durchgeführten Untersuchungen nicht beurteilt werden.

4.3.4 Einfluss des Casein-Molkenprotein-Verhältnisses auf die Schaumbildungseigenschaften von pasteurisierter Milch

Caseine und Molkenproteine stellen die majoren Proteine der Milch dar. Das Mengenverhältnis dieser beiden Eiweißgruppen in Milch liegt im Mittel bei 82:18 [Schlimme & Buchheim, 1995]. Sowohl Caseine als auch Molkenproteine haben eine hohe Affinität, an Öl/Wasser- oder Luft/Wasser-Grenzflächen zu adsorbieren und Schäume oder Emulsionen gegen physikalisch-chemische Instabilitätsmechanismen zu schützen [Dickinson, 2003]. Um den Einfluss des Casein-Molkenprotein-Verhältnisses auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch zu bestimmen, wurden Caseine und Molkenproteine aus Magermilch durch Mikro- und Ultrafiltration aufkonzentriert. Die Herstellung der Casein- und Molkenproteinlösungen sind im Kapitel 3.2.4 beschrieben. In Tabelle 4.7 sind Gesamtprotein-, Casein-, Molkenprotein- und NPN-Gehalt von mikrofiltrierter und zusätzlich ultrafiltrierter Magermilch zusammengefasst.

Tab. 4.7: Gesamtprotein-, Casein-, Molkenprotein- und NPN-Gehalte von mikrofiltrierter Magermilch („Caseinlösung“), sowie von ultrafiltriertem Retentat aus dem Permeat der Mikrofiltration der Magermilch („Molkenproteinlösung“)

		Anteile [%] der einzelnen Proteinfractionen am Gesamtprotein		
Probe	Gesamtprotein [%]	Casein	MP	NPN ³⁾
Retentat MF	12,8	93,5	5,9	0,3
Retentat MF verdünnt ¹⁾	1,45	85,6	3,4	8,3
Retentat UF ²⁾	1,45	6,9	89,0	2,8
Permeat UF	0,96	80,2	2,1	12,5

¹⁾ Das Retentat der Mikrofiltration wurde mit Hilfe von Permeat aus der Ultrafiltration auf den Proteingehalt des Retentats der Ultrafiltration („Molkenproteinlösung“) verdünnt. Es wird in diesem Kapitel als „Caseinlösung“ bezeichnet.

²⁾ „Molkenproteinlösung“

³⁾ Nichtprotein-Stickstoff

Der Gesamteiweißgehalt des Retentats der Mikrofiltration betrug 12,8 %. Er setzte sich aus 93,5 % Casein, 5,9 % Molkenprotein und 0,3 % NPN-Verbindungen zusammen. Durch die Ultrafiltration des Permeats aus der Mikrofiltration wurden Molkenproteine aufkonzentriert. In Tabelle 4.7 ist zu erkennen, dass im Retentat der Ultrafiltration (Gesamtproteingehalt 1,45 %) der Molkenproteinanteil 89 % beträgt. Weitere Analyseergebnisse (Trockenmasse, Mineralstoff- und Calciumgehalt) sind in Tab. A 4 (Anhang) zusammengefasst. Für die Aufschäumversuche wurde das Retentat der Mikrofiltration (Proteingehalt 12,8 %) mit Hilfe von Permeat aus der Ultrafiltration auf den Proteingehalt des Retentats der Ultrafiltration (1,45 %)

verdünnt. In den folgenden Abschnitten wird mit Permeat (UF) verdünntes pasteurisiertes Retentat aus der Mikrofiltration als „Caseinlösung“ und pasteurisiertes Retentat aus der Ultrafiltration als „Molkenproteinlösung“ bezeichnet. Unterschiedliche Mengen der Casein- und Molkenproteinlösung wurden miteinander gemischt und hierdurch verschiedene Casein-Molkenprotein-Verhältnisse eingestellt.

Der pH-Wert der Caseinlösung und des Permeats der Ultrafiltration betrug 6,60. Dagegen war der pH-Wert der Molkenproteinlösung geringer (6,46). Die Molkenproteinlösung, sowie die Mischungen von Casein- und Molkenproteinlösungen, wurden mit 1 mol/l KOH auf einen pH-Wert von 6,60 eingestellt. Die Viskosität der Proteinlösungen sank mit steigendem Molkenproteingehalt geringfügig ab (s. Tab. A 5, Anhang).

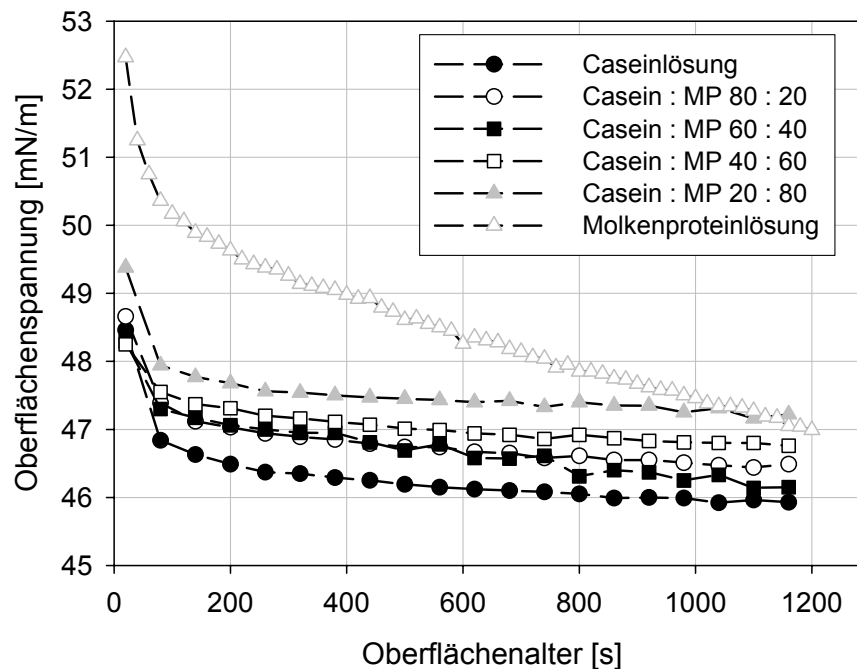


Abb. 4.23: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von Milchproteinlösungen in Abhängigkeit des Casein-Molkenprotein-Verhältnis

In Abbildung 4.23 ist die dynamische Oberflächenspannung von Proteinlösungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen dargestellt. Bei reinen Molkenproteinlösungen nimmt die Oberflächenspannung schnell ab. Es bildet sich über den Messzeitraum von 20 Minuten kein Gleichgewicht aus. Dagegen werden die Verläufe der dynamischen Oberflächenspannung mit steigenden Casein- und abnehmenden Molkenproteingehalten flacher und am Ende der Messzeit ist ein Gleichgewicht zu erkennen. Die Oberflächenspannung der Proteinlösungen steigt mit abnehmendem Casein- und zunehmendem Molkenproteingehalt. Die ermittelten Werte der Oberflächenspannung nach einer Messzeit von 20 Minuten, sowie die

Dichte der Schäume aus den Proteinlösungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen, sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

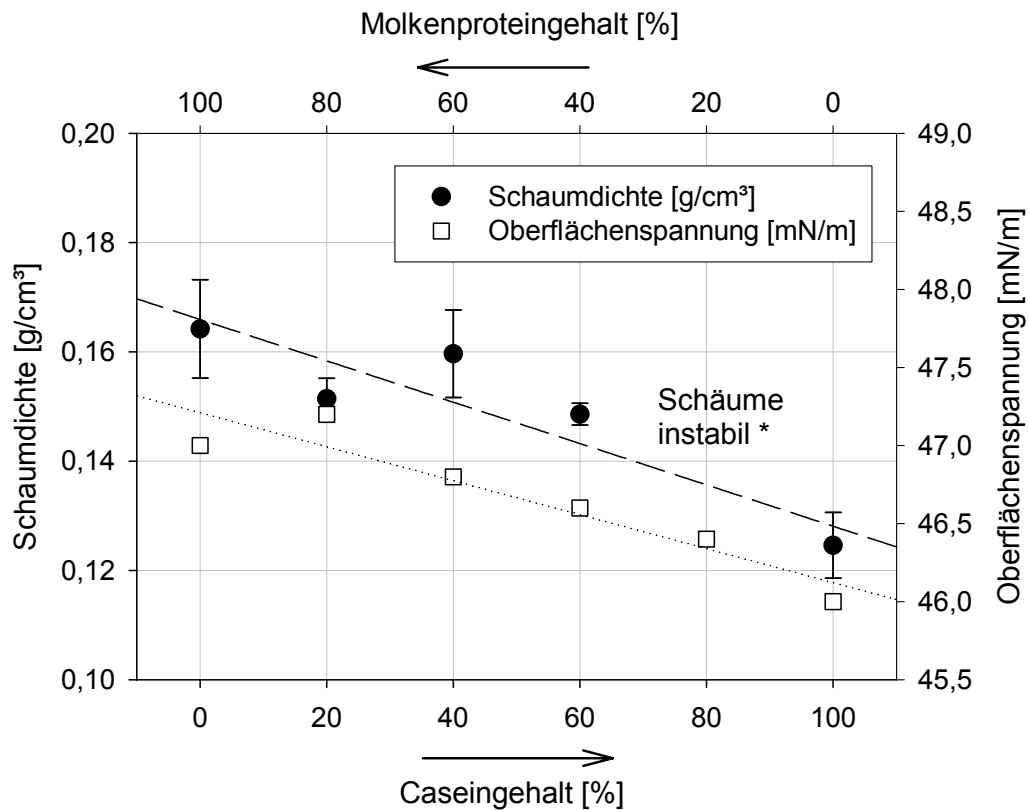


Abb. 4.24: Oberflächenspannung [mN/m] (nach 20 Minuten Messzeit), sowie Dichte von Schäumen [g/cm³] aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen und daraus hergestellten Mischungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen

*Aufgrund eines instabilen Schaums (Casein:Molkenprotein 80:20) waren Messungen der Schaumdichte nicht möglich

Abbildung 4.24 zeigt, dass die Dichte von Schäumen aus Molkenproteinlösungen im Mittel 0,165 g/cm³ beträgt, wohingegen diese bei Schäumen aus Caseinlösungen durchschnittlich nur 0,125 g/cm³ erreicht. Die Unterschiede der Dichte von Schäumen aus Proteinlösungen, die sowohl Casein als auch Molkenprotein in unterschiedlichen Mengen enthalten, sind relativ gering. Unerklärlicherweise waren Schäume aus Proteinlösungen mit einem Casein-Molkenprotein-Verhältnis von 80:20 sehr instabil. Eine Messung der Schaumdichte, sowie digitale Bildaufnahmen der Schäume waren nicht möglich. Aus Abbildung 4.24 wird zudem deutlich, dass die tendenzielle Abnahme der Schaumdichte bei steigendem Caseingehalt mit einer abnehmenden Oberflächenspannung korreliert.

Die ermittelten Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Casein- und Molkenproteinlösungen nach 1 Minute Standzeit sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Größenverteilungsparameter sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

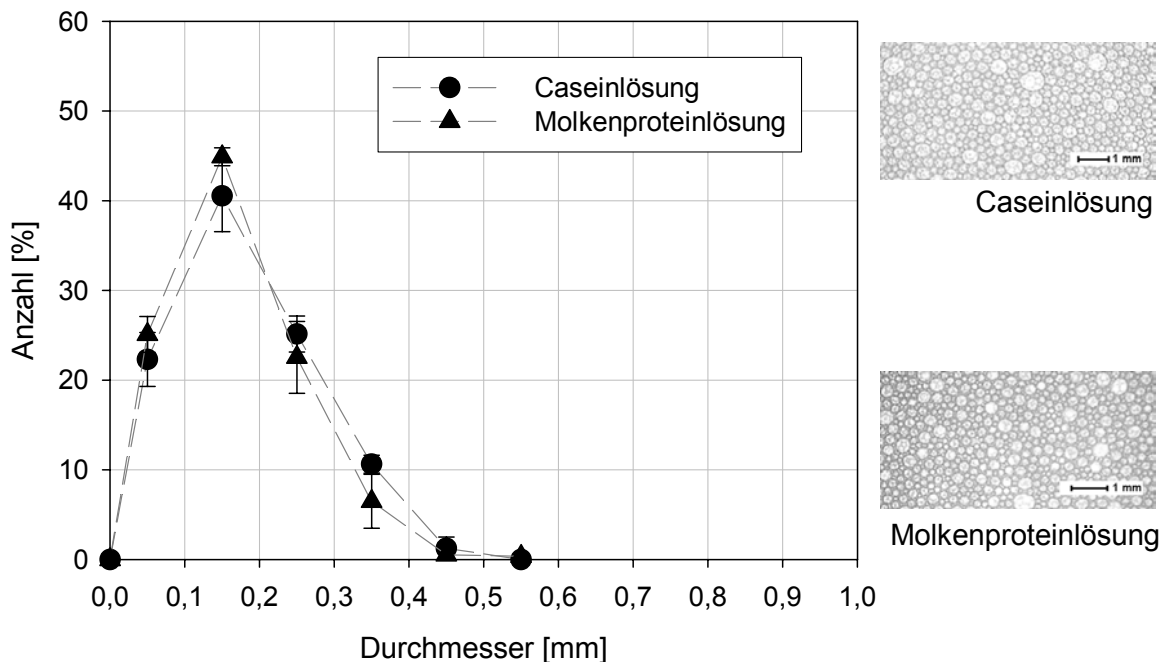


Abb. 4.25: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Casein- und Molkenproteinlösung nach 1 Minute Standzeit

Sowohl bei Schäumen aus Caseinlösungen, als auch bei Schäumen aus Molkenproteinlösungen sind nach 1 Minute Standzeit monomodale Verteilungen der Blasendurchmesser zu beobachten. Aus Abbildung 4.25 wird deutlich, dass sich die Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Casein- und Molkenproteinlösungen kaum unterscheiden. Die Spannweite der Verteilungen beträgt durchschnittlich 0,51 mm.

Auch bei Schäumen aus Mischungen von Casein- und Molkenproteinlösungen sind nach 1 Minute Standzeit nur geringfügige Unterschiede der Verteilungen zu beobachten (s. Abb. 4.26). Der maximale Anteil der Blasendurchmesser ist unabhängig vom Casein-Molkenprotein-Verhältnis in der Größenklasse 0,1 bis 0,2 mm zu erkennen. Bei Schäumen mit einem Casein-Molkenprotein-Verhältnis von 60:40 ist der Anteil der Blasendurchmesser in der Klasse bis zu 0,1 mm, im Vergleich zu Schäumen aus Proteinlösungen mit geringeren Caseingehalten, niedriger. Dagegen sind der Klasse 0,2 bis 0,3 mm höhere Anteile zu beobachten. Die arithmetischen Mittelwerte (d_{10}) sowie die Medianwerte ($d_{50,0}$) der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Mischungen von Casein- und Molkenproteinlösungen sind im Vergleich zu Schäumen aus Casein- und Molkenproteinlösungen geringfügig höher.

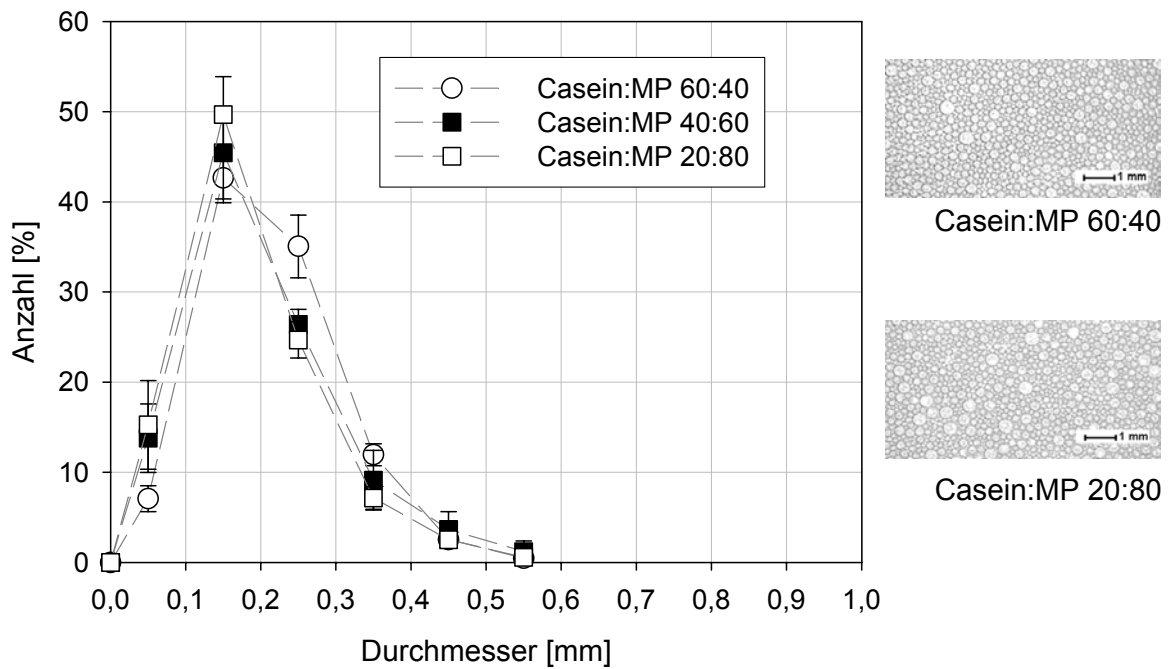


Abb. 4.26: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Mischungen von pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen nach 1 Minute Standzeit

Tab. 4.8: Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen und Mischungen der zwei Lösungen nach 1 Minute Standzeit

Probe	d_{10} [mm]	$\pm SD$	$d_{50,0}$ [mm]	$\pm SD$	Spannweite [mm]	$\pm SD$
Caseinlösung	0,18	0,004	0,16	0,004	0,51	0,002
Molkenproteinlösung	0,17	0,003	0,15	0,003	0,51	0,01
Casein:MP 60:40	0,21	0,01	0,20	0,01	0,51	0,01
Casein:MP 40:60	0,20	0,03	0,18	0,02	0,55	0,02
Casein:MP 20:80	0,19	0,004	0,17	0,004	0,55	0,02

Mit Ausnahme der Schäume aus Molkenproteinlösungen nahm das Schaumvolumen der Proteinschäume überproportional ab, so dass digitale Aufnahmen von Schäumen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen nach einer Standzeit von 20 Minuten nicht möglich waren. Die Blasengrößenverteilung von Schäumen aus Molkenproteinlösungen sind in Abb. A 1 (Anhang) dargestellt.

Die Ergebnisse der Drainagemessungen in Abhängigkeit der Zeit zur Beurteilung der Schaumstabilität sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Nach 1 Minute Standzeit sinkt die Drainage mit steigendem Caseingehalt ab. Dagegen ist nach 10 Minuten Standzeit ein entgegenge-

setzter Verlauf zu erkennen. Dies deutet auf eine höhere Instabilität der Schäume mit zunehmendem Caseingehalt und abnehmendem Molkenproteingehalt hin.

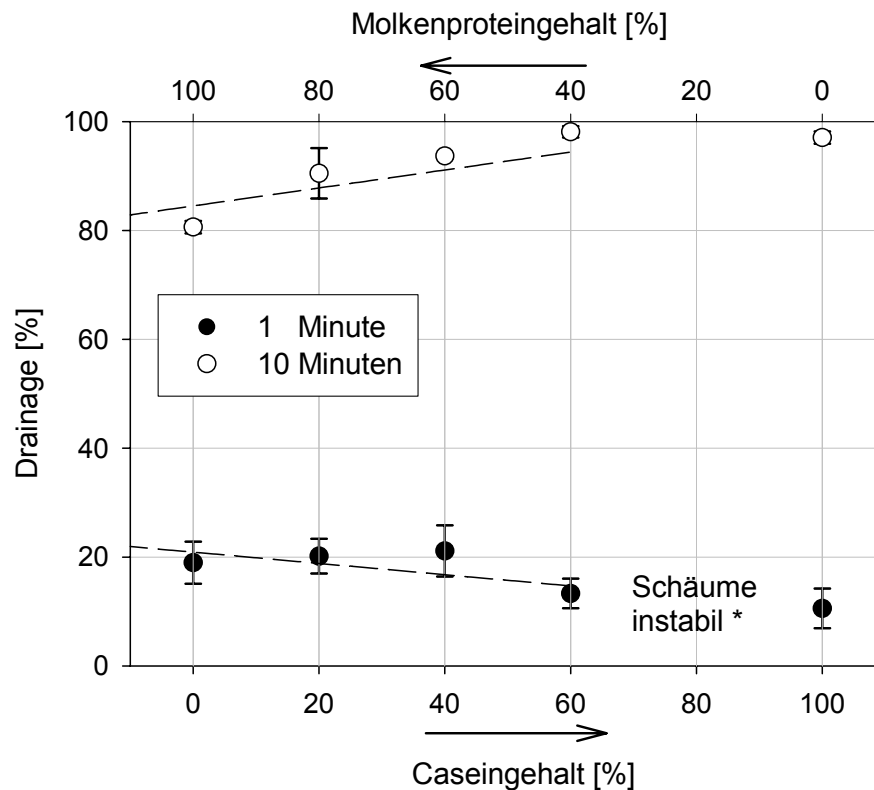


Abb. 4.27: Drainage von Schäumen aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen und daraus hergestellten Mischungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen nach 1 und 10 Minuten Standzeit

*Aufgrund der hohen Instabilität der Schäume waren genaue Messungen der Drainage nach 1 Minute Standzeit nicht möglich

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Schaumdichte (= zunehmender Overrun) mit steigendem Caseingehalt tendenziell abnimmt. Dies korreliert mit einer abnehmenden Oberflächenspannung der Proteinlösungen. Die unterschiedlichen Schaumdichten konnten nicht eindeutig anhand unterschiedlicher Blasengrößenverteilungen erkannt werden. Unerklärlicherweise schäumte eine Mischung von Casein und Molkenprotein (80:20) nicht auf. Zudem waren Schäume aus Proteinlösungen mit zunehmenden Caseingehalten weniger stabil.

Diese Beobachtungen sind mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen zum Teil vergleichbar. Phillips et al. [1987] und Britten & Lavoie [1992] berichten, dass Schäume aus Na-Caseinat im Vergleich zu Schäumen aus Molkenproteinisolat einen höheren Overrun und eine geringere Stabilität aufwiesen. Flexible Moleküle (Casein), welche die Spannung an der Grenzfläche Luft/Wasser schnell absenken können (schnellere Auffaltung), führen zu einem höheren Overrun. Globuläre Moleküle, bei denen die Grenzflächendenaturierung schwieriger

ist, haben ein geringeres Aufschäumvermögen. Dagegen ist bei Schäumen mit globulären Proteinen im Vergleich zu Schäumen mit flexiblen Proteinen die Stabilität höher [Graham, Phillips, 1976, Phillips, 1981]. Die von Graham & Phillips [1976] beschriebenen unterschiedlichen Schaumblasengrößen in Abhängigkeit von der Tertiärstruktur der Proteine sind in den vorliegenden Untersuchungen nicht zu erkennen. In Bezug auf die vorliegenden Untersuchungen muss zudem berücksichtigt werden, dass zwei Proteingruppen in den Proteinlösungen enthalten sind und hierdurch die Proteine an der Grenzfläche Luft/Wasser in Konkurrenz treten können. Die Zusammensetzung des Proteinfilms an der Grenzfläche Luft/Wasser ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Proteine an die Grenzfläche, dem Anteil der einzelnen Proteine in der kontinuierlichen Phase, sowie der Stabilität des gebildeten Proteinfilms aus unterschiedlichen Proteinen. Cao und Damodaran [1995] untersuchten die kompetitive Adsorption von BSA und β -Casein an der Grenzfläche Luft/Wasser. Sie beobachteten, dass die Proteinkomponenten, welche als erste die Grenzfläche erreichen, adsorbieren, und die „langsameren Proteine“ die adsorbierten Proteine nicht verdrängen können, ungeachtet ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften. Hieraus ist abzuleiten, dass Proteinlösungen, die sowohl globuläre als auch ungeordnete, flexible Proteine enthalten, die zuerst adsorbierenden, später auch überwiegend im Grenzflächenfilm vorhanden sind [Dickinson, 1997]. Als Ausnahme werden Grenzflächen betrachtet, die ausschließlich aus flexiblen Proteinen bestehen. Studien der kompetitiven Adsorption von α_{S1} -Casein und β -Casein an der Grenzfläche Luft/Wasser zeigten dagegen, dass die Proteine sich gegenseitig an der Grenzfläche ersetzen können [Anand & Damodaran, 1996, Damodaran & Paraf, 1997]. Bei den in der Arbeit vorliegenden Untersuchungen muss berücksichtigt werden, dass Caseine hauptsächlich in Form von Caseinmicellen vorliegen. Aufgrund ihrer höheren Molekülgröße im Vergleich zu Molkenproteinen diffundieren sie langsamer an die Grenzfläche Luft/Wasser.

Insgesamt ist die Stabilität der Proteinschäume mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen im Vergleich zu Schäumen aus pasteurisierter Magermilch geringer (vgl. Kapitel 4.3.2). Zum einem kann dies auf den geringeren Proteingehalt der Proteinlösungen (1,45 %) im Vergleich zur Milch (durchschnittlich 3,5 %) zurückgeführt werden. Zum anderen kann der unterschiedliche Herstellungsprozess einen Einfluss haben. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden Casein- und Molkenproteinlösungen durch Filtration hergestellt und getrennt voneinander pasteurisiert und anschließend miteinander vermischt (s. Kap. 3.2.4). Die durch Filtrationsprozesse nicht ausschließbare Veränderung der Proteinstruktur kann mit den durchgeführten Untersuchungen nicht beurteilt werden.

4.3.5 Einfluss des Fettgehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter und ultrahoherhitzter Milch

Die Bildung und Eigenschaften proteinstabilisierter Grenzflächen können durch Fett verändert werden [Brooker, 1993]. Um den Einfluss des Fettgehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch zu bestimmen, wurde Magermilch mit Rahm auf unterschiedliche Fettgehalte (1,5, 3,5, 10,15 %) eingestellt und homogenisiert (200/50 bar). Anschließend wurde ein Teil der Proben pasteurisiert und ein weiterer ultrahoherhitzt.

In den Abbildungen 4.28 und 4.29 sind die Partikelgrößenverteilungen von Milchproben mit unterschiedlichen Fettgehalten dargestellt (Caseinmicellen: etwa bis $0,4 \mu\text{m}$; Fettkugeln: meist $> 0,4 \mu\text{m}$). Die aus den Partikelgrößenverteilungen berechneten mittleren volumenbezogenen Durchmesser (d_{43}) sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

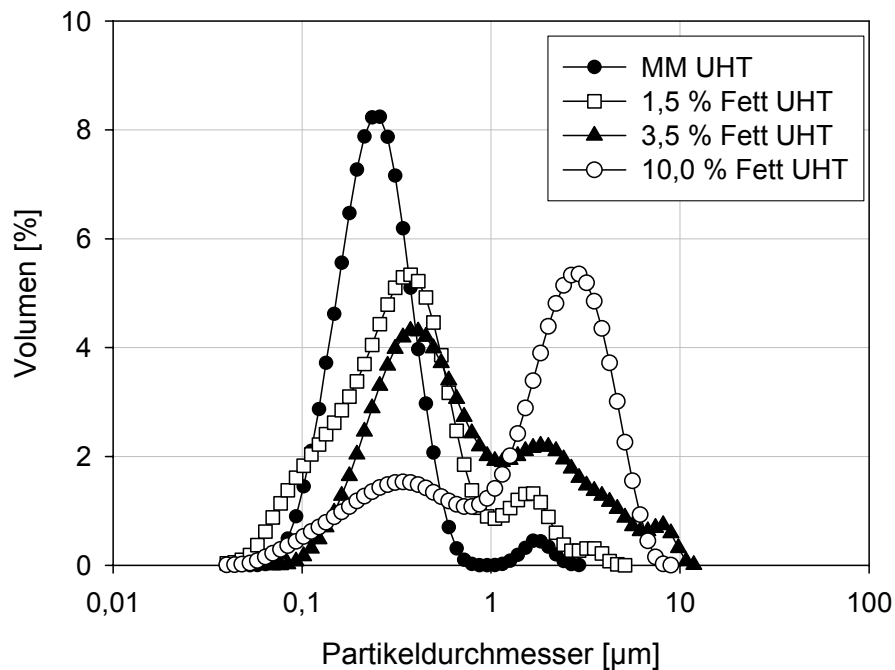


Abb. 4.28: Partikelgrößenverteilungen ultrahoherhitzter Magermilch, sowie ultrahoherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5; 3,5 % und 10 %

Aus Abbildung 4.28 ist zu erkennen, dass ultrahoherhitzte Milchproben bimodale Verteilungen aufweisen. Die Partikeldurchmesser von ultrahoherhitzter Magermilch liegen im Bereich zwischen $0,09$ bis $0,9 \mu\text{m}$ und ein geringer Partikelanteil (ca. 0,5 %) weist Durchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$ auf. Hierbei handelt es sich möglicherweise um kleine Eiweißaggregate, die während der Ultrahoherhitzung entstanden sind. Im Vergleich hierzu ist bei homogenisierten und ultrahoherhitzten Milchproben mit einem Fettgehalt von 1,5, 3,5 und 10 %, der Volumenanteil im Bereich zwischen $0,09$ und $0,9 \mu\text{m}$ geringer und zwischen 1 bis $10 \mu\text{m}$ höher.

Ultrahocherhitzte fettarme Milchproben (1,5 % Fett) weisen Partikelgrößen bis 7 μm und Milchproben mit höheren Fettgehalten (3,5 % und 10 % Fett) bis 10 μm auf. Mit steigendem Fettgehalt nimmt erwartungsgemäß der Volumenanteil im Bereich zwischen 1 bis 10 μm zu. Milchproben mit einem Fettgehalt von 10 % zeigen eine Gaussche Verteilung der Partikeldurchmessern zwischen 1 bis 9 μm .

Die Partikelverteilungen von fetthaltigen Milchproben, die einer Pasteurisierung unterzogen wurden, sind in Abbildung 4.29 dargestellt.

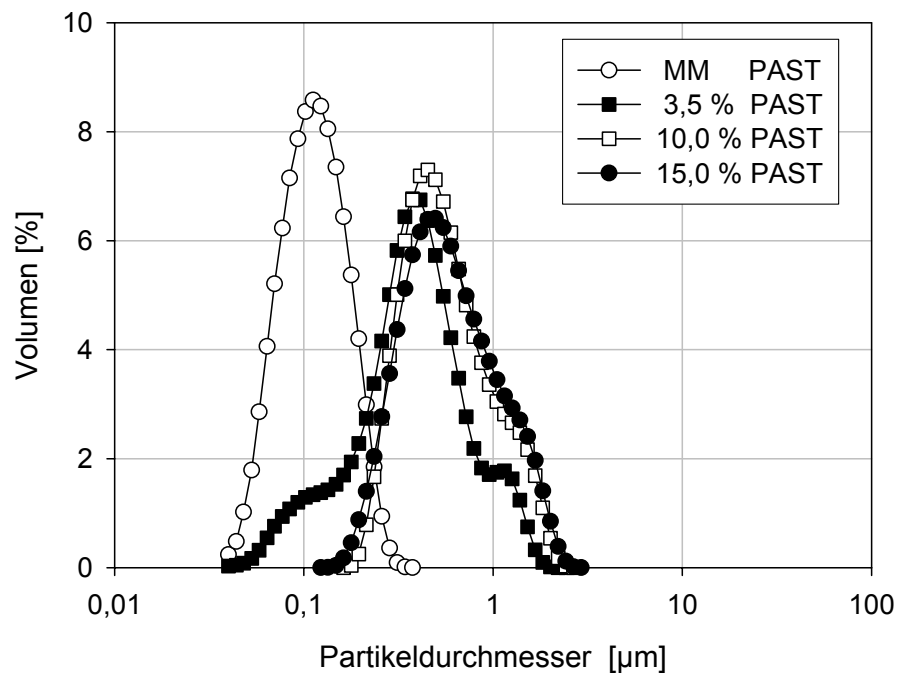


Abb. 4.29: Partikelgrößenverteilungen von pasteurisierter Magermilch und pasteurisierter Milch mit Fettgehalten von 3,5; 10 und 15 % Fett

Im Gegensatz zu ultrahocherhitzten Milchproben sind bei pasteurisierten Milchproben monomodale Verteilungen zu erkennen (s. Abb. 4.29). Die Partikeldurchmesser pasteurisierter Magermilch liegen im Bereich zwischen 0,04 bis 0,5 μm . Pasteurisierte Milchproben mit Fettgehalten von 0,5 und 3,5 % zeigen Partikeldurchmesser zwischen 0,04 bis 2 μm . Der Volumenanteil zwischen 0,04 bis 0,5 μm (Partikeldurchmesser der Magermilch) nimmt mit steigendem Fettgehalt ab. Bei Milchproben mit hohen Fettgehalten (10 % und 15 % Fett) sind ausschließlich Partikeldurchmesser zwischen 0,2 bis 2 μm zu erkennen. Die Partikelverteilungen in Abhängigkeit des Fettgehaltes sind bei pasteurisierter Milch ähnlich, dagegen bei ultrahocherhitzter Milch deutlich unterschiedlich. In Tabelle 4.9 sind die volumenbezogenen Durchmesser (d_{43}) der Partikelverteilungen von ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch zusammengefasst.

Tab. 4.9: Volumenbezogener Durchmesser (d_{43}) [μm], Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt

Ultrahocherhitzte Milch				Pasteurisierte Milch			
Fettgehalt [%]	d_{43} [μm]	Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]	Oberflächenspannung [mN/m]	Fettgehalt [%]	d_{43} [μm]	Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]	Oberflächenspannung [mN/m]
MM	1,03	0,91	*	MM	0,12	0,88	49,2
1,5	1,53	1,33	48,5	3,5	0,45	1,31	47,4
3,5	1,40	1,47	48,5	10,0	0,69	2,02	47,4
10,0	2,21	2,66	48,7	15,0	0,72	2,94	48,0

*Bei ultrahocherhitzter Magermilch stellte sich nach 20 Minuten Messzeit kein Gleichgewicht der Oberflächenspannung ein

Die volumenbezogenen Durchmesser (d_{43}) von ultrahocherhitzten Milchproben sind im Vergleich zu pasteurisierten Milchproben größer. Ultrahocherhitzte Milchproben zeigen d_{43} -Werte im Bereich zwischen 1,0 bis 2,2 μm . Dagegen sind bei pasteurisierten Milchproben geringere Werte von 0,1 bis 0,7 μm zu erkennen. Sowohl bei ultrahocherhitzter, als auch bei pasteurisierter Milch ist ein Anstieg des d_{43} -Wertes mit steigendem Fettgehalt zu beobachten. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass sowohl bei ultrahocherhitzter, als auch bei pasteurisierter Milch mit steigenden Fettgehalten eine Abnahme des Volumenanteils der Partikel im Bereich bis 0,4 μm vorhanden ist (s. Abb. 4.28 und 4.29). In diesem Größenbereich sind die Caseinmicellen einzuordnen. Durch die Homogenisierung der Milch werden Caseinmicellen an Fettkugeln adsorbiert. Mit steigendem Fettgehalt nimmt die Fettkugeloberfläche zu und es wird mehr Membranmaterial benötigt (s. auch Kapitelende). Die in Tabelle 4.9 dargestellten d_{43} -Werte wurden aus der gesamten Partikelverteilung bestimmt. Dies bedeutet, dass neben den Fettkugeln auch Caseinmicellen in die Berechnung eingingen. Der Anstieg der d_{43} -Werte mit steigendem Fettgehalt ist somit nicht durch eine Vergrößerung der Fettkugeln, sondern durch eine prozentuale Abnahme des Caseinanteils der gemessenen Partikel, bedingt durch die Anlagerung an Caseinmicellen an die Fettkugeln während der Homogenisierung begründet.

Die Ergebnisse der Messungen der Viskosität, sowie der Oberflächenspannung im Gleichgewicht der Milchproben sind ebenfalls in Tabelle 4.9 dargestellt. Die Viskosität ultrahocherhitzter Milchproben steigt von 0,9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ bei Magermilch auf 2,7 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ bei Milch mit einem Fettgehalt von 10 % an. Im Vergleich hierzu ist der Viskositätsanstieg bei pasteurisierten Milchproben mit steigenden Fettgehalten etwas geringer (2,1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ bei 10 % Fett). Bei pasteurisierten Milchproben mit einem Fettgehalt von 15 % beträgt die Viskosität 2,9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

Die Messungen der Oberflächenspannung von ultrahocherhitzten Magermilchproben zeigten innerhalb des Messzeitraumes von 20 Minuten keine Konstanz der Oberflächenspannung (s. Tab. 4.9). Dagegen wurde bei pasteurisierter Magermilch (49,2 mN/m), sowie fetthaltigen Milchproben innerhalb des Messzeitraums ein Gleichgewicht erreicht. Die Oberflächenspannung von ultrahocherhitzten fetthaltigen Milchproben betrug durchschnittlich 48,6 mN/m. Bei pasteurisierten Milchproben sank die Oberflächenspannung bis zu einem Fettgehalt von 10 % ab (47,4 mN/m) und stieg bei einem Fettgehalt von 15 % wieder auf 48,0 mN/m an.

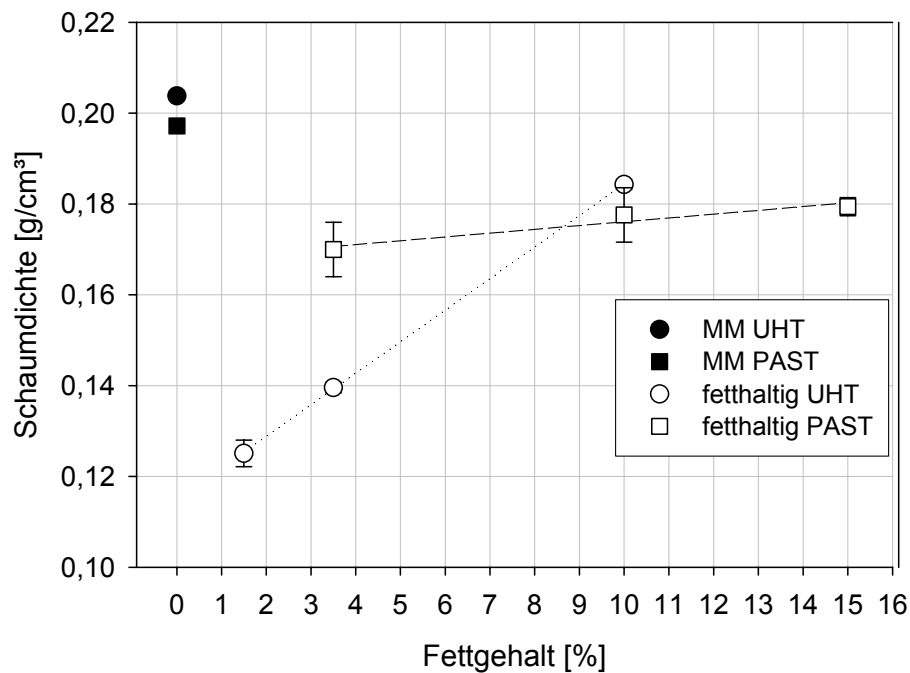


Abb. 4.30: Dichte von Schäumen [g/cm³] aus ultrahocherhitzter Magermilch und ultrahocherhitzter fetthaltiger Milch (UHT - 1,5; 3,5 und 10 % Fett), sowie pasteurisierter Magermilch und pasteurisierter fetthaltiger Milch (PAST - 3,5; 10; 15 %)

Die Ergebnisse der Messungen der Dichte von Schäumen aus pasteurisierter und ultrahocherhitzter Milch in Abhängigkeit des Fettgehaltes sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Dichte von Schäumen sowohl aus ultrahocherhitzter Magermilch, als auch aus pasteurisierter Magermilch, im Vergleich zur Dichte von Schäumen aus fetthaltiger Milch höher ist. Ein Minimum der Dichte ($0,125 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$) ist bei einem Fettgehalt von 1,5 % zu erkennen. Bei einer Erhöhung des Fettgehaltes auf maximal 10 % steigt die Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch kontinuierlich auf durchschnittlich $0,184 \text{ g/cm}^3$ (10 % Fett) an. Eine Erhöhung des Fettgehaltes bei pasteurisierten Milchproben (3,5 %, 10 % und 15 %) führt zu einem Anstieg der Schaumdichte von $0,165 \text{ g/cm}^3$ bis ebenfalls auf $0,184 \text{ g/cm}^3$. Zwischen 10 % und 15 % Fett sind keine Unterschiede in Bezug auf die Schaumdichte zu erkennen (durchschnittlich $0,180 \text{ g/cm}^3$).

Die höhere Dichte von Schäumen aus Magermilch im Vergleich zu Schäumen aus fetthaltiger Milch ist anhand unterschiedlicher Größenverteilungen der Blasen nach 1 Minute Standzeit zu erkennen. In den Abbildungen 4.31 und 4.32 sind digitale Bildaufnahmen der Schäume, sowie daraus abgeleitete Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch mit unterschiedlichen Fettgehalten nach 1 Minute Standzeit dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden in den Abbildung 4.31 und 4.32 ausgewählte Fettgehalte (UHT: MM und 1,5 % Fett; PAST: MM, 3,5 % und 15 % Fett) dargestellt. Die Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch in Abhängigkeit des Fettgehaltes nach 1 Minute Standzeit sind in den Tabellen 4.10 und 4.11 zusammengefasst.

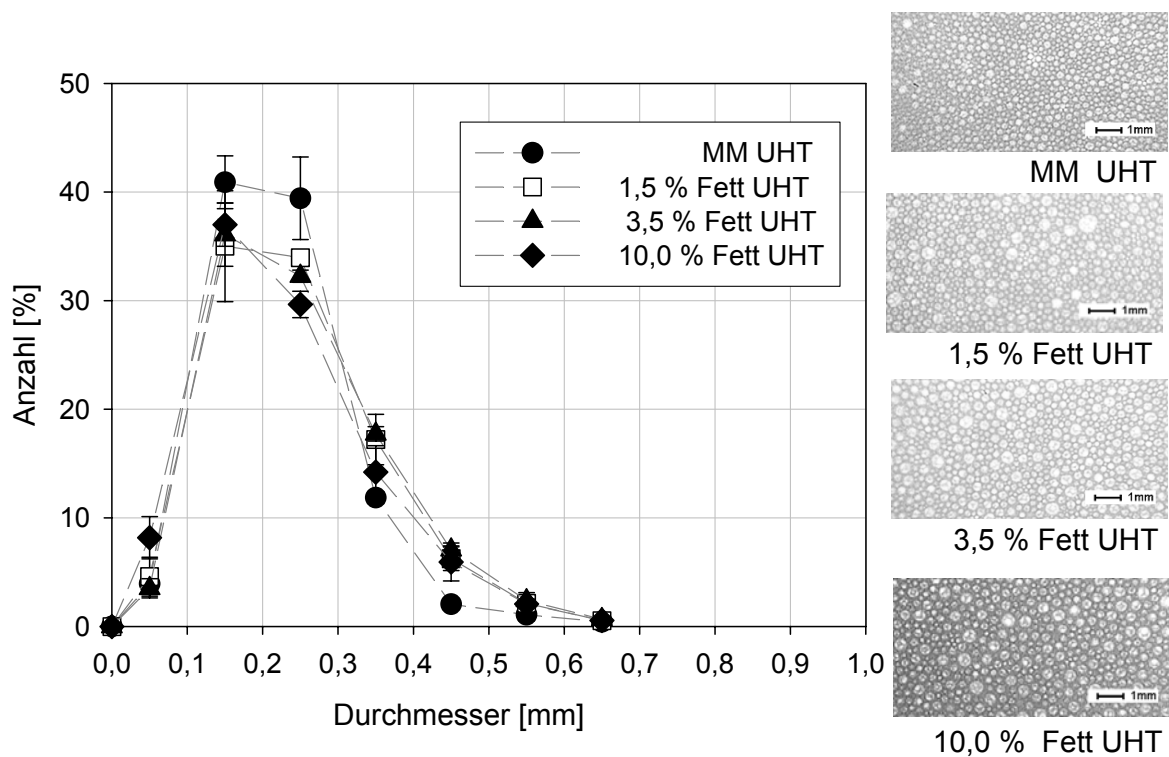


Abb. 4.31: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch und ultrahocherhitzter fetthaltiger Milch (1,5 %, 3,5 %, 10 %) nach 1 Minute Standzeit

Tab. 4.10: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 1 Minute Standzeit

Probe	Spannweite [mm] 1 Minute	± SD	d_{10} [mm] 1 Minute	± SD	$d_{50,0}$ [mm] 1 Minute	± SD
MM UHT	0,63	0,12	0,22	0,001	0,21	0,01
1,5 % UHT	0,61	0,04	0,24	0,02	0,23	0,02
3,5 % UHT	0,62	0,07	0,25	0,01	0,23	0,01
10 % UHT	0,58	0,04	0,23	0,01	0,21	0,02

Aus den digitalen Bildern in Abbildung 4.31 wird deutlich, dass die Strukturen und Blasengrößen der Schäume aus ultrahocherhitzter und fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 und 10 %) nach 1 Minute Standzeit im Vergleich zu Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch unterschiedlich sind. Schäume aus Magermilch zeigen einen hohen Feinanteil, dagegen sind bei Schäumen aus fetthaltiger Milch die Anteile der Blasendurchmesser in den Klassen bis 0,3 mm geringer und in den Klassen größer als 0,3 mm höher. Dies führt tendenziell zu höheren d_{10} -Werten und $d_{50,0}$ -Werten der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus fetthaltiger Milch (s. Tab. 4.10). Die Spannweite der Größenverteilung der Blasendurchmesser ist dagegen bei allen Schäumen ähnlich.

Mit steigendem Fettgehalt sind im Gegensatz zu den unterschiedlichen Verteilungen von ultrahocherhitzter Magermilch und ultrahocherhitzten fetthaltigen Milchproben keine Veränderung der Verteilungen zu beobachten.

Ausgewählte Blasendurchmesserverteilungen von pasteurisierten Milchproben in Abhängigkeit des Fettgehaltes (MM, 3,5 % und 15 % Fett) sind in Abbildung 4.32 und die zugehörigen Größenverteilungsparameter in Tabelle 4.11 dargestellt. Der Verlauf der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch mit Fettgehalten von 0,5 % und 10 % (ohne Darstellung) ist im Vergleich zu den Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Milch mit einem Fettgehalt von 15 % ähnlich.

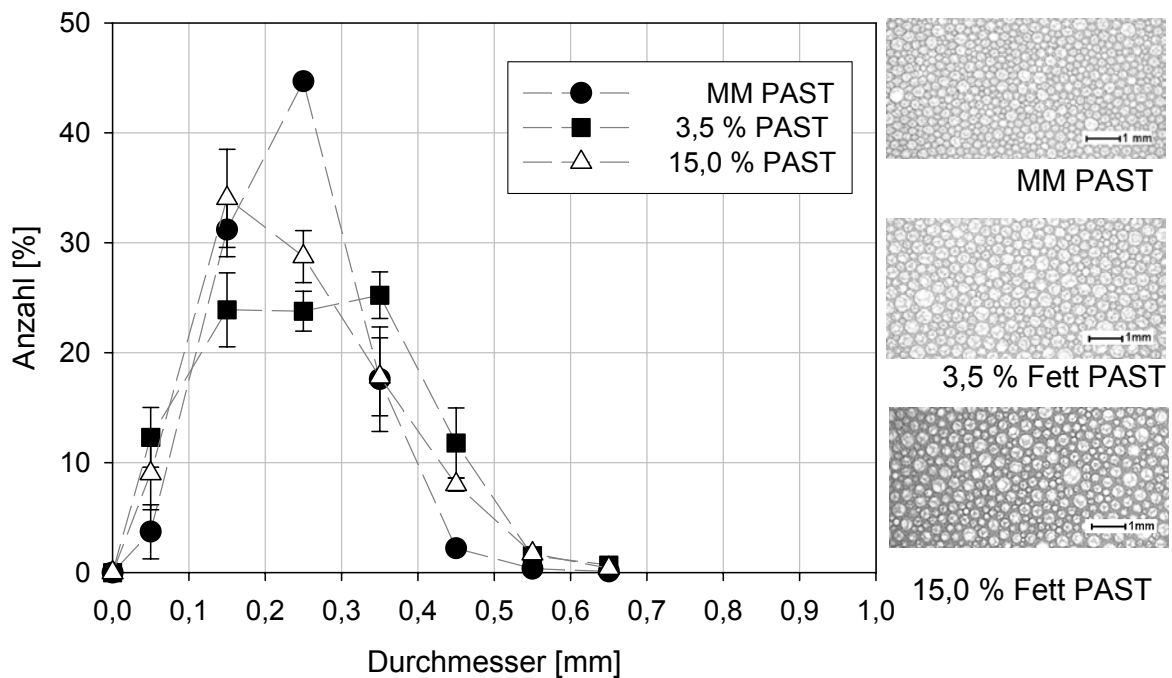


Abb. 4.32: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und fetthaltiger Milch (3,5, 10 und 15 % Fett) nach 1 Minute Standzeit

Tab. 4.11: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 1 Minute Standzeit

Probe	Spannweite [mm] 1 Minute	\pm SD	d_{10} [mm] 1 Minute	\pm SD	$d_{50,0}$ [mm] 1 Minute	\pm SD
MM PAST	0,47	0,08	0,23	0,02	0,23	0,02
0,5 % PAST	0,56	0,05	0,25	0,01	0,23	0,01
3,5 % PAST	0,68	0,10	0,26	0,01	0,26	0,03
10 % PAST	0,58	0,08	0,22	0,02	0,20	0,02
15 % PAST	0,62	0,08	0,24	0,01	0,22	0,02

Nach 1 Minute Standzeit ist bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch eine monomodale Verteilung der Blasendurchmesser zu erkennen, bei welcher der maximale Anteil in der Klasse 0,2 bis 0,3 mm (durchschnittlich 45 %) liegt (s. Abb. 4.32). Die Spannweite dieser Verteilung beträgt $0,47 \pm 0,08$ mm (s. Tab. 4.11). Dagegen ist die Spannweite der Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter fetthaltiger Milch (3,5 % und 15 %) nach 1 Minute Standzeit höher (maximal $0,68 \pm 0,1$ mm). Fetthaltige Schäume zeigen zudem in der Größenklasse 0,1 bis 0,2 mm geringere Anteile der Blasendurchmesser und in der

Klasse 0,4 bis 0,5 mm höhere Anteile. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Schäumen aus ultrahocherhitzter fetthaltiger Milch (s. Abb. 4.31) sind bei Schäumen aus pasteurisierter fetthaltiger Milch unterschiedliche Verteilungen der Blasendurchmesser in Abhängigkeit des Fettgehaltes zu beobachten (s. Abb. 4.32). Tendenziell ist bei fetthaltigen Proben mit steigendem Fettgehalt eine Verschiebung der Kurve nach links und damit eine Zunahme des Feinanteils zu verzeichnen.

Insgesamt kann aus den Abbildungen 4.31 und 4.32 sowie Tabelle 4.10 und 4.11 geschlossen werden, dass Schäume aus Magermilch nach 1 Minute Standzeit einen geringeren Blasendurchmesser aufweisen als Schäume aus fetthaltiger Milch. Dies ist sowohl bei pasteurisierten Milchproben, als auch bei ultrahocherhitzten Proben zu erkennen. Die geringere Dichte von Schäumen aus fetthaltiger Milch, im Vergleich zu Schäumen aus Magermilch, korreliert folglich mit einem größeren Blasendurchmesser.

Die Schaumstabilität wurde durch Messungen der Drainage bestimmt. In Abbildung 4.33 ist die Drainage der Schäume aus ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt dargestellt.

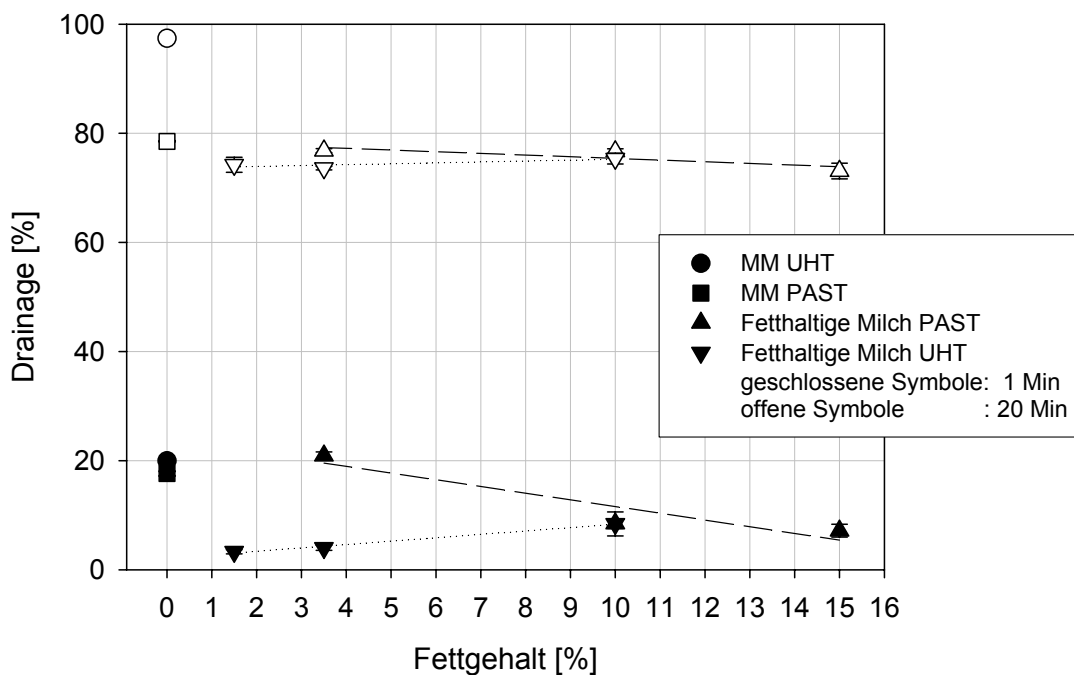


Abb. 4.33: Drainage [%] von Schäumen aus ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 1 und 20 Minuten Standzeit

Schäume aus ultrahocherhitzter Magermilch sind über die Standzeit von 20 Minuten nicht stabil. Bei diesen Schäumen ist nach 1 Minute Standzeit eine Drainage von durchschnittlich 20 % und nach 20 Minuten Standzeit von 98 % zu erkennen. Im Gegensatz hierzu zeigen

Schäume aus pasteurisierter Magermilch über die Standzeit von 20 Minuten eine geringere Drainage. Die Anfangsdrainage der Schäume aus pasteurisierter Magermilch beträgt im Mittel 18 % und steigt nach 20 Minuten Standzeit auf 79 % an. Im Vergleich hierzu sind tendenziell sowohl bei Schäumen aus ultrahoherhitze, als auch bei Schäumen aus pasteurisierter fetthaltiger Milch geringere Drainagen zu beobachten. Nach 1 Minute Standzeit sind bei geringen Fettgehalten (bis 3,5 %) Unterschiede zwischen den Drainagen von Schäumen aus unterschiedlich erhitzter fetthaltiger Milch zu verzeichnen. Schäume aus pasteurisierter Milch zeigen nach 1 Minute Standzeit eine deutlich höhere Drainage. Nach 20 Minuten Standzeit sind dagegen die Unterschiede relativ gering. Unabhängig vom Fettgehalt steigt die Drainage bei Schäumen aus ultrahoherhitze fetthaltiger Milch auf durchschnittlich 75 % an. Die im oberen Abschnitt beschriebenen unterschiedlichen Stabilitäten in Abhängigkeit des Erhitzungsverfahrens von Schäumen aus ultrahoherhitze und pasteurisierter Magermilch sind im Kapitel 4.3.2 ausführlich dargestellt worden.

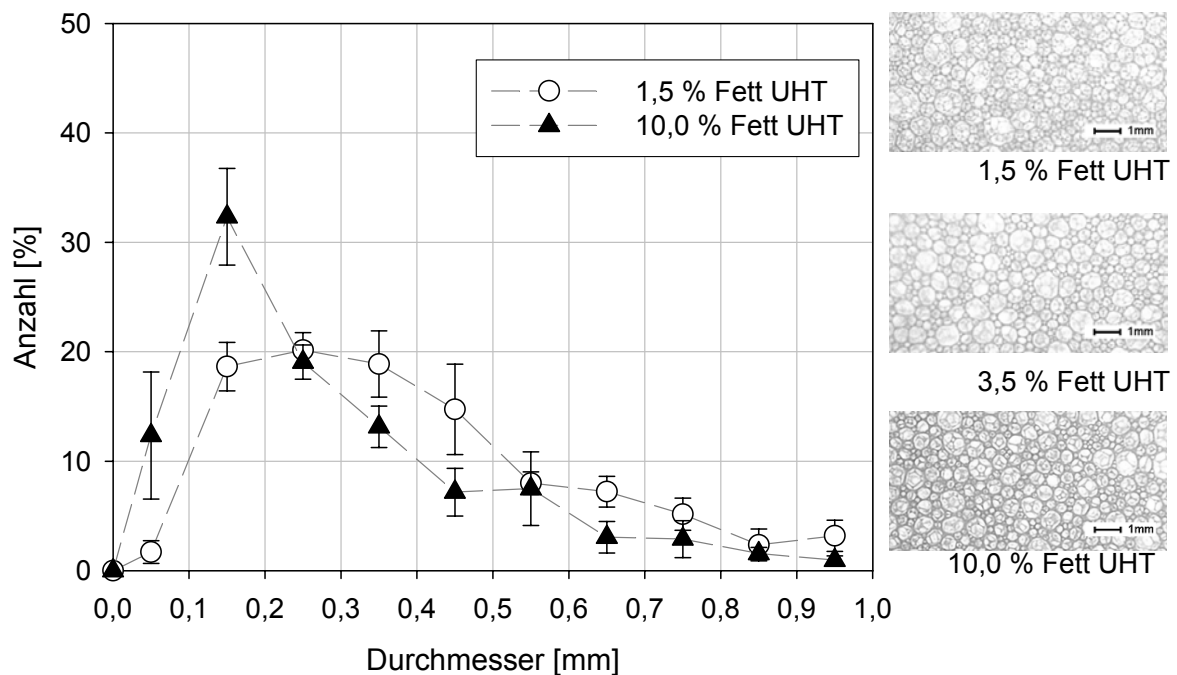


Abb. 4.34: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahoherhitze Milch mit Fettgehalten von 1,5, 3,5 und 10,0 % nach 20 Minuten Standzeit

Tab. 4.12: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 20 Minuten Standzeit

Probe	Spannweite [mm] 20 Minuten	± SD	d_{10} [mm] 20 Minuten	± SD	$d_{50,0}$ [mm] 20 Minuten	± SD
1,5 % UHT	0,90	0,02	0,39	0,02	0,35	0,02
3,5 % UHT	0,92	0,001	0,36	0,02	0,30	0,01
10 % UHT	0,93	0,01	0,29	0,06	0,23	0,06

Zur weiteren Beurteilung der Schaumstabilität wurden die Größenverteilungen der Blasendurchmesser der Schäume nach 20 Minuten Standzeit untersucht. In Abbildung 4.34 und 4.35 sind digitale Bildaufnahmen der Strukturen sowie ausgewählte Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch mit unterschiedlichen Fettgehalten nach 20 Minuten Standzeit dargestellt. Die zugehörigen Größenverteilungsparameter sind in Tabelle 4.11 und 4.12 zusammengefasst.

Aus Abbildung 4.34 ist zu erkennen, dass die Verteilungen der Durchmesser bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5 und 10 % nach 20 Minuten Standzeit unterschiedlich sind. Die Spannweite beider Verteilungen beträgt zwar unabhängig vom Fettgehalt ungefähr 0,92 mm (s. Tab. 4.12), der Verlauf der Verteilungen ist jedoch deutlich unterschiedlich (s. Abb. 4.34). Die Anteile der Durchmesser in den Klassen bis 0,2 mm sind bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 10 % höher und in den Klassen größer als 0,3 mm geringer. Der d_{10} - und $d_{50,0}$ -Wert der Verteilungen von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch wird mit steigendem Fettgehalt geringer (s. Tab. 4.12). Dies bedeutet gleichzeitig, dass mit steigendem Fettgehalt die Veränderungen der Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Zeit geringer werden. Ein Vergleich der in Tabelle 4.10 und 4.12 dargestellten d_{10} -Werte nach 1 und 20 Minuten Standzeit macht deutlich, dass bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 %, der d_{10} -Wert von 0,24 mm nach 1 Minute Standzeit auf 0,39 mm nach 20 Minuten Standzeit zunimmt. Bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch mit einem Fettgehalt von 10 % ist die Veränderung des d_{10} -Wertes in Abhängigkeit von der Zeit dagegen deutlich geringer (durchschnittlich 0,05 mm). Dies deutet auf eine zunehmende Stabilität der Schäume aus ultrahocherhitzter Milch mit steigendem Fettgehalt hin.

Eine ähnliche Tendenz ist auch bei Schäumen aus pasteurisierter Milch zu erkennen. Die Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, sowie aus fetthaltiger Milch nach 20 Minuten Standzeit sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Größenverteilungsparameter der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch nach 20 Minuten Standzeit sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

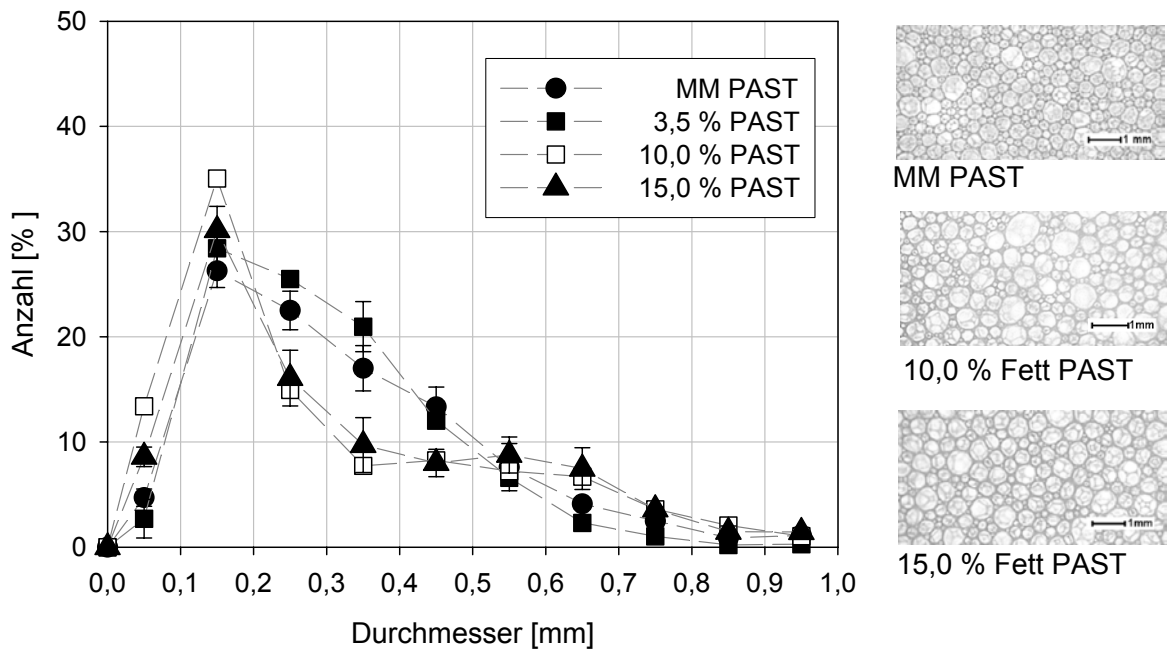


Abb. 4.35: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Milch mit Fettgehalten von 3,5, 10 und 15 % nach 20 Minuten Standzeit

Tab. 4.13: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 20 Minuten Standzeit

Probe	Spannweite [mm] 20 Minuten	\pm SD	d_{10} [mm] 20 Minuten	\pm SD	$d_{50,0}$ [mm] 20 Minuten	\pm SD
MM PAST	0,93	0,07	0,32	0,02	0,28	0,02
3,5 % PAST	0,87	0,20	0,30	0,01	0,27	0,01
10 % PAST	0,93	0,01	0,27	0,05	0,20	0,01
15 % PAST	1,00	0,10	0,33	0,02	0,27	0,04

Aus Abbildung 4.35 wird deutlich, dass nach 20 Minuten Standzeit ähnliche Verteilungen der Schäume aus Magermilch und Milch mit 3,5 % Fett bestehen. Schäume aus Milch mit höheren Fettgehalten (10 und 15 %) zeigen im Vergleich hierzu einen unterschiedlichen Verlauf. Unabhängig vom Fettgehalt sind bei den Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch nach 20 Minuten Standzeit, monomodale Verteilungen zu erkennen, deren Maximum in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm liegt. Die Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 20 Minuten Standzeit liegt im Bereich zwischen 0,87 bis 1,1 mm (s. Tab. 4.13). Schäume aus Milch mit Fettgehalten von 10 und 15 % zeigen, im Vergleich zu

Schäumen aus Magermilch in den Klassen bis zu 0,2 mm, tendenziell höhere Anteile, dagegen in den Klassen von 0,2 bis 0,5 mm geringere Anteile der Blasendurchmesser. Der d_{10} - und $d_{50,0}$ -Wert der Verteilungen nach 20 Minuten Standzeit sinkt bis zu einem Fettgehalt von 10 % ab und steigt anschließend bei 15 % Fett wieder an. Dies bedeutet wiederum, dass - ebenso wie bei Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch - auch Schäume aus pasteurisierter Milch mit steigenden Fettgehalten (bis 10 %) eine abnehmende Veränderung der Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Standzeit aufweisen (vgl. Tab. 4.11 und 4.13). Somit ist auch bei pasteurisierten Milchproben mit steigenden Fettgehalten (bis zu 10 %) eine zunehmende Stabilität der Schäume zu beobachten.

Insgesamt wird aus den beschriebenen Ergebnissen deutlich, dass Unterschiede zwischen den Schaumbildungseigenschaften von Magermilch und fetthaltiger Milch bestehen. Die Dichte von Schäumen aus fetthaltigen Milchproben ist im Vergleich zu Schäumen aus Magermilch geringer. Gleichzeitig zeigen Schäume aus fetthaltiger Milch eine breitere Blasenverteilung. Mit steigendem Fettgehalt nimmt die Schaumdichte sowohl bei Schäumen aus pasteurisierter fetthaltiger, als auch bei Schäumen aus ultrahoherhitzter fetthaltiger Milch zu (s. Abb. 4.30). Die Veränderung der Schaumdichte bei geringeren Fettgehalten kann nicht eindeutig anhand unterschiedlicher Blasenverteilungen erkannt werden. Die Dichte von Schäumen aus Milch mit einem Fettgehalt von 10 % ist bei pasteurisierten und ultrahoherhitzten Milchproben ähnlich, so dass offensichtlich das Erhitzungsverfahren in diesem Bereich einen geringen Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften von fetthaltiger Milch hat. Zwischen der Oberflächenspannung von Magermilch und fetthaltigen Milchproben und der Dichte daraus hergestellter Schäume besteht keine eindeutige Korrelation.

In Bezug auf die Stabilität sind deutliche Unterschiede zwischen Magermilch und fetthaltiger Milch zu erkennen. Hierbei spielt das Erhitzungsverfahren eine wesentliche Rolle. Die Stabilität von Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch ist im Vergleich zu Schäumen aus fetthaltiger Milch deutlich geringer. Dagegen ist die Stabilität von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch im Vergleich zu Schäumen aus fetthaltiger Milch ähnlich. Trotz steigender Viskositäten mit zunehmendem Fettgehalt (s. Tab. 4.9) sind keine eindeutigen Drainageunterschiede bei Schäumen aus fetthaltiger Milch zu beobachten. Die Auswertungen der Blasengrößenverteilungen der Schäume nach 20 Minuten Standzeit zeigen dagegen Unterschiede in Abhängigkeit des Fettgehaltes. Tendenziell ist eine geringere Blasengrößenveränderung in Abhängigkeit der Zeit mit zunehmendem Fettgehalt zu beobachten. Dies würde eine höhere Stabilität der Schäume mit steigendem Fettgehalt bedeuten.

Die geringere Stabilität von Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch im Vergleich zu Schäumen aus pasteurisierter Magermilch ist im Kapitel 4.3.2 detailliert dargestellt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen der Schaumbildungseigenschaften von Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt muss berücksichtigt werden, dass die Milchproben homogenisiert

wurden. Die Homogenisierung führt zu einem Ausdünnen bzw. Ablösen der nativen Fettkugelmembran, einer Vergrößerung der Fettoberfläche und zur Adsorption von Milchproteinen an die Fettkugeloberfläche (sekundäre Membran) [Dalgleish & Sharme, 1993, Boekel & Walstra, 1995, Schlimme & Buchheim, 1995]. Die neu gebildete Membran setzt sich aus Caseinmicellen und Molkenproteinen zusammen. Teilweise sind die Caseinmicellen als solche vorhanden, zum Teil aber auch als Submicellen. Durchschnittlich werden ca. 10 mg Protein/m² Fettkugeloberfläche adsorbiert. Da sich der neu gebildete Grenzflächenfilm an der Fettkugel hauptsächlich aus Caseinen zusammensetzt, verhalten sich die Fettkugeln in manchen Bereichen wie große Caseinmicellen und die effektive Caseinkonzentration erhöht sich [Boekel & Walstra, 1995, Walstra, 1999]. Abhängig vom Homogenisierverfahren setzt sich die neu gebildete Membran aus 83 bis 93 % Casein, ca. 7 % Molkenprotein und nativer Fettkugelmembran zusammen [Walstra et al., 1999, Lee & Sherbon, 2002]. Die Belegung der Fettkugeloberfläche wird unter anderem von der Homogenisiertemperatur, der Vorerhitzung, der Fettkugelgröße, sowie der Zugabe von Emulgatoren beeinflusst [Cano-Ruiz & Richter, 1997, Walstra et al. 1999]. In Tabelle 4.14 sind Daten zu Fettkugeloberflächen pasteurisierter, ultrahochoerhitzter, fetthaltiger und homogenisierter Milch, sowie die durchschnittlich adsorbierten Proteinmengen zur Stabilisierung der Fettkugeloberfläche, dargestellt. Der mittlere oberflächenbezogene Durchmesser (d₃₂) wurde aus den Partikelgrößenverteilungen der Proben bestimmt (s. Abb. 4.28 und 4.29). Zur Berechnung der Fettkugeloberfläche [m²/kg] wurde folgende Formel angewandt:

$$\frac{6}{d(3,2)} \times \frac{\text{Fettgehalt [g/kg]}}{\rho_F [\text{g/ml}]} = \text{Oberfläche [m}^2\text{] / Milchmenge [kg]}$$

ρ_F = Dichte vom Fett 0,93 g/ml

Tab. 4.14: Berechnete Fettkugeloberfläche [m²/kg] und notwendige Proteinmenge [%] zur Stabilisierung der Fettkugel

Probe	d ₃₂ [μm]	Fettkugeloberfläche/ Milchmenge [m ² /kg]	Adsorbiertes Protein * ¹ [g/kg]	Adsorbiertes Protein * ² [%]
0,5 % PAST	0,16	198	2,0	5,7
0,5 % UHT	0,23	140	1,4	4,0
1,0 % UHT	0,27	239	2,4	6,8
1,5 % UHT	0,26	374	3,7	10,7
3,5 % PAST	0,29	768	7,7	21,9
3,5 % UHT	0,50	449	4,5	12,8
10,0 % PAST	0,53	1229	12,3	35,1
10,0 % UHT	0,68	947	9,5	27,1
15,0 % PAST	0,53	1836	18,4	52,5

*¹ Walstra et al. (1999): durchschnittlich 10 mg/m² Fettkugeloberfläche

*² Proteingehalt von Milch: 35 g Protein/l Milch

Aus Tabelle 4.14 ist zu erkennen, dass mit steigendem Fettgehalt die Gesamtoberfläche der Fettkugeln deutlich zunimmt. Dies bedeutet gleichzeitig einen Anstieg der adsorbierten Proteinmenge und somit eine Abnahme des „freien“ Proteins. Bei einem Fettgehalt von 15 % werden ca. 53 % des in der Milch enthaltenen Proteins an die Fettkugel adsorbiert.

Die bevorzugte Adsorption von Caseinen an die Fettkugeln beeinflusst das Casein-Molkenproteinverhältnis im Serum. In Abbildung 4.36 sind Mengenanteile von adsorbierten Caseinen und Molkenproteinen mit steigenden Fettkugeloberflächen dargestellt. Als Grundlage zur Berechnung der Anteile von Casein und Molkenprotein im Serum wurde ein Caseingehalt von 93 % auf der Fettkugel vorausgesetzt [Walstra et al., 1999].

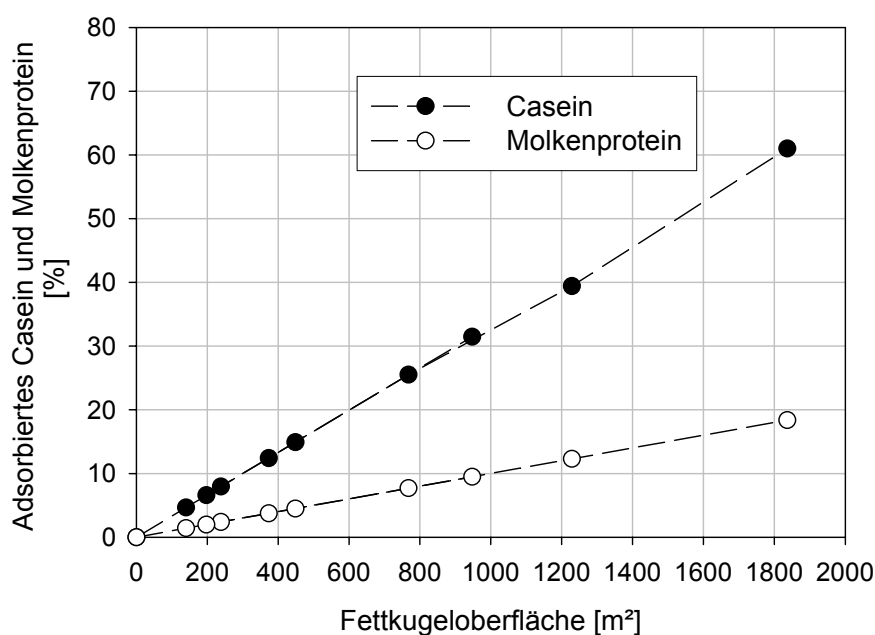


Abb. 4.36: Adsorbiertes Casein und Molkenprotein [%] an der Fettkugel in Abhängigkeit von der Fettkugeloberfläche [m²]

Caseingehalt auf Fettkugeloberfläche: 93 % Casein (Walstra et al., 1999)

Durchschnittliche Mengen von Milchproteinen in der Milch:

Casein: 28 g/l; Molkenprotein: 7 g/l

Aus Abbildung 4.36 ist zu erkennen, dass, im Vergleich zum Mengenverhältnis der Caseine und Molkenproteine in der Milch, der Anteil der Caseine, welche an die Fettkugel adsorbieren, deutlich höher ist als der Anteil adsorbierter Molkenproteine. Bei einem Fettgehalt von 15 % (Fettkugeloberfläche: 1836 m²/kg) sind ca. 60 % des in der Milch vorhandenen Caseins und ca. 20 % des Molkenproteins an die Grenzfläche Fett/Wasser adsorbiert. Hierdurch verändert sich das Verhältnis von Caseinen und Molkenproteinen im Serum. In der Ausgangsmilchprobe beträgt das Verhältnis im Mittel 80 zu 20 %, dagegen in der homogenisierten Milchprobe mit 15 % Fett ca. 66 zu 34 %. Gleichzeitig muss berücksichtigt werden, dass mit

steigender thermischer Belastung vermehrt β -Lactoglobulin mit κ -Casein interagiert und das Verhältnis dieser zwei Fraktionen zueinander wiederum beeinflusst wird. Die Grenzflächenzusammensetzungen der Schäume aus fetthaltiger Milch werden somit möglicherweise durch den speziellen Aufbau der Fettkugeln, die sich ähnlich wie große Caseinmicellen verhalten, sowie durch ein verändertes Casein-Molkenprotein-Verhältnis im Serum beeinflusst. Zur weiteren Beurteilung des Einflusses von Fett auf die Grenzflächenzusammensetzung von Schäumen aus fetthaltiger Milch wurden mikroskopische Aufnahmen der Schäume angefertigt. Diese Ergebnisse sind in dem Kapitel 4.4.4 zusammengefasst.

4.3.6 Einfluss des Lactosegehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch

Mit einem Gehalt von 4,7 % ist die Lactose das hauptsächliche Kohlenhydrat der Kuhmilch und hat als Einzelkomponente den höchsten Anteil an der Trockenmasse der Milch. Als minore Kohlenhydrate können in Milch Glucose und Galactose, sowie eine Reihe von Oligosacchariden und Zuckerderivaten nachgewiesen werden. Zusätzlich liegen Kohlenhydrate mit Proteinen konjugiert in Glycoproteinen der Milch – beispielsweise κ -Casein – vor. Die Lactose ist ein Disaccharid mit einer β -O-glykosidischen Verknüpfung der Monosaccharide Glucose und Galactose. Das C1-Atom der Galactose ist mit dem C4-Atom der Glucose verbunden. Der Ringschluß zum Halbacetal führt zu zwei anomeren Formen: α - und β -Lactose. In einer wässrigen Lösung von Lactose stellt sich unabhängig von der anomeren Form der Lactose, die aufgelöst wurde, ein Gleichgewicht zwischen beiden Anomeren ein (Mutarotation). Die Wasserlöslichkeit der Lactose ist im Vergleich zu anderen Zuckern, wie z.B. Saccharose mit 210 g/100 g Wasser, gering. Wird β -Lactose in Wasser gelöst, so kommt es zu einer hohen Anfangslöslichkeit, die durch Umwandlung von β -Lactose in das α -Anomer geringer wird. Diese „Überlöslichkeit“ wird durch Auskristallisation von α -Lactose-Monohydrat aufgehoben [Schlimme & Buchheim, 1995]. Die Löslichkeit von α -Lactose-Monohydrat in Wasser bei 20 °C beträgt ca. 8,0 % und für β -Lactose ca. 50 %. Wird die Temperatur auf 50 °C angehoben, erhöht sich die Löslichkeit von α -Lactose auf ca. 16 % und die von β -Lactose auf ungefähr 62 % [Walstra et al., 1984].

Murray & Liang [1999] beschreiben, dass Lactose unter anderem einen Einfluss auf die Viskosität und Oberflächenspannung ausübt, welches wiederum zu veränderten Schaumbildungseigenschaften führen kann.

Zur Variation des Lactosegehaltes der Milch wurde in den vorliegenden Untersuchungen α -Lactose-Monohydrat zu der auf 50 °C angewärmten Milch zugesetzt. Der Lactosegehalt der pasteurisierten Milch betrug bei Magermilch 5,0 % und bei Vollmilch 4,9 %. Durch die Lactosezugabe wurden die Gehalte auf 5,5; 6,0; 6,5 und 7 % angehoben. Der pH-Wert der pasteurisierten Milchproben betrug unabhängig vom Lactosegehalt 6,55 bei Magermilch- bzw. 6,51 bei Vollmilchproben.

Die Viskosität [mPa*s] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] der pasteurisierten Milchproben mit unterschiedlichen Lactosegehalten sind in Tabelle 4.15 dargestellt.

Tab. 4.15: Viskosität [mPa*s] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt

Milchprobe	Lactosegehalt [%]	Viskosität [mPa*s]	Oberflächenspannung [mN/m]
MM	5,0	0,92	49,0
MM	5,5	0,99	48,3
MM	6,0	0,98	48,5
MM	6,5	1,05	48,5
MM	7,0	1,04	48,3
VM	4,9	1,29	47,7
VM	5,5	1,25	48,3
VM	6,0	1,31	47,6
VM	6,5	1,31	46,5
VM	7,0	1,37	46,2

Wie aus Tabelle 4.15 zu erkennen ist, führt die Anhebung des Lactosegehaltes bei pasteurisierter Magermilch und Vollmilch zu einem geringen Anstieg der Viskosität. Die Viskosität der pasteurisierten Ausgangsmagermilch beträgt 0,92 mPa*s und erhöht sich bei einem Lactosegehalt von 7,0 % auf 1,04 mPa*s. Die Viskosität der Vollmilch steigt von 1,29 mPa*s auf 1,37 mPa*s im gemessenen Bereich an.

In Tabelle 4.15 ist zudem die Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt dargestellt. Es wird deutlich, dass die Oberflächenspannung im Gleichgewicht von Magermilch ohne Lactosezusatz (5,0 % Lactose) höher ist als bei Magermilchproben mit einem Lactosezusatz. Zwischen den einzelnen Magermilchproben, denen unterschiedliche Mengen Lactose zugesetzt wurde, sind keine eindeutigen Unterschiede zu erkennen. Bei pasteurisierten Vollmilchproben steigt die Oberflächenspannung im Gleichgewicht von 47,7 mN/m (4,9 % Lactose) auf 48,3 mN/m (5,5 % Lactose) an, und sinkt im weiteren Verlauf kontinuierlich ab.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Schaumbildungseigenschaften von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit des Lactosegehaltes sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

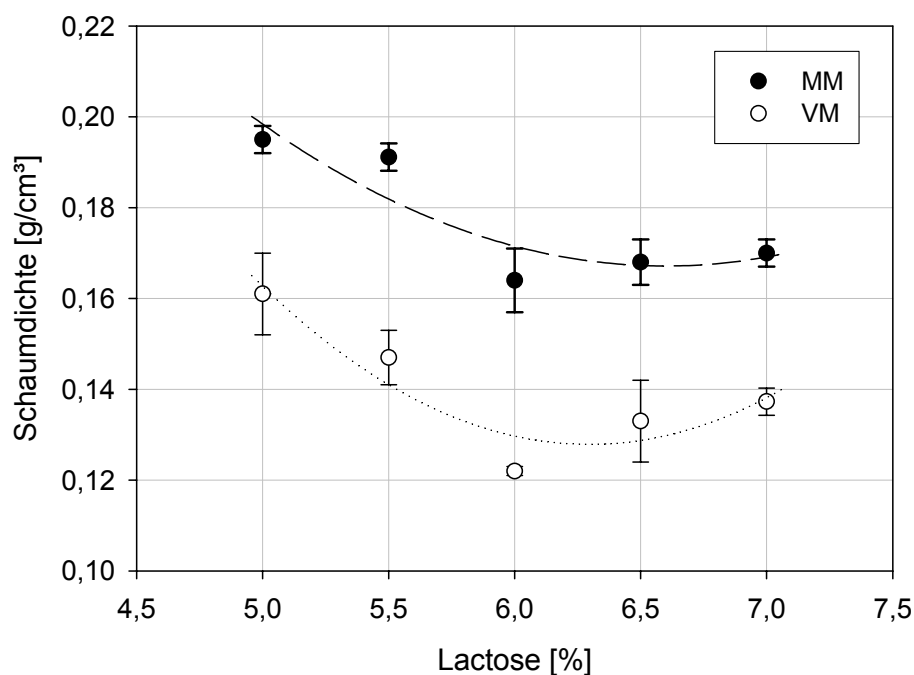


Abb. 4.37: Dichte von Schäumen [g/cm³] aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt

Aus Abbildung 4.37 ist zu erkennen, dass die Schaumdichtekurven der Milchproben parallel verlaufen und sich in zwei Bereiche unterteilen. Bis zu einem Lactosegehalt von 6,0 % nimmt die Dichte der Milchsäume ab. In diesem Bereich sinkt bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch die Dichte von durchschnittlich 0,195 auf 0,164 g/cm³ und bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch von durchschnittlich 0,161 auf 0,122 g/cm³ ab. Eine Erhöhung des Lactosegehaltes auf 7,0 % führt bei Schäumen aus Magermilch zu einem geringfügigen Anstieg der Dichte auf durchschnittlich 0,170 bzw. 0,137 g/cm³ bei Schäumen aus Vollmilch.

Digitale Bildaufnahmen, sowie Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus den Ausgangsmilchproben und den Milchproben mit Lactosegehalten von 6,5 und 7,0 % nach 1 Minute Standzeit sind in Abbildung 4.38 und 4.39 dargestellt. Schäume aus pasteurisierten Milchproben mit Lactosegehalten von 5,5 und 6,0 % (ohne Darstellung) zeigten, im Vergleich zu Schäumen aus Milchproben mit Lactosegehalten von 6,5 und 7,0 %, keine Unterschiede der Anteile der Blasendurchmesser in den einzelnen Größenklassen. Die Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit sind in Tabelle A 6 (Anhang) zusammengefasst.

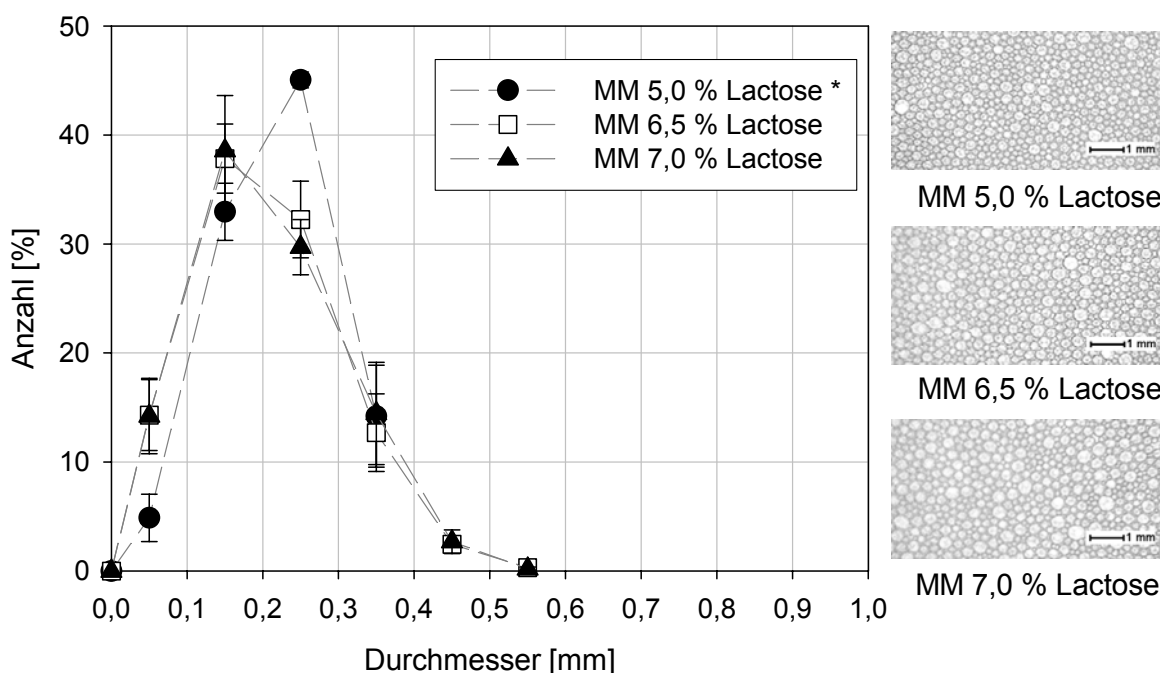


Abb. 4.38: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 1 Minute Standzeit
* Ausgangsmagermilch

Aus Abbildung 4.38 wird deutlich, dass unterschiedliche Größenverteilungen der Blasendurchmesser zwischen Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unverändertem Lactosegehalt (5 % Lactose), und Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, der Lactose zugesetzt wurde (6,5 % und 7,0 %), nach 1 Minute Standzeit bestehen. Das Maximum der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch (5,0 % Lactose) nach 1 Minute Standzeit liegt in der Klasse 0,2 bis 0,3 mm (45 %). Dagegen ist bei Schäumen aus Magermilch mit einem Lactosezusatz (6,5 % und 7,0 % Lactose) das Maximum in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm zu erkennen. Zudem zeigen diese Schäume höhere Anteile der Blasendurchmesser in der Größenklasse bis 0,1 mm. In den Klassen größer als 0,3 mm sind keine eindeutigen Unterschiede der Anteile der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt zu beobachten. Insgesamt sind somit die Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit bei einer Zugabe von Lactose geringer und die Verteilungskurve verschiebt sich nach links (s. auch Tab. A 6, Anhang). Die unterschiedlichen Lactosezugaben (5,5 %, 6,0 %, 6,5 % und 7,0 %) in pasteurisierter Magermilch hatten dagegen keinen Einfluss auf die Größenverteilung der Blasendurchmesser der Schäume nach 1 Minute Standzeit.

Im Gegensatz zu Schäumen aus pasteurisierter Magermilch sind bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt keine eindeutigen Unterschiede der

Größenverteilung der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit zu beobachten (s. Abb. 4.39).

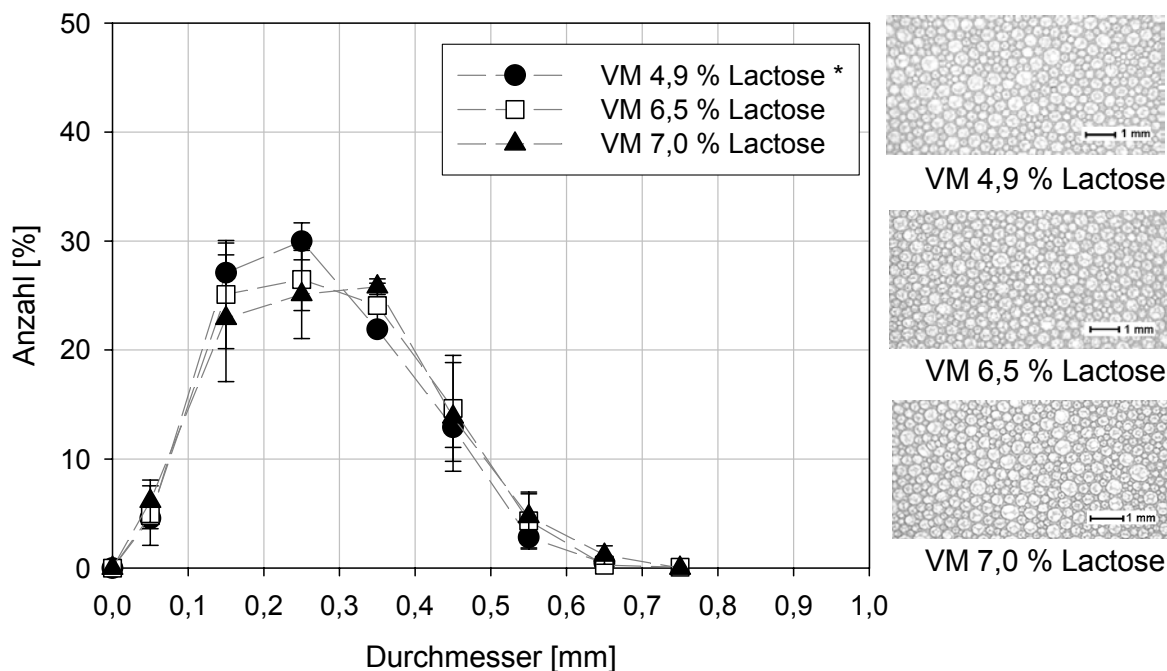


Abb. 4.39: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 1 Minute Standzeit
* Ausgangsvollmilch

Aus Abbildung 4.39 ist zu erkennen, dass die Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit monomodal verlaufen. Die Anteile der Blasendurchmesser der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen Lactosegehalten nach 1 Minute Standzeit sind in den einzelnen Größenklassen ähnlich. Die maximale Spannweite der Verteilungen beträgt 0,7 mm (s. Tab. A 6, Anhang).

Insgesamt ist ein geringer Einfluss des Lactosegehaltes auf die Größenverteilung der Blasendurchmesser der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 Minute Standzeit zu beobachten.

Nach 20 Minuten Standzeit steigt die Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch auf 0,73 bis 0,95 mm an (s. Tab. A 7, Anhang). In Abbildung 4.40 sind digitale Bildaufnahmen, sowie Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit dargestellt.

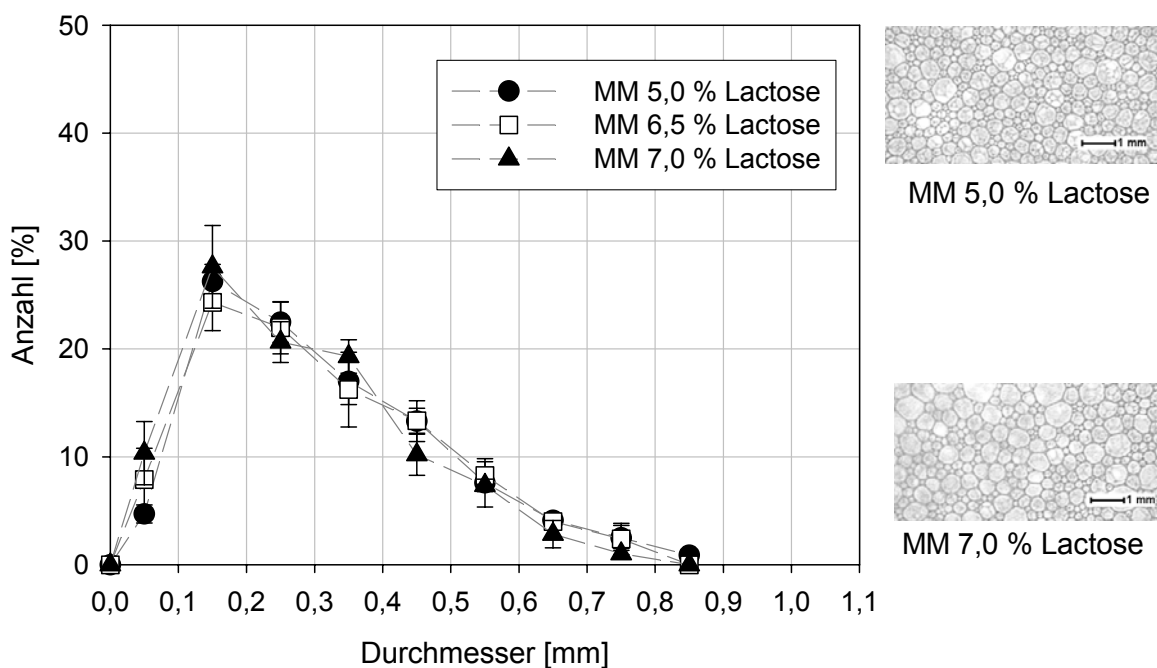


Abb. 4.40: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 20 Minuten Standzeit

Aus Abbildung 4.40 wird deutlich, dass der maximale Anteil der Blasendurchmesser bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit unabhängig vom Lactosegehalt in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm liegt (durchschnittlich 25 %). Im Gegensatz zu den Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit (s. Abb. 4.38), sind nach 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom Lactosegehalt keine eindeutigen Unterschiede der Anteile der Blasendurchmesser in den Klassen kleiner als 0,3 mm zu beobachten (s. Abb. 4.40). Insgesamt sind die Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unterschiedlichen Lactosegehalten nach 20 Minuten Standzeit ähnlich.

Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen Lactosegehalten zeigen sich dagegen deutliche Veränderungen der Blasengrößenverteilungen nach 20 Minuten Standzeit. In Abbildung 4.41 sind die Blasengrößenverteilungen der Schäume aus Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 4,9 und 5,5 %, sowie die digitalen Bildaufnahmen der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 5,5 und 6,0 % nach 20 Minuten Standzeit dargestellt.

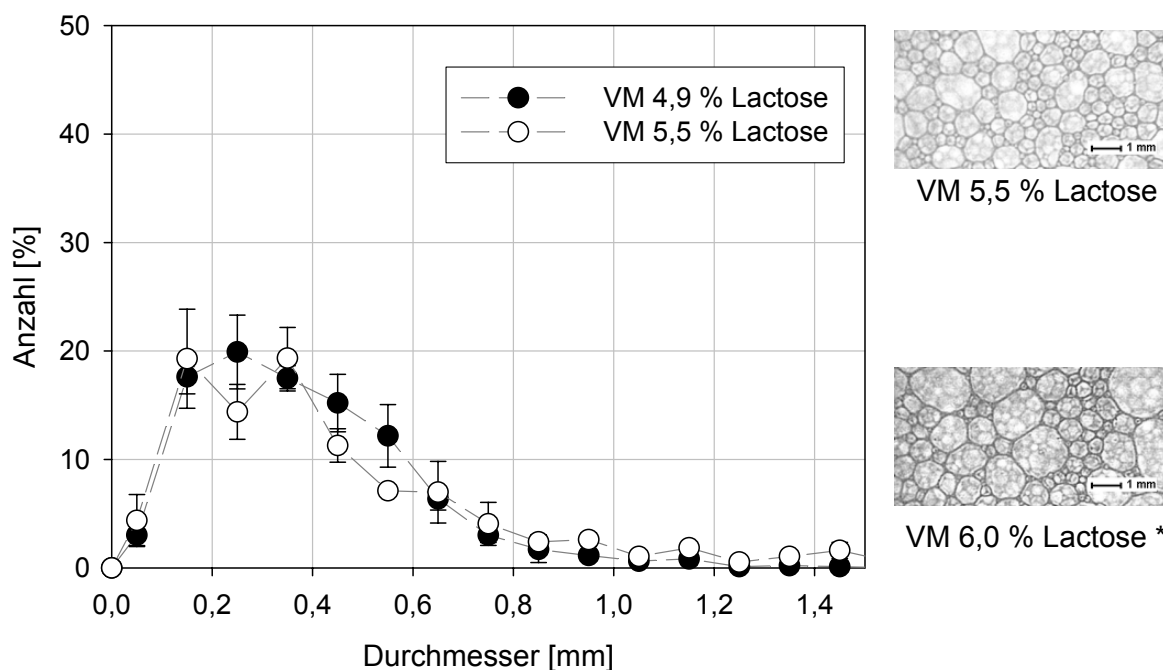


Abb. 4.41: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 20 Minuten Standzeit

*Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 6,0 % waren für eine statistische Auswertung der Blasengrößenverteilung zu wenig Blasen (< 200) vorhanden.

Bei Lactosegehalten über 6,0 % nahm das Schaumvolumen überproportional ab, so dass eine digitale Bildaufnahme der Schaumstruktur nicht möglich war.

Die in Abbildung 4.41 dargestellten Verteilungen der Blasendurchmesser zeigen, dass bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 4,9 % nach 20 Minuten Standzeit monomodale, dagegen bei einem Lactosegehalt von 5,5 % tendenziell bimodale Verteilungen bestehen. Die bimodale Verteilung zeigt ein Maximum in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm (durchschnittlich 19 %), ein lokales Minimum in der Klasse 0,2 bis 0,3 mm (durchschnittlich 15 %) und ein zweites Maximum in der Klasse 0,3 bis 0,4 mm (durchschnittlich 19 %). Die Spannweiten der Verteilungen von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit Lactosegehalten von 4,9 % und 5,5 % liegen im Bereich zwischen 1,25 bis 1,62 mm (s. Tab. A 7, Anhang). Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 6,0 % waren nicht ausreichend Blasen für eine statistische Auswertung der Verteilungen der Blasendurchmesser vorhanden. In Abbildung 4.41 ist ebenfalls eine digitale Bildaufnahme der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 6,0 % dargestellt. Es sind wabenförmige Strukturen und Blasendurchmesser bis zu 2 mm zu erkennen. Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Lactosegehalt von 6,5 und 7,0 % fielen während der Standzeit vollständig zusammen. Eine digitale Bildaufnahme der Strukturen dieser Schäume war daher nicht möglich. Zudem war nach dem Zusammenfall dieser Schäume kristalline Lactose an den Wänden des Glaskolbens zu beobachten. Insgesamt zeigen die Auswertungen

der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit von der Zeit, dass Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit zunehmendem Lactosegehalt instabiler werden.

Interessanterweise spiegeln die Drainagewerte die Differenzen in der Stabilität von Magermilch- und Vollmilchsäumen nicht wider. Die Drainagemengen von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch und Magermilch nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

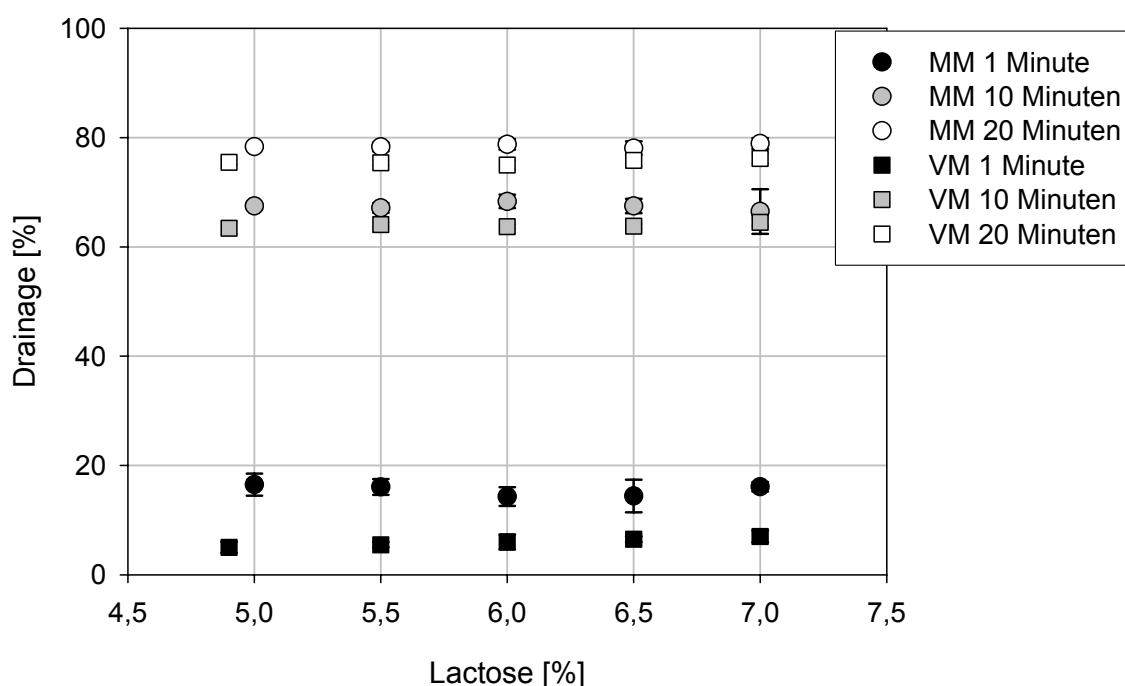


Abb. 4.42: Drainage der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit

Die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abbildung 4.42 zeigen nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit keine Unterschiede der Drainage in Abhängigkeit vom Lactosegehalt. Die Drainage von Schäumen aus Magermilch steigt von ca. 16 % nach 1 Minute Standzeit auf durchschnittlich 67 % nach 10 Minuten bzw. 78 % nach 20 Minuten Standzeit an. Die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist im Vergleich dazu geringer. Sie beträgt 8 bis 10 % nach 1 Minute Standzeit und steigt nach 20 Minuten Standzeit auf maximal 76 % an. Die im oberen Abschnitt beschriebene abnehmende Stabilität von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit steigenden Lactosegehalten ist somit durch die Messungen der Drainage nicht erkennbar.

Insgesamt wird aus den beschriebenen Ergebnissen deutlich, dass tendenziell eine Abnahme der Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch mit steigendem Lactosegehalt erfolgt (s. Abb. 4.37). Eine eindeutige Korrelation zwischen der Schaumdichte

und der Oberflächenspannung der Milchproben ist nicht zu erkennen. Die Zugabe von Lactose zu pasteurisierter Magermilch führt zu einer Verringerung der Blasendurchmesser (1 Minute Standzeit) der daraus hergestellten Schäume. Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist kein Einfluss der Lactose auf die Größenverteilung der Blasendurchmesser zu erkennen.

In Bezug auf die Schaumstabilität sind bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch keine Unterschiede in Abhängigkeit vom Lactosegehalt zu beobachten. Dagegen sind Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit steigendem Lactosegehalt zunehmend instabil. Dies wird durch unterschiedliche Blasengrößenverteilungen beziehungsweise durch eine überproportionale Abnahme des Schaumvolumens mit steigendem Lactosegehalt deutlich. Anhand der Drainage der Schäume waren diese Unterschiede in der Schaumstabilität nicht zu erkennen. Zudem hat die steigende Viskosität der Milchproben mit zunehmendem Lactosegehalt (s. Tab. 4.15) keinen Einfluss auf die Drainage.

Die in den Versuchen beobachtete Instabilität der Schäume aus Vollmilch mit höherem Lactosegehalt (max. 7 %) ist möglicherweise durch eine geringere Löslichkeit der Lactose in Vollmilch im Vergleich zur Magermilch begründet. Die Vollmilch weist eine höhere Trockenmasse auf und somit steht weniger Wasser zur Lösung der Lactose zur Verfügung. Zudem wird die Menge an löslicher Lactose mit sinkender Temperatur geringer. Daraus resultiert möglicherweise bei Schäumen aus Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit ein Auskristallisieren der Lactose bei Gehalten über 6 %. Hierdurch ist wahrscheinlich das Zusammenfallen der Vollmilchschaume bei einem höherem Lactosegehalt begründet.

Die in den vorliegenden Untersuchungen erarbeiteten Ergebnisse sind nur bedingt mit denen in der Literatur beschriebenen Arbeiten vergleichbar, da die Autoren zumeist andere Zucker, sowie unterschiedliche Proteinlösungen als Ausgangsmaterial verwendeten. Allgemein erhöhen Zucker die Trockenmasse und Viskosität der kontinuierlichen Phase und können die Oberflächenspannung verändern. Die Veränderung der Viskosität und Oberflächenspannung in Abhängigkeit vom Lactosegehalt ist in den vorliegenden Untersuchungen relativ gering und zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften.

Liang und Murray [1999] untersuchten den Einfluss von Zucker auf die Schaumbildungseigenschaften von Molkenproteinen. Die Zuckerzugabe in eine Molkenproteinlösung führte, unabhängig von der Zuckerart (Lactose, Saccharose, Trehalose, Lactitol), zu einer Verringerung der Schaumstabilität. Die Autoren mutmaßen, dass dies auf einer geringeren Grenzflächenaktivität der Proteine, basierend auf veränderten Umgebungsbedingungen, beruht. Patino et al. [1995] stellten bei Caseinlösungen mit geringem Saccharosegehalt eine höhere Stabilität im Vergleich zur Ausgangslösung (ohne Saccharose) fest. Nach Meinung der Autoren wird die Auffaltung von Proteinen und Proteininteraktionen durch Saccharose begrenzt. Durch die geringere Aggregation an der Grenzfläche kann mehr Protein adsorbieren, um den Grenzflächenfilm stabilisieren. In den vorliegenden Untersuchungen konnte eine Veränderung der Grenzflächenaktivität der Proteine durch eine Lactosezugabe im löslichen Bereich nicht nachgewiesen werden.

4.3.7 Einfluss des Mineralstoffgehaltes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch

Mineralstoffe liegen in der Milch in unterschiedlichen Löslichkeits- und Bindungsverhältnissen vor und bilden ein dynamisches Gleichgewicht mit grob-dispers (emulgierten Fettkügelchen), kolloid- (Caseinmicellen) bzw. molekulardispers (u.a. Molkenproteine) gelösten Milchinhaltstoffen [Schlimme & Buchheim, 1995]. Durch die Variation der Salzkonzentration wird die Ionenstärke der Lösung verändert. Die Ladungsverhältnisse der Proteine werden beeinflusst, welches zu veränderten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Polypeptidketten und gleichzeitig zu einem verändertem Löslichkeitsverhalten der Proteine führen kann. Die Löslichkeit der Proteine und elektrostatische Wechselwirkungen haben einen Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften [Cumper, 1953, Kinsella, 1981].

In den vorliegenden Untersuchungen wurde geprüft, ob eine Variation des Gehaltes an Milchsalden, und damit der Ionenstärke, einen Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch hat. Es wurde eine Milchsaldlösung nach Jenness & Koops [1962] angesetzt. Die Zusammensetzung der Milchsaldlösung entspricht in etwa der Mineralstoffzusammensetzung der Milch. In Tabelle A 8 (Anhang) ist eine Übersicht der Zusammensetzung dieser Milchsaldlösung aufgeführt.

Der originäre Salzgehalt (0,77 %) der Milchproben wurde mit dieser Lösung auf 1,0 %, 1,5 % und 2 % erhöht. Die Zugabe der Lösung führte zu einer Reduzierung des pH-Wertes. Um den Einfluss des Salzgehaltes unabhängig von der Veränderung des pH-Wertes zu analysieren, wurde der pH-Wert der Milchproben mit einer 1 mol/l KOH-Lösung auf 6,57 bei pasteurisierter Magermilch bzw. 6,51 bei Vollmilch eingestellt. In Tabelle 4.16 sind die Ergebnisse der Messungen der Viskosität [mPa*s] und der Oberflächenspannung [mN/m] im Gleichgewicht zusammengefasst.

Tab. 4.16: Viskosität [mPa*s] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Salzgehalt [%]	Viskosität MM [mPa*s]	Viskosität VM [mPa*s]	Oberflächenspannung MM [mN/m]	Oberflächenspannung VM [mN/m]
0,77*	0,98	1,24	48,4	45,9
1,0	0,95	1,26	48,1	45,8
1,5	1,06	1,31	48,2	45,9
2,0	1,07	1,54	47,9	45,9

* Salzgehalt der Ausgangsmilch

Aus Tabelle 4.16 ist zu erkennen, dass die Zugabe von Salzen bei pasteurisierter Magermilch und Vollmilch zu einer geringfügigen Veränderung der Viskosität führt. Bei pasteurisierter Magermilch steigt die Viskosität von 0,98 mPa*s (0,77 % Salz) auf 1,07 mPa*s (2,0 % Salz) an. Im Vergleich hierzu ist der Viskositätsanstieg der Vollmilch von 1,24 mPa*s (0,77 % Salz) auf 1,54 mPa*s (2,0 % Salz) höher. Die Oberflächenspannung im Gleichgewicht von pasteurisierter Magermilch sinkt mit steigendem Salzgehalt von 48,4 mN/m (0,77 % Salz) auf 47,9 mN/m (2,0 % Salz) ab. Im Gegensatz dazu sind bei pasteurisierten Vollmilchproben in Abhängigkeit vom Salzgehalt keine Veränderungen der Oberflächenspannung im Gleichgewicht (ca. 45,8 mN/m) zu erkennen. Darüber hinaus zeigten die Messungen der Partikelgröße der Milchproben in Abhängigkeit vom Salzgehalt keine Unterschiede (ohne Darstellung).

Die Ergebnisse der Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt sind in den folgenden Abschnitten beschrieben. Abbildung 4.43 zeigt die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit der Salzkonzentration.

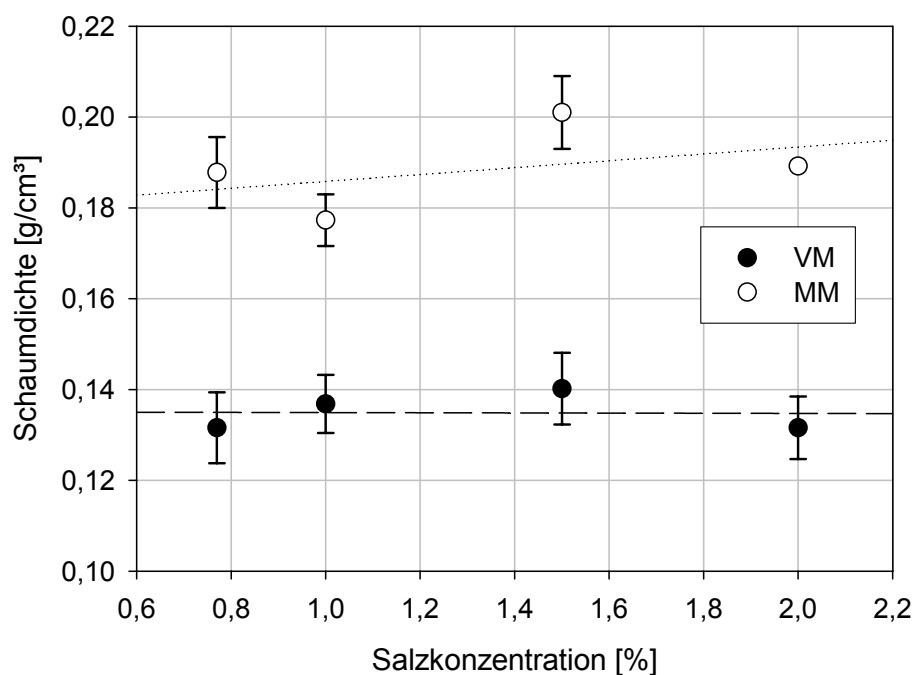


Abb. 4.43: Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Wie aus Abbildung 4.43 zu erkennen, ist die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch im Vergleich zur Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch höher. In Abhängigkeit vom Salzgehalt sind sowohl bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, als auch bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch, geringfügige Unterschiede der Schaumdichte

te zu beobachten. Bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch sinkt die Schaumdichte von $0,188 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ (0,77 % Salz) auf $0,177 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$ (1,0 % Salz) ab und steigt bei einem Salzgehalt von 1,5 % auf $0,201 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ an. Die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit einem Salzgehalt von 2 % stimmt mit dem Mittelwert der Dichte von Schäumen aus der Ausgangsmagermilch (0,77 % Salz) überein.

Ähnlich wie bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, sind bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch bei einem Salzgehalt von 0,77 % und 2,0 % die Schaumdichten gleich (s. Abb. 4.43). Die gleich bleibende Schaumdichte in Abhängigkeit vom Salzgehalt spiegelt sich in den Blasengrößenverteilungen wider. In den Abbildungen 4.44 und 4.45 sind digitale Bildaufnahmen, sowie die Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 Minute Standzeit dargestellt. Die Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Verteilungen der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit sind in Tabelle A 9 (Anhang) zusammengefasst.

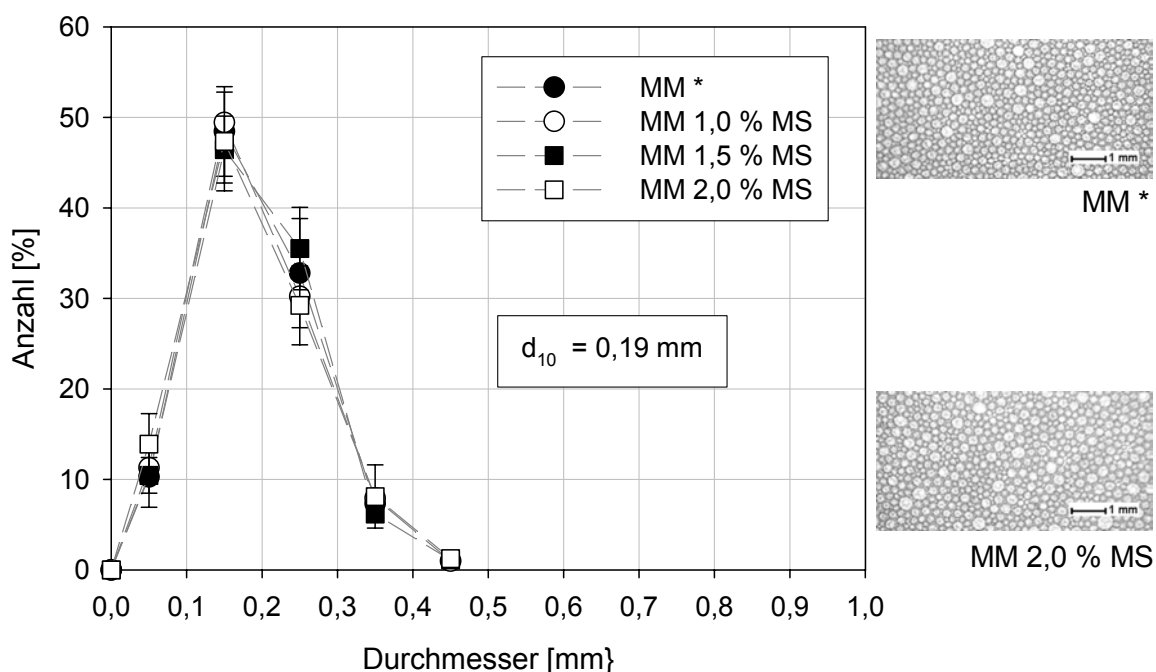


Abb. 4.44: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 1 Minute Standzeit
* Ausgangsmagermilch (0,77 % Salz)

Abbildung 4.44 zeigt, dass keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 1 Minute Standzeit bestehen. Die Verteilungen der Durchmesser verlaufen monomodal und der arithmetische Mittelwert (d_{10}) der Verteilungen beträgt 0,19 mm. Der

maximale Anteil ist in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm zu erkennen (42 bis 52 %). Die Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unterschiedlichen Salzgehalten (0,77 , 1,0 , 1,5 und 2,0 %) beträgt 0,42 mm bis 0,50 mm (s. Tab. A 9, Anhang).

Auch die Verläufe der Größenverteilungskurve der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach einer Standzeit von 1 Minute sind in Abhängigkeit vom Salzgehalt ähnlich (s. Abb. 4.45).

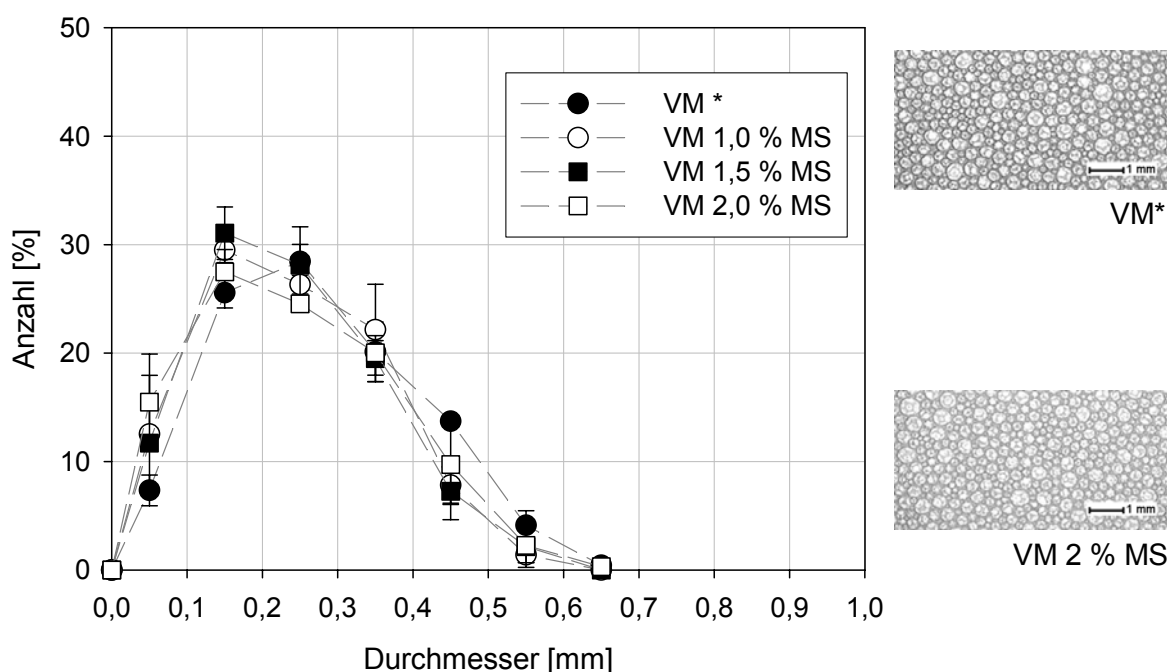


Abb. 4.45: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 1 Minute Standzeit
* Ausgangsvollmilch (0,77 % Salz)

Aus Abbildung 4.45 ist zu erkennen, dass die Verteilungen der Durchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen Salzgehalten nach 1 Minute Standzeit monomodal verlaufen. In den Klassen 0,1 bis 0,2 mm und 0,2 bis 0,3 mm sind die Anteile der Blasendurchmesser ähnlich hoch (25 bis 33 %). Schäume aus pasteurisierter Vollmilch (0,77 % Salz) zeigen nach 1 Minute Standzeit in den Klassen größer als 0,4 mm im Vergleich zu Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit Salzgehalten von 1,0, 1,5 und 2,0 % tendenziell höhere Anteile der Blasendurchmesser. Im Vergleich zu Schäumen aus pasteurisierter Magermilch sind die Spannweiten und mittleren Blasendurchmesser (d_{10} und $d_{50,0}$ -Wert) von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit höher (s. Tab. A 10, Anhang).

In den folgenden Abschnitten ist die Stabilität von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt beschrieben. In Abbildung 4.46 ist die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit des Salzgehaltes nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit dargestellt

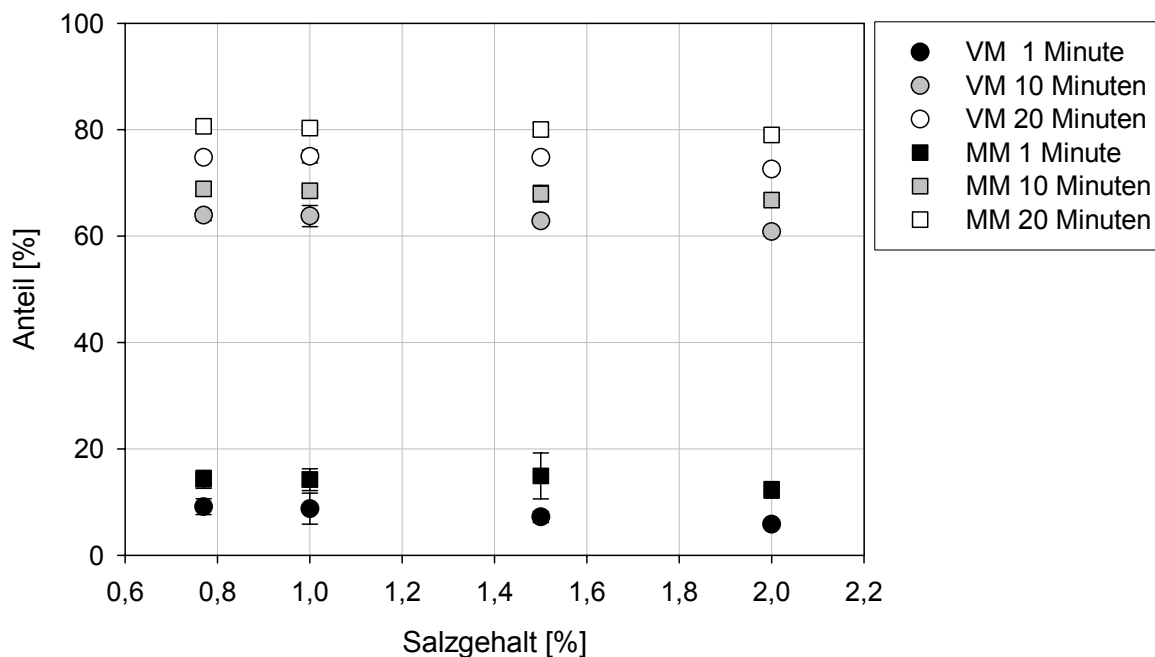


Abb. 4.46: Drainage [%] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit des Salzgehaltes nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit

Abbildung 4.46 macht deutlich, dass sowohl bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, als auch aus pasteurisierter Vollmilch, die Drainagen in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit ähnlich sind. Nach 1 Minute Standzeit sind bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch Drainagen von durchschnittlich 14 % zu beobachten. Mit zunehmender Standzeit steigt die Drainage unabhängig von der Salzkonzentration auf durchschnittlich 80 % an (20 Minuten Standzeit). Die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist im Vergleich dazu geringer. Nach 1 Minute Standzeit sind hierbei Drainagen zwischen 6 bis 10 % zu erkennen. Nach 20 Minuten Standzeit beträgt die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch unabhängig vom Salzgehalt durchschnittlich 75 %.

Die Auswertung der Blasengrößenverteilung von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit zeigt geringe Unterschiede der Verteilungen der Durchmesser in Abhängigkeit vom Salzgehalt (s. Abb. 4.47 und Tab. A 9, Anhang).

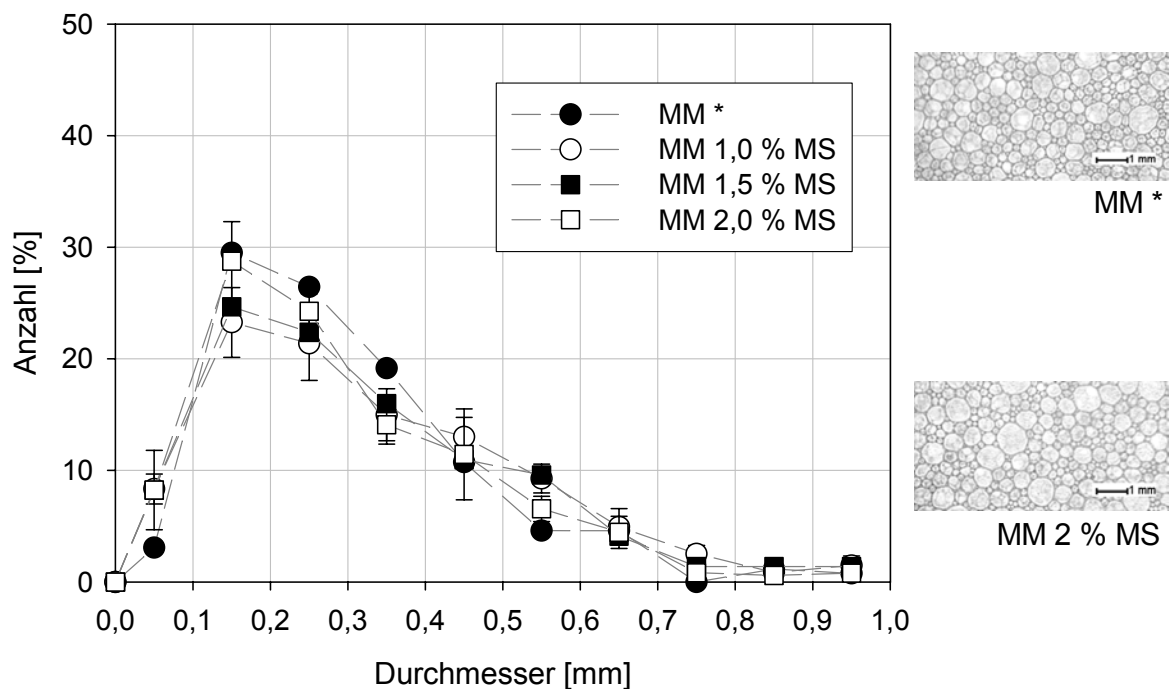


Abb. 4.47: Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 20 Minuten Standzeit
* Ausgangsmagermilch (0,77 % Salz)

Aus Abbildung 4.47 wird deutlich, dass die Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit unabhängig vom Salzgehalt monomodal verlaufen. Im Vergleich zu den Verteilungen der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit (s. Abb. 4.44), ist der Anteil der Durchmesser in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm nach 20 Minuten Standzeit deutlich geringer (20 bis 32 %) und die Verteilungen sind breiter. Die Spannweiten liegen im Bereich zwischen 0,83 bis 0,98 mm (s. Tab. A 9, Anhang). Insgesamt sind keine eindeutigen Unterschiede der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 20 Minuten Standzeit zu erkennen.

Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist dagegen mit steigendem Salzgehalt tendenziell eine Zunahme der Blasendurchmesser nach 20 Minuten Standzeit zu beobachten. Für eine statistische Auswertung der Blasengrößenverteilung waren bei diesen Schäumen nicht ausreichend Blasen (< 200) vorhanden. In Abbildung 4.48 sind die digitalen Bildaufnahmen der Blasengrößenverteilung von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 20 Minuten Standzeit dargestellt.

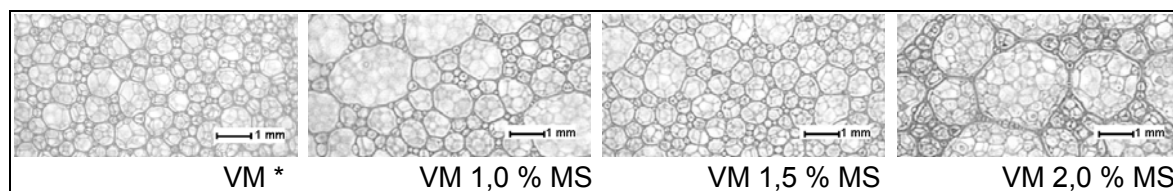


Abb. 4.48: Digitale Bildaufnahmen der Blasengrößenverteilung von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 20 Minuten Standzeit
* Ausgangsvollmilch (0,77 % Salz)

Aus Abbildung 4.48 wird deutlich, dass bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen Salzgehalten nach 20 Minuten Standzeit eiförmige, sowie wabenförmige Blasen vorhanden sind. Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Salzgehalt von 0,77 % sind Blasendurchmesser bis maximal 1 mm zu erkennen. Dagegen zeigen Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit einem Salzgehalt von 2,0 % nach 20 Minuten Standzeit Blasendurchmesser bis zu ca. 2 mm.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Salzkonzentration (0,77, 1,0, 1,5 und 2,0 %) von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch keinen eindeutigen Einfluss auf die Dichte der hergestellten Schäume hat. In Bezug auf die Schaumstabilität sind anhand der Messungen der Drainage ebenfalls keine Unterschiede in Abhängigkeit von der Salzkonzentration zu beobachten. Die Messungen der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit von der Standzeit zeigen dagegen Unterschiede. Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist mit steigender Salzkonzentration eine höhere Größenzunahme der Blasendurchmesser in Abhängigkeit der Standzeit zu beobachten. Dies würde bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch eine abnehmende Stabilität mit steigenden Salzgehalten bedeuten. Eine statistische Auswertung der Größenverteilungen der Blasendurchmesser war bei diesen Schäumen aufgrund zu geringer Blasenanzahl (< 200) nicht möglich. Insgesamt sind mit Hilfe der in den vorliegenden Untersuchungen genutzten Methoden keine eindeutigen Veränderungen der Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit von der Salzkonzentration messbar. Unterschiedliche Autoren stellten dagegen Einflüsse der Salzkonzentration auf die Schaumbildungseigenschaften von Proteinen fest (s. Kap. 2.2.4.3). Bei den hier dargestellten Untersuchungsreihen wurde die Ionenstärke der Milch durch die Zugabe der Milchsatzlösung erhöht und damit die Oberflächeneigenschaften der Proteine verändert. Durch die Zugabe von Salzen werden elektrostatische Kräfte geschwächt und dadurch die Koagulationsbereitschaft der Proteine erhöht, welches Einfluss auf die Schaumstabilität haben kann [Kinsella, 1981]. Dies kann zu einer verschlechterten Schaumstabilität führen. In den vorliegenden Untersuchungen ist eine abnehmende Schaumstabilität ausschließlich bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch zu beobachten. Bei einer Verschiebung zwischen dem im Serum gelösten und dem kolloidalen Calciumphosphat kann sich die Größe der Micellen ändern [Schlimme & Buch-

heim, 1995]. Es kann zu einer Aggregation oder Präzipitation der Caseinmicellen kommen, oder die Micellen können zerfallen. Die Veränderungen der Konzentration von Calcium und Phosphat in der Caseinmicelle und damit mögliche Größenveränderungen der Caseinmicellen scheinen bei den vorliegenden Untersuchungen einen relativ geringen Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften zu haben.

4.3.8 Einfluss der Homogenisierung auf die Schaumbildungseigenschaften von Rohmilch und Vollmilch

Aus den im Kapitel 4.3.5 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass der Fettgehalt Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften von pasteurisierter oder ultrahochoerhitzter und homogenisierter Milch hat. Die Fettkugeln in Milch sind von einer dünnen Schicht umgeben, die als Membran bezeichnet wird [Mulder & Walstra, 1974]. Sowohl Erhitzung, als auch Homogenisierung beeinflussen die Zusammensetzung der Fettkugelmembran und somit die funktionellen Eigenschaften der Fettkugeln.

Um den Einfluss der Homogenisierung auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch zu bestimmen, wurde Rohmilch (3,8 % Fett) mit roher Magermilch auf einen Fettgehalt von 3,5 % eingestellt. Die im Fettgehalt eingestellte Rohmilch wurde bei unterschiedlichen Homogenisierdrücken sowohl einstufig (50 bar) als auch zweistufig (100/50; 200/50; 250/50 bar) homogenisiert. Eine Hälfte der homogenisierten Milchproben wurde zusätzlich pasteurisiert. Die andere Hälfte der Milchproben wurde nicht erhitzt. Zudem wurde ein Teil der im Fettgehalt eingestellten Rohmilch pasteurisiert (73 bis 75 °C, 20 s). In den folgenden Abschnitten wird die „im Fettgehalt eingestellte Rohmilch“ (3,5 % Fett) als **Rohmilch**, und die zusätzlich pasteurisierten oder homogenisierten Proben als **Vollmilch** bezeichnet.

In Abbildung 4.49 sind die Partikelgrößenverteilungen, sowie die mittleren volumenbezogenen Durchmesser (d_{43}) von pasteurisierten Vollmilchproben in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck dargestellt. Es wird deutlich, dass die Verteilungen der Partikeldurchmesser bimodal verlaufen. Hierbei sind im Bereich kleiner als 0,4 μm vorwiegend die Caseinmicellen und im Bereich größer als 0,4 μm die Fettkugeln der Milchproben einzuordnen. Der Durchmesser der Fettkugeln von pasteurisierter Vollmilch liegt zwischen 1 und 8 μm . Ein geringer Volumenanteil der Partikeldurchmesser von pasteurisierter Vollmilch ist im Bereich der Caseinmicellen (0,04 bis 0,4 μm) vorhanden. Durch den zusätzlichen Einfluss der Homogenisierung ist eine deutliche Verringerung der Partikeldurchmesser zu beobachten. Eine zweistufige Homogenisierung von Vollmilch bei 250/50 bar und anschließender Pasteurisierung bewirkt eine Verkleinerung der Partikel auf 0,04 bis ca. 2 μm . Das Maximum dieser Volumenverteilung (6,5 %) liegt bei 0,7 μm . Der d_{43} -Wert der pasteurisierten Vollmilchproben sinkt mit steigendem Homogenisierdruck von 3,06 auf 0,39 μm ab. Die Partikelverteilungen von nicht erhitzten und homogenisierten Vollmilchproben verlaufen im Vergleich zu den in Abbildung 4.49 dargestellten Partikelverteilungen ähnlich (ohne Darstellung). Die mittleren volumenbezogenen Durchmesser (d_{43}) dieser Vollmilchproben sind in Tab. A 11 (Anhang) zusammengefasst.

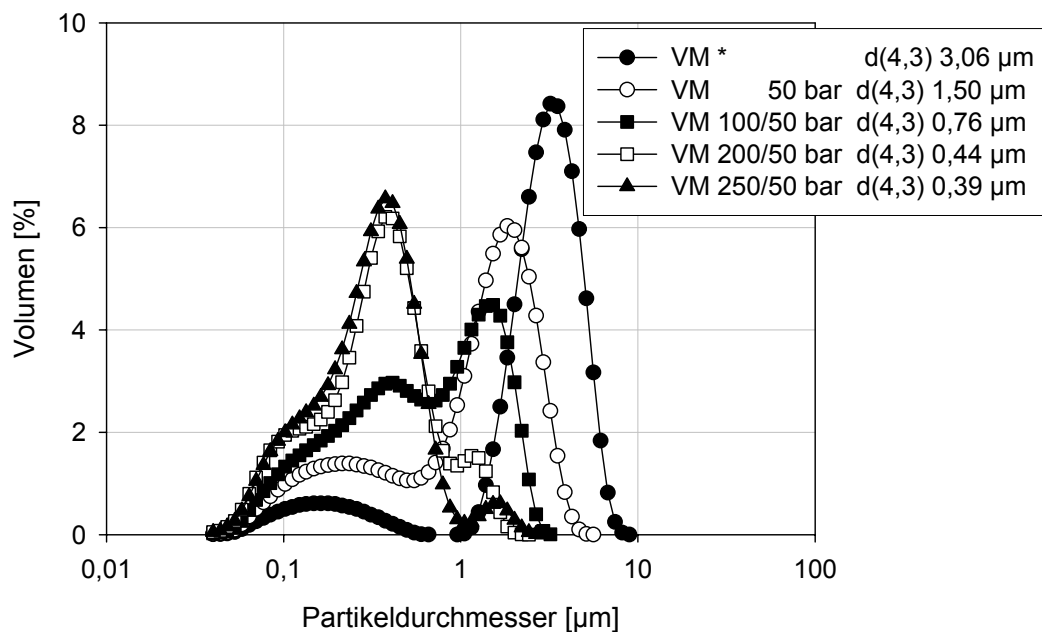


Abb. 4.49: Partikelgrößenverteilungen und mittlerer volumenbezogener Durchmesser (d_{43}) von pasteurisierter Vollmilch, sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck

*Pasteurisiert, nicht homogenisiert

Die in Abbildung 4.49 dargestellte Verringerung der Fettkugelgröße mit steigendem Homogenisierdruck führt zu einer Vergrößerung der Fettkugeloberfläche. In Tabelle 4.17 sind die Fettkugeloberflächen, sowie die durchschnittlichen Mengen von adsorbiertem Protein an die Fettkugeln dargestellt. Die Fettkugeloberfläche wurde mit Hilfe der Formel 4-1 (s. Kap. 4.3.3) berechnet. Für Milchfett wurde eine Dichte (ρ) von 0,93 g/ml angenommen.

Tab. 4.17: Mittlerer oberflächenbezogener Durchmesser (d_{32}), Fettkugeloberfläche und adsorbiertes Protein im Verhältnis zum Gesamtprotein (35 g/kg) bei homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck

Homogenisierdruck [bar]	d_{32} [µm]	Fettkugeloberfläche (S_V) [m ² /kg]	Adsorbiertes Protein [%] im Verhältnis zum Gesamtprotein *
50	0,505	447	13
100/50	0,358	630	18
200/50	0,253	893	16
250/50	0,240	941	27

* bezogen auf durchschnittlich 10 mg/m² Fettkugeloberfläche [nach Walstra et al., 1999]

Wie aus Tabelle 4.17 zu erkennen ist, steigt die Fettkugeloberfläche homogenisierter Vollmilch von 447 m² (50 bar) auf 941 m² (250/50 bar) an. Mit steigender Fettkugeloberfläche ist mehr Protein zur Stabilisierung notwendig. Bei einer Adsorption von durchschnittlich 10 mg Protein pro m² Fettkugeloberfläche [Walstra et al., 1999] wird bei geringem Homogenisierdruck (50 bar) 13 % und bei hohem Druck (250/50 bar) 27 % des Gesamtproteins (35 g/kg) an die Fettkugeln gebunden werden.

Unabhängig von der Temperaturbehandlung und dem Homogenisierdruck betrug der pH-Wert der Vollmilchproben bei 50 °C 6,54. Die Viskosität von Rohmilch (3,5 %) betrug 1,31 mPa*s und von pasteurisierter Vollmilch 1,15 mPa*s. Mit steigendem Homogenisierdruck war bei nicht pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch ein geringfügiger Anstieg der Viskosität von 1,13 auf 1,23 mPa*s und bei pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch von 1,14 auf 1,41 mPa*s zu beobachten (s. Tab. A 11, Anhang).

Interessanterweise schäumten Vollmilchproben, die nicht erhitzt und homogenisiert wurden, nicht auf. Dagegen bildete sich bei Schäumen aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch ein Schaumgerüst. Die Schaumdichten von Rohmilch, pasteurisierter Vollmilch, sowie von homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom ermittelten d_{43} -Wertes der Milchproben (vgl. Abb. 4.49) sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Bei Schäumen aus Rohmilch floss beim Abnehmen des schaumgefüllten Glaskolbens vom doppelwandigen Glaskörper Schaum aus dem Kolben. Hierdurch war eine genaue Gewichtsmessung der Schaumdichte nicht möglich. Der Variationskoeffizient der Messungen der Schaumdichte von Schäumen aus Rohmilch (3,5 % Fett) ist daher im Vergleich zu anderen Messungen höher und beträgt durchschnittlich 7 % (s. Abb. 4.50). Es ist zu erkennen, dass die Dichte von Schäumen aus Vollmilch, die einstufig bei 50 bar homogenisiert und pasteurisiert wurde ($0,198 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$), im Vergleich zu Schäumen aus Rohmilch und pasteurisierter Vollmilch (durchschnittlich $0,181 \text{ g/cm}^3$) höher ist. Bei einer zweistufigen Homogenisierung (100/50 bar) und zusätzlicher Pasteurisierung von Vollmilch ist die Schaumdichte dagegen geringer ($0,161 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$). Sie erhöht sich bei einem Homogenisierdruck von 200/50 bar auf $0,188 \pm 0,007 \text{ g/cm}^3$ und ist bei 250/50 bar mit $0,153 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ am niedrigsten.

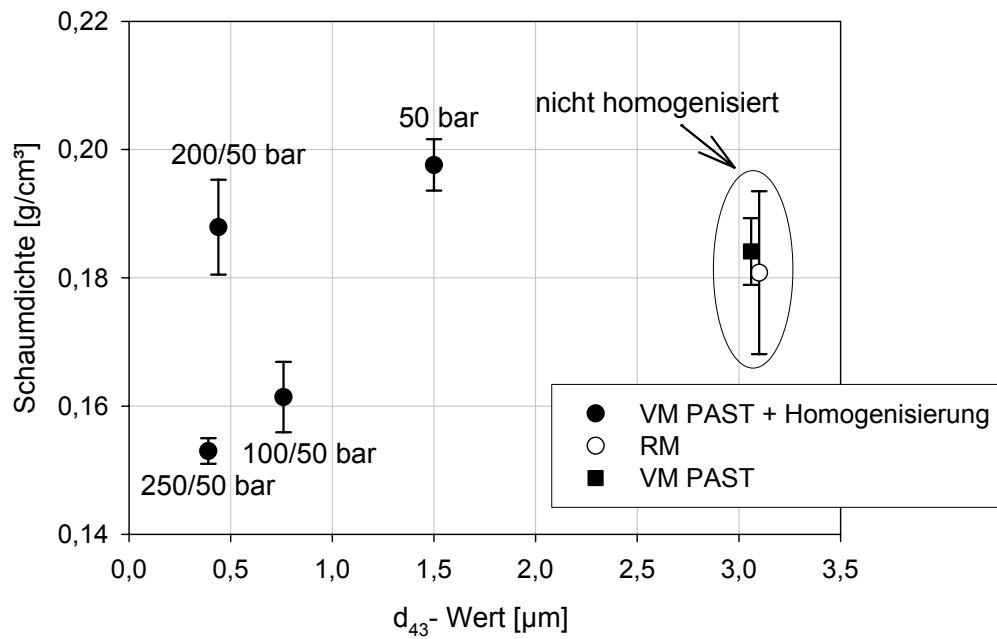


Abb. 4.50: Dichte von Schäumen aus Rohmilch (3,5 % Fett), pasteurisierter Vollmilch sowie pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom mittleren Volumendurchmesser (d_{43}) [μm] der Milchproben

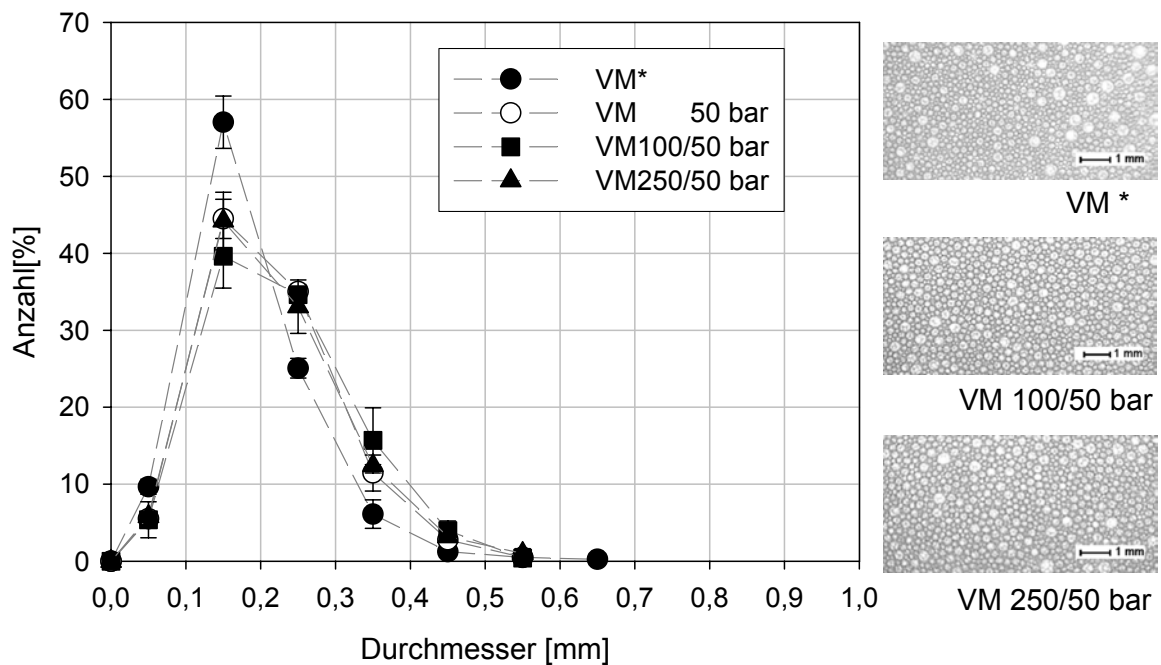


Abb. 4.51: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 1 Minute Standzeit

*Pasteurisiert, nicht homogenisiert

Die unterschiedliche Dichte der Schäume aus homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom d_{43} -Wert (s. Abb. 4.50) spiegelt sich nicht eindeutig in unterschiedlichen Schaumstrukturen und Blasengrößenverteilungen nach 1 Minute Standzeit wider (s. Abb. 4.51). Dagegen sind unterschiedliche Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch, im Vergleich zu Schäumen aus homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch. Die digitale Bildaufnahmen von Schäumen aus Rohmilch war aufgrund einer schnellen Volumenabnahme nicht möglich. Die Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 1 Minute Standzeit sind in Tabelle A 12 (Anhang) zusammengefasst.

Aus Abbildung 4.51 ist zu erkennen, dass bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch, sowie bei Schäumen aus zusätzlich homogenisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit die Verteilungen monomodal verlaufen. Der maximale Anteil der Blasendurchmesser liegt unabhängig vom Homogenisierdruck in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm. Schäume aus pasteurisierter Vollmilch zeigen in dieser Klasse die höchsten Anteile ($57 \pm 3 \%$). Dagegen sind in den Klassen kleiner als 0,2 mm nach 1 Minute Standzeit tendenziell geringere Anteile zu erkennen. In Abhängigkeit des Homogenisierdrucks (50 bar, 100/50 bar und 250/50 bar) ist der Verlauf der Verteilungen ähnlich, und die Spannweite dieser Verteilungen beträgt 0,50 mm bis 0,55 mm (s. Tab. A 12, Anhang). Dagegen ist bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch eine höhere Spannweite von 0,69 mm zu erkennen.

Die Schaumstabilität wurde durch die Beobachtung der Schaumstrukturen nach 20 Minuten Standzeit, sowie der Drainage in Abhängigkeit von der Standzeit untersucht. Abbildung 4.52 zeigt die Drainage der Schäume aus Rohmilch, pasteurisierter Vollmilch, sowie pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit. Die digitalen Bildauschnitte der Schäume, sowie die Verteilungen der Blasendurchmesser nach 20 Minuten Standzeit sind in Abbildung 4.53 dargestellt.

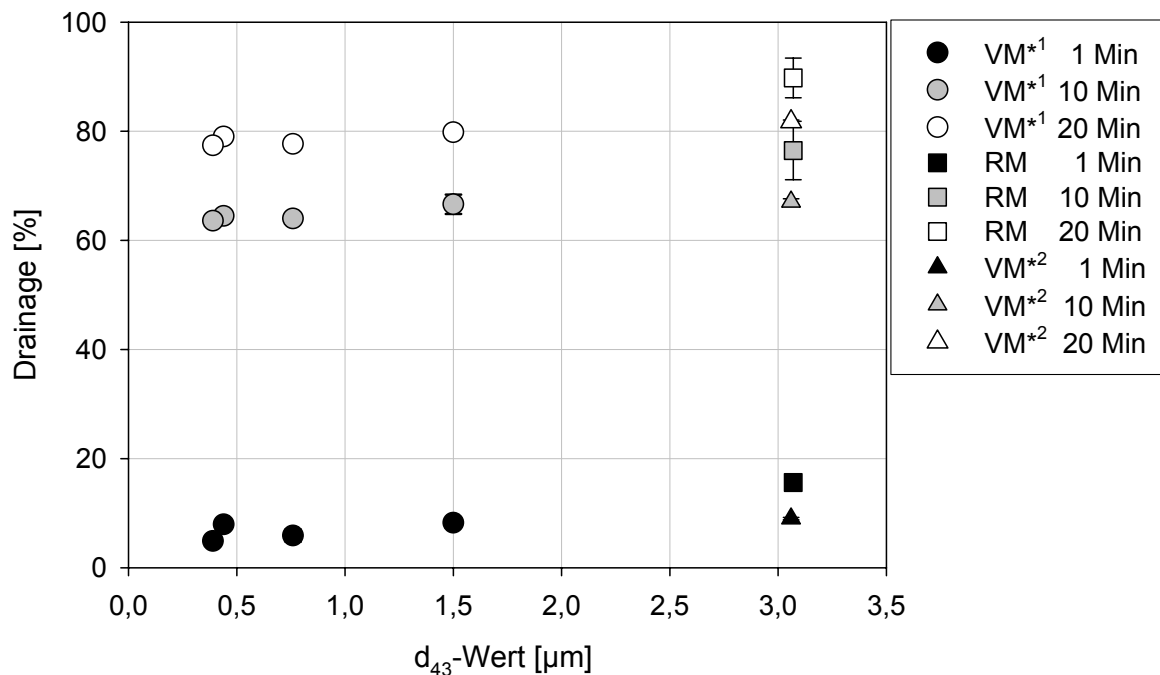


Abb. 4.52: Drainage von Schäumen aus Rohmilch (3,5 % Fett), pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom d_{43} -Wert [μm] nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit

*¹ Homogenisiert und pasteurisiert

*² Pasteurisiert, nicht homogenisiert

Aus Abbildung 4.52 wird deutlich, dass die Drainage von Schäumen aus Rohmilch (3,5 % Fett) am höchsten ist. Die Drainage dieser Schäume beträgt nach 1 Minute Standzeit $16 \pm 0,8$ %, steigt nach 10 Minuten Standzeit auf 76 ± 5 % an und erreicht nach 20 Minuten Standzeit 90 ± 3 %. Dagegen ist bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch, sowie bei Schäumen aus homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit eine Drainage zwischen 4 bis 9 % und nach 20 Minuten Standzeit zwischen 77 bis 82 % zu erkennen. Die Drainage der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch ist nach 20 Minuten Standzeit geringfügig höher als die Drainage der Schäume aus homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch. In Abhängigkeit vom Homogenisierdruck sind bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch keine eindeutigen Unterschiede in der Drainage zu erkennen. Das Volumen der Schäume aus Rohmilch nahm über die Standzeit von 20 Minuten überproportional ab. Eine digitale Bildaufnahme der Blasengrößenverteilungen nach 20 Minuten Standzeit war bei diesen Schäumen nicht möglich.

Die Untersuchungen der Strukturen und Verteilungen der Durchmesser nach 20 Minuten Standzeit von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch, sowie aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch sind in Abbildung 4.53 dargestellt.

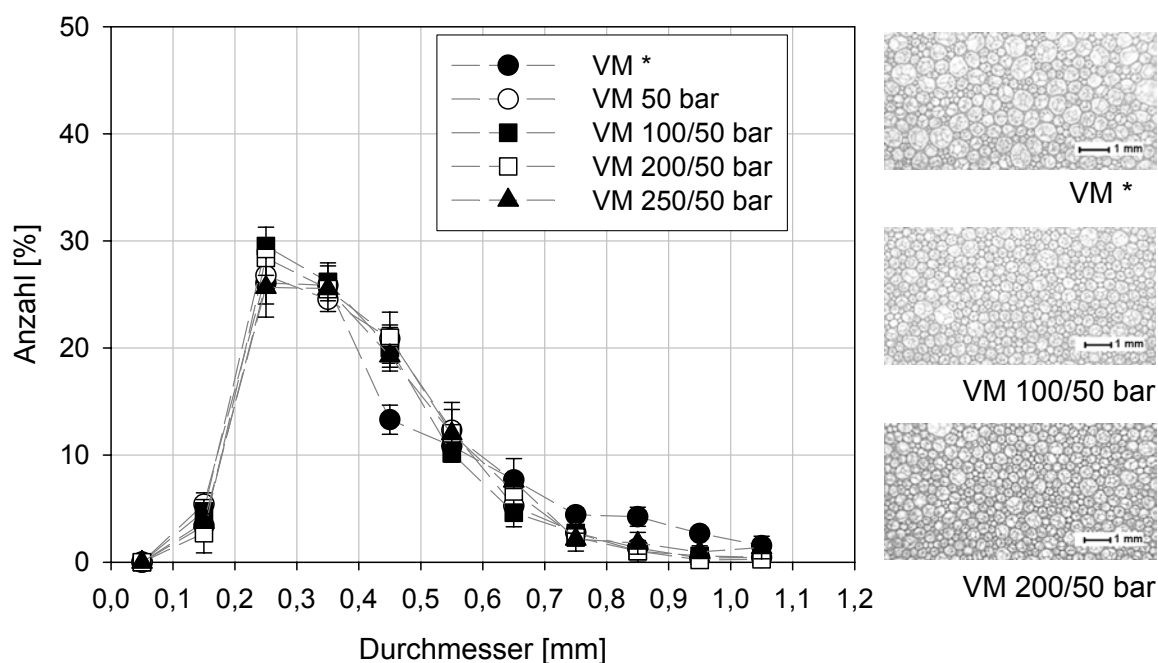


Abb. 4.53: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 20 Minuten Standzeit

*Pasteurisiert, nicht homogenisiert

Abbildung 4.53 zeigt Unterschiede in den Schaumstrukturen von pasteurisierter Vollmilch und zusätzlich homogenisierter pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit. Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist ein geringerer Anteil der Blasendurchmesser in der Klasse 0,4 bis 0,5 mm und ein höherer Anteil in den Größenklassen kleiner als 0,5 mm vorhanden. Unabhängig vom Homogenisierdruck existieren nach 20 Minuten Standzeit monomodale Verteilungen der Blasendurchmesser und die Spannweite der Verteilungen beträgt 0,86 bis 0,98 mm (s. Tab. A 13, Anhang). In Abhängigkeit vom Homogenisierdruck sind nach 20 Minuten Standzeit keine Unterschiede der Größenverteilungen der Blasendurchmesser zu erkennen.

Aus den beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, dass eine Pasteurisierung (73 – 75 °C, 20 s) von Rohmilch (vor dem Aufschäumen) die Stabilität der daraus hergestellten Schäume erhöht. Zudem ist zu beobachten, dass eine zusätzliche Pasteurisierung von homogenisierter Vollmilch ebenfalls die Schaumbildungseigenschaften verbessert. Im Gegensatz zu pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch schäumt homogenisierte Vollmilch ohne Erhitzung nicht auf. In Abhängigkeit des Homogenisiergrades sind bei pasteurisierter Vollmilch dagegen keine unterschiedlichen Schaumstabilitäten zu beobachten.

Sowohl Erhitzung als auch Homogenisierung führen zu veränderten Eigenschaften der Fettkugelmembran. In Rohmilch setzt sich die Fettkugelmembran aus Proteinen, Glykoproteinen,

Triglyceriden, Phospholipiden, Cholesterol, Enzymen und anderen minoren Bestandteilen zusammen [Mulder & Walstra, 1974, Schlimme & Buchheim, 1995, Mather, 2000]. Bei Temperaturen über 70 °C erfolgt eine partielle Denaturierung der Molkenproteine, die auch zu einer Freilegung von reaktiven Gruppen führt. Hierdurch können diese, besonders β -Lactoglobulin, mit der nativen Fettkugelmembran reagieren [Dalgleish & Banks, 1991, Houlihan et al., 1992, Sharma & Dalgleish, 1993, Kim & Jimenez-Flores, 1995 Corredig & Dalgleish, 1996a, Lee & Sherbon, 2002]. Der genaue Mechanismus der Bindungen ist nicht geklärt [Dalgleish & Banks, 1991, Dalgleish & Sharma, 1993].

Bei fetthaltigen Milchproben, die ohne Erhitzung homogenisiert werden, bricht die native Fettkugelmembran auf und überwiegend Caseine adsorbieren an die Fettkugeln [Dalgleish & Sharma, 1993, Lee & Sherbon, 2002]. Die Caseine überdecken die neu gebildete Fettkugeloberfläche mit Micellen oder Submicellen [Walstra & Oortwijn, 1982]. Bei zusätzlicher Erhitzung sind sowohl β -Lactoglobulin als auch α -Lactalbumin in der Fettkugelmembran nachweisbar [Sharma & Dalgleish, 1993, Boekel & Walstra, 1995, Lee & Sherbon, 2002, García-Risco et al., 2002].

Die höhere Schaumstabilität von pasteurisierter Vollmilch, sowie pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch, im Vergleich zu Rohmilch und unerhitzter homogenisierter Vollmilch, ist somit möglicherweise auf die partielle Denaturierung von Molkenproteinen und die damit verbundenen Reaktionen zurückzuführen. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Cooney [1974] und Zayas [1997] beschrieben. Die Autoren berichten, dass der negative Effekt von Fett auf die Schaumbildungseigenschaften von Molkenproteinlösungen durch Erhitzen der Lösung reduziert wird. Als Ursache wird eine erhöhte Reaktion zwischen Proteinen und Fetten angesehen. Auch Schokker [2002] zeigte, dass bei nicht erhitzten Emulsionen aus Sojaöl und Molkenproteinkonzentrat bzw. Magermilchpulver, bei einer Adsorption von Fettkugeln an die Grenzfläche Luft/Wasser, die Fettkugelmembran aufbricht und sich die Fettmoleküle an der Grenzfläche aufteilen. In Schäumen kann dies zu einem Bruch des Grenzflächenfilms führen und damit die Schaumstabilität verringern [Prins, 1988]. Die Ergebnisse von Schokker [2002] zeigten weiterhin, dass eine Erhitzung der Emulsion die Menge der Fettmoleküle im Verhältnis zu den Proteinmolekülen (Verteilungsrate) an der Grenzfläche Luft/Wasser verringert. Als mögliche Begründung gibt der Autor eine - durch die Erhitzung verursachte - erhöhte Kohäsion der Proteinfilme an emulgierten Fettkugeln an. Hierdurch brechen bei einem Kontakt mit der Grenzfläche Luft/Wasser weniger Proteinfilme auf und weniger Fett verteilt sich auf der Luftblase.

In den vorliegenden Untersuchungen ist die Stabilität der Schäume aus homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Homogenisierungsgrad nur geringfügig unterschiedlich. Mulder & Walstra [1974] beschreiben dagegen, dass bei Proben mit kleineren Fettkugeln eine höhere Schaumstabilität besteht. Kleinere Fettkugeln adsorbieren in einem geringeren Ausmaß an die Luftblase als große Fettkugeln. Im Rahmen ihrer Untersuchungen erfolgte die Zugabe unterschiedlicher Fettkugelgrößen in Magermilch mit Hilfe von Rohmilch

(= große Fettkugeln) und homogenisierter Milch (= kleine Fettkugeln). Die höhere Stabilität der Schäume aus Milch mit einem geringeren Fettkugeldurchmesser kann somit auch auf den Einfluss der Homogenisierung und damit die veränderte Zusammensetzung der Fettkugelmembran zurückgeführt werden. Die höhere Stabilität von Schäumen aus homogenisierter und erhitzter Milch im Vergleich zu Schäumen aus Rohmilch ist auch bei den vorliegenden Untersuchungen zu erkennen. Prins [1986] zeigte, dass die Schaumstabilität mit steigenden Partikelgrößen bis zu einem Minimum abnimmt und anschließend wieder zunimmt. Die Untersuchungen wurden durch Zugabe von Sojaöl/Wasser-Emulsion in eine wässrige Na-Caseinat-Lösung durchgeführt. Im Vergleich zu den hier beschriebenen Ergebnissen von Schäumen aus homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett) sind die Fettkugelgrößen (Sojaöl) in der Na-Caseinat-Lösung allerdings höher (2 bis 6 μm).

4.3.9 Einfluss des pH-Wertes auf die Schaumbildungseigenschaften pasteurisierter Magermilch und Vollmilch

Der pH-Wert der Milch liegt zwischen 6,6 und 6,8. Eine Änderung des pH-Wertes führt zu veränderten Ladungsverhältnissen. Die Nettoladung der Proteine hat einen Einfluss auf ihre dreidimensionale Struktur und damit auf die Schaumbildungseigenschaften [German et al., 1994].

Um den Einfluss variierender pH-Werte auf die Struktur und Stabilität von Milchsäumen zu analysieren, wurde pasteurisierte Magermilch und Vollmilch (pH 6,50) mit 10 % iger Milchsäure oder 10 % iger Natronlauge auf pH-Werte von 6,40; 6,70; 6,90 und 7,00 bei 50 °C eingestellt. pH-Werte unterhalb von 6,40 führten zu einem Ausflocken der Proteine.

Die Viskosität der pasteurisierten Magermilchproben betrug 1,1 mPa*s und die der Vollmilchproben lag im Bereich zwischen 1,1 mPa*s bis 1,5 mPa*s (s. Tab. A 14, Anhang). Die Messungen der dynamischen Oberflächenspannung der pasteurisierten Magermilchproben zeigten keine Unterschiede in Abhängigkeit vom pH-Wert (ohne Darstellung). Die Oberflächenspannung im Gleichgewicht der pasteurisierten Magermilchproben betrug 48,7 mN/m. In Abbildung 4.54 ist die dynamische Oberflächenspannung der pasteurisierten Vollmilch dargestellt.

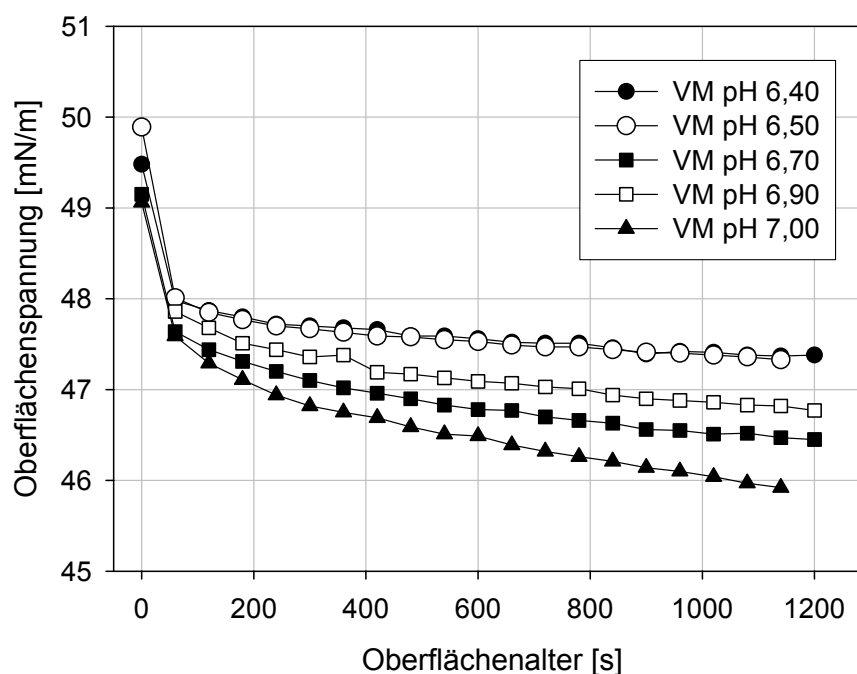


Abb. 4.54: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert

Aus Abbildung 4.54 ist zu erkennen, dass die Verläufe der dynamischen Oberflächenspannung in Abhängigkeit des pH-Wertes bei pasteurisierter Vollmilch unterschiedlich sind. Tendenziell ist mit zunehmendem pH-Wert bei pasteurisierten Vollmilchproben eine Abnahme der Oberflächenspannung zu beobachten. Zudem werden die Kurvenverläufe der dynamischen Oberflächenspannung mit zunehmendem pH-Wert steiler. Nach einer Messzeit von 20 Minuten ist bei allen Vollmilchproben kein Gleichgewicht der Oberflächenspannung zu erkennen. Die Oberflächenspannung beträgt zu diesem Zeitpunkt bei Vollmilch mit einem pH-Wert von 6,40 48,5 mN/m und mit einem pH-Wert von 7,00 45,9 mN/m.

Die Ergebnisse der Schaumdichtemessungen von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch sind im folgenden Abschnitt beschrieben. Abbildung 4.55 zeigt den Verlauf der Dichte von Schäumen aus Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit des pH-Wertes. Bei pH-Werten von 6,4 bis 6,7 zeigen sich relativ hohe Abweichungen innerhalb der einzelnen Messungen. Der Variationskoeffizient der Messungen der Dichte von Schäumen aus Magermilch bei einem pH-Wert von 6,4 und 6,5 betrug 9 % und bei Schäumen aus Vollmilch mit einem pH-Wert von 6,4 11 %. Bei Schäumen aus Magermilch im pH-Bereich von 6,7 bis 7,00, sowie bei Schäumen aus Vollmilch im pH-Bereich von 6,5 bis 7,00 lag der Variationskoeffizient unterhalb von 5 %.

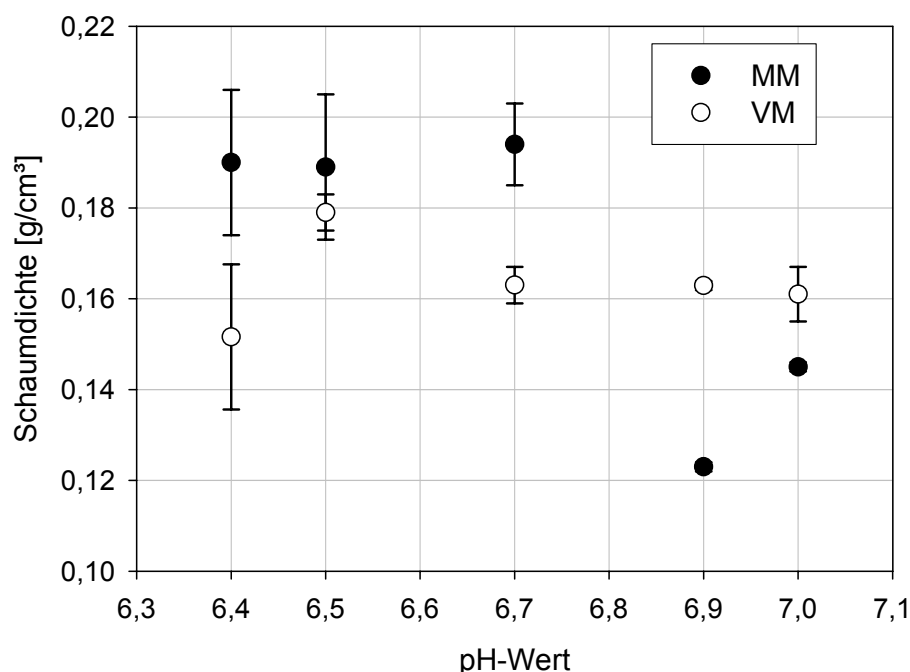


Abb. 4.55: Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert

Aus Abbildung 4.55 ist zu erkennen, dass die Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch im pH-Bereich von 6,4 bis 6,7 etwa gleich hoch ist (durchschnittlich $0,190 \text{ g/cm}^3$), wohingegen bei pH-Werten von 6,9 und 7,0 die Dichte geringer ist. Bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch ist dagegen ein Anstieg der Dichte von durchschnittlich $0,152$ auf $0,179 \text{ g/cm}^3$ zwischen den pH-Werten 6,40 und 6,50 zu verzeichnen. Im weiteren Verlauf sinkt die Schaumdichte im Mittel auf $0,162 \text{ g/cm}^3$ ab. Tendenziell ist sowohl bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch als auch aus Vollmilch eine geringfügige Abnahme der Schaumdichte bei einem Anstieg des pH-Wertes zu beobachten. Ausnahme bilden Schäume aus pasteurisierter Vollmilch bei einem pH-Wert von 6,40. Die mittlere Schaumdichte dieser Proben liegt unterhalb der Dichte, die bei höheren Werten bestimmt wurde. Die unterschiedliche Dichte von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom pH-Wert spiegelt sich in unterschiedlichen Schaumstrukturen wider. In Abbildung 4.56 sind digitale Bildaufnahmen dieser Schäume und die Spannweiten der Verteilungen der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit dargestellt. Die d_{10} -Werte der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst.

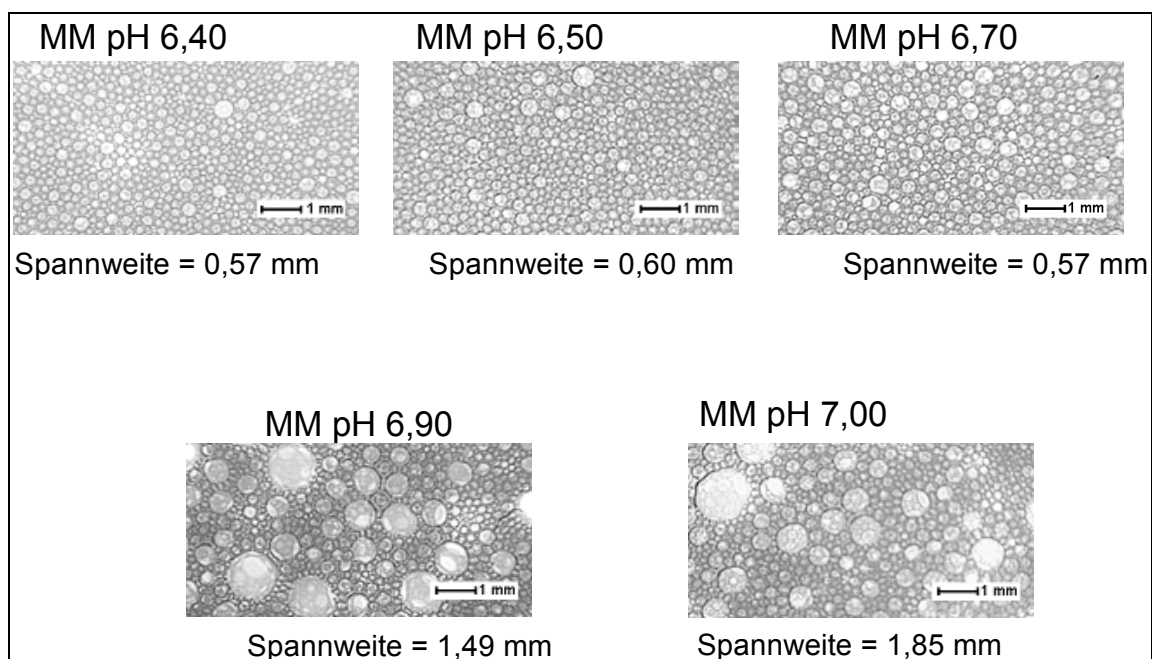


Abb. 4.56: Digitale Bildaufnahmen der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und die Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1 Minute Standzeit

Aus Abbildung 4.56 wird deutlich, dass zwischen den Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus Magermilch mit pH-Werten von 6,40 bis 6,70 geringe Unterschiede bestehen. Die Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser dieser Schäume liegt im Bereich von

0,57 bis 0,60 mm. Dagegen zeigen Schäume aus Magermilch mit höheren pH-Werten (6,90 und 7,00) deutlich größere Blasendurchmesser und eine Spannweite der Verteilung der Blasendurchmesser bis zu 1,85 mm. Die deutliche Zunahme der Blasendurchmesser ist anhand der d_{10} -Werte nicht eindeutig zu erkennen. Hieraus kann abgeleitet werden, dass nur ein geringer Anteil der Blasen von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch (pH-Wert 6,90 und 7,00) einen größeren Durchmesser hat ($< 0,6$ mm).

Tab. 4.17: Arithmetischer Mittelwert (d_{10}) der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH-Wert	d_{10} [mm] MM 1 Minute	d_{10} [mm] MM 20 Minuten	Differenz [mm]	d_{10} [mm] VM 1 Minute	d_{10} [mm] VM 20 Minuten	Differenz [mm]
6,40	0,19	0,25	0,06	0,21	1)	1)
6,50	0,24	0,26	0,02	0,17	0,32	0,15
6,70	0,23	0,32	0,09	0,20	0,32	0,12
6,90	0,23	0,32	0,09	0,22	2)	2)
7,00	0,22	1)	1)	0,17	1)	1)

- 1) Für eine statistische Auswertung waren zu wenig Blasen (< 200) vorhanden
- 2) Das Schaumvolumen nahm innerhalb von 10 Minuten überproportional ab, so dass eine digitale Bildaufnahme der Verteilung der Blasendurchmesser nicht möglich war

Die zunehmende Spannweite der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Magermilch mit steigendem pH-Wert nach 1 Minute Standzeit korreliert mit der im oberen Abschnitt beschriebenen tendenziellen Abnahmen der Dichte der gleichen Schäume (vgl. Abb. 4.55).

Im Gegensatz zu Schäumen aus Magermilch, bei denen mit steigendem pH-Wert die Spannweite der Verteilung der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit deutlich zunimmt, zeigen entsprechende Schäume aus Vollmilch relativ geringe Unterschiede der Spannweite 0,57 bis 0,65 mm (s. Tab. A 15, Anhang). Eine Auswahl digitaler Bildaufnahmen, sowie die Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert (6,40; 6,50 und 7,00) sind in Abbildung 4.57 dargestellt. Die Anteile der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch mit pH-Werten von 6,70 und 6,90 zeigen im Vergleich zu Schäumen aus Vollmilch mit einem pH-Wert von 6,40 in den einzelnen Größenklassen keine eindeutigen Unterschiede.

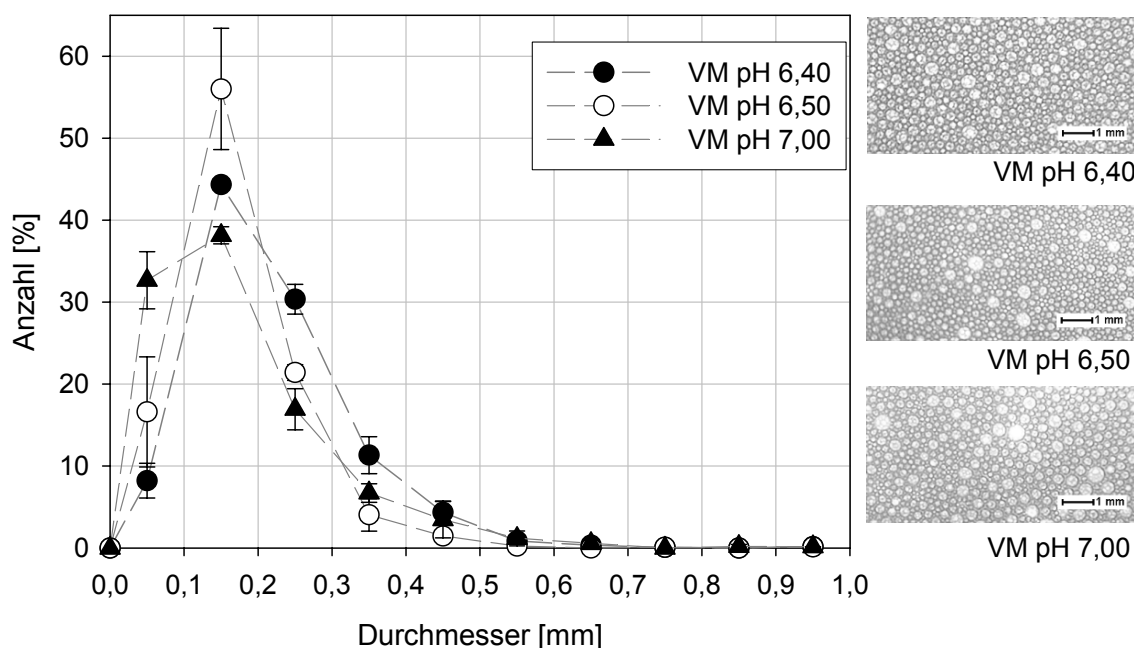


Abb. 4.57: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1 Minute Standzeit

Die in Abbildung 4.57 dargestellte Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 1 Minute Standzeit ist monomodal. Der Hauptanteil der Blasen hat einen Durchmesser zwischen 0,1 und 0,2 mm. Dagegen ist in der Klasse bis 0,1 mm ein deutlich höherer Anteil der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch mit einem pH-Wert von 7,00 (33 ± 3 %), im Vergleich zu Schäumen aus Vollmilch mit geringeren pH-Werten, zu erkennen. In Tabelle 4.17 sind die d_{10} -Werte der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch nach 1 Minute Standzeit dargestellt. Die Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit pH-Werten von 6,50 und 7,00 nach 1 Minute Standzeit haben einen mittleren Blasendurchmesser (d_{10}) von 0,17 mm. Dagegen sind bei Schäumen aus Vollmilch mit pH-Werten von 6,40; 6,70 und 6,90 höhere d_{10} -Werte (0,20 bis 0,22 mm) zu erkennen. Im Vergleich zu Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit hat die Veränderung des pH-Wertes bei Schäumen aus Vollmilch einen geringeren Einfluss auf die Blasengrößenveränderung (vgl. digitale Bilder Abb. 4.56 und 4.57). Dies korreliert wiederum mit einer geringen Veränderung der Dichte von Schäumen aus Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert (vgl. Abb. 4.55).

Die Untersuchungen zur Stabilität von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

In Abbildung 4.58 sind digitale Bildaufnahmen und Spannweiten der Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit dargestellt.

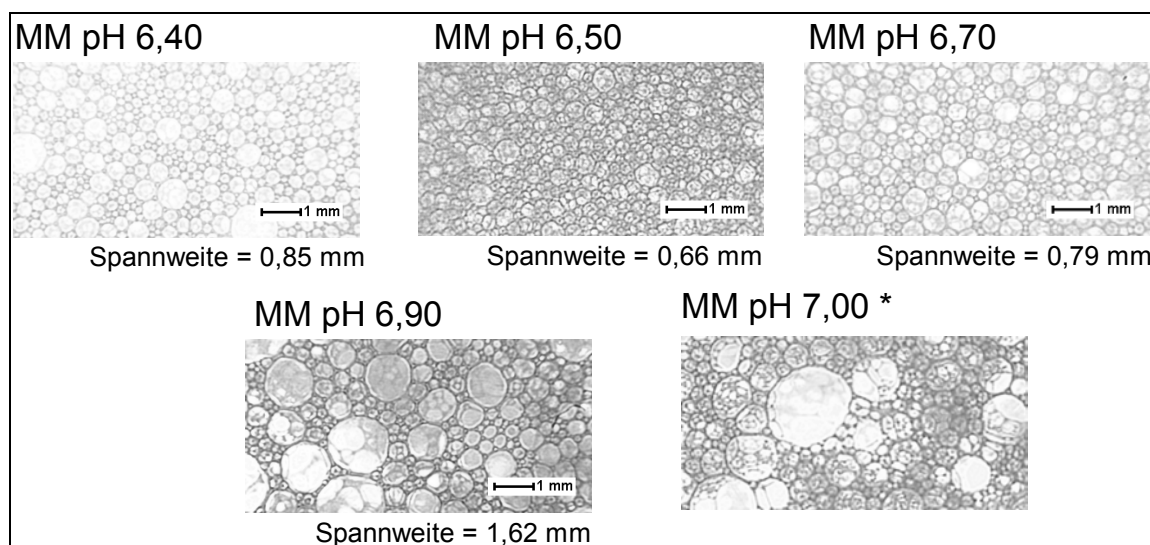


Abb. 4.58: Digitale Bildaufnahmen der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und die Spannweite der Größenverteilung der Blasendurchmesser in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 20 Minuten Standzeit

* Für eine statistische Auswertung der Spannweite waren zu wenig Blasen vorhanden

Aus Abbildung 4.58 ist zu erkennen, dass die Struktur der Schäume aus pasteurisierter Magermilch mit pH-Werten von 6,40; 6,50 und 6,70 nach 20 Minuten Standzeit ähnlich ist. Dies war auch nach 1 Minute Standzeit zu erkennen (s. Abb. 4.56). Die Spannweite der Verteilung der Blasendurchmesser dieser Schäume nach 20 Minuten Standzeit liegt zwischen 0,66 bis 0,85 mm. Dagegen ist bei Schäumen aus Magermilch mit einem pH-Wert von 6,90 eine Spannweite der Verteilung der Blasendurchmesser von 1,62 mm zu beobachten. Schäume aus pasteurisierter Magermilch mit einem pH-Wert von 7,00 zeigen nach 20 Minuten Standzeit eine grobe Struktur. Es sind Blasendurchmesser bis zu 2 mm zu erkennen. Für eine statistische Auswertung waren bei diesen Schäumen zu wenig Blasen (< 200) vorhanden. In Tabelle 4.17 sind zudem die Differenzen der mittleren Blasendurchmesser (d_{10}) nach 1 und 20 Minuten Standzeit von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Die Differenz der Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Zeit ist ein Parameter für die Blasengrößenveränderung innerhalb der Standzeit und somit ein Kriterium für die Schaumstabilität. Es ist ersichtlich, dass die Differenz der mittleren Blasendurchmesser (d_{10}), mit fortschreitender Standzeit bei pH-Werten zwischen 6,40 und 6,50 von 0,06 auf 0,02 mm sinkt und bei pH-Werten größer als 6,50 ansteigt. Dies bedeutet, dass sich tendenziell der Blasendurchmesser der Schäume aus pasteurisierter Magermilch mit pH-Werten von 6,9 bis 7,0 in Abhängigkeit von der Standzeit schneller vergrößert.

Die Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit sind in Abbildung 4.59 dargestellt.

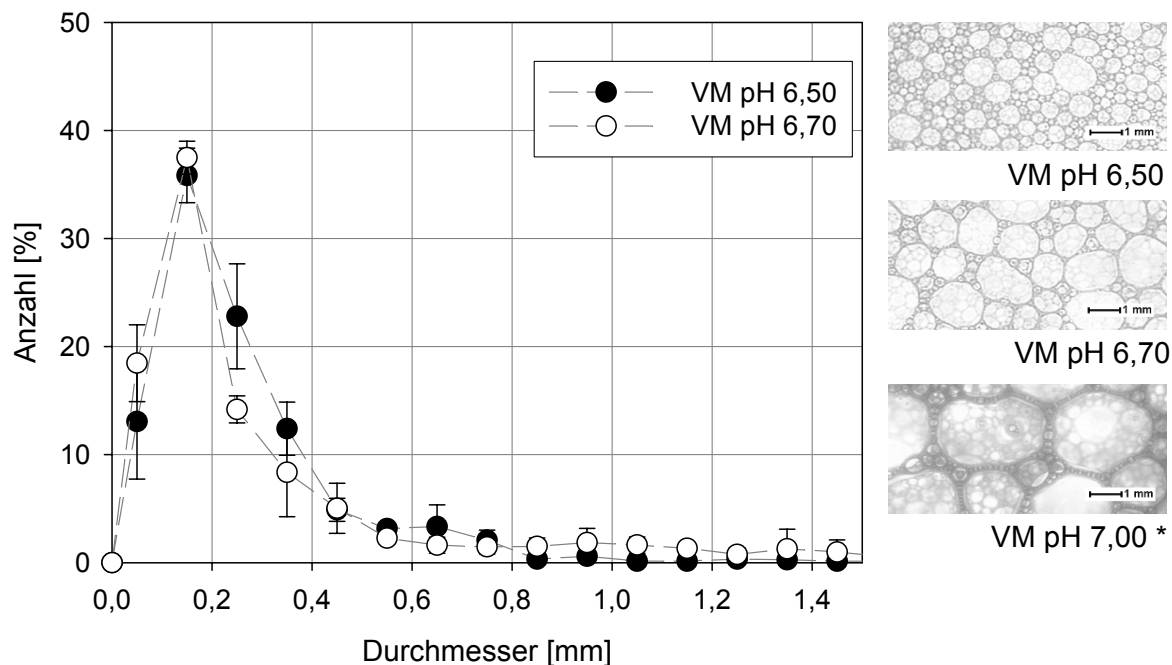


Abb. 4.59: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 20 Minuten Standzeit
Bei einem pH-Wert von 6,40 (ohne Abbildung) und 7,00 waren zu wenig Blasen für statistische Auswertung vorhanden

Die digitalen Bildaufnahmen der Schäume in Abbildung 4.59 zeigen, dass sich die Strukturen der Schäume aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit deutlich verändert haben. Bei Schäumen aus Vollmilch mit einem pH-Wert von 6,90 nahm das Schaumvolumen innerhalb der Standzeit von 20 Minuten überproportional ab. Bei diesen Schäumen waren keine digitalen Bildaufnahmen möglich.

Bei Schäumen aus Vollmilch mit einem pH-Wert von 6,40 (ohne Abbildung) und 7,00 sind am Ende der Standzeit Blasendurchmesser zwischen 3 und 4 mm vorhanden. Für eine statistische Auswertung waren bei diesen Schäumen zu wenig Blasen (< 200 Blasen) vorhanden. Aus Abbildung 4.59 ist zu erkennen, dass die Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch mit pH-Werten von 6,50 und 6,70 monomodal verlaufen und Blasendurchmesser bis zu 1,5 mm vorhanden sind. Der Hauptanteil der Blasen liegt nach 20 Minuten Standzeit - ebenso wie nach 1 Minute Standzeit - in der Größenklasse 0,1 bis 0,2 mm und beträgt durchschnittlich 36 %. Auffällig ist bei Vollmilchsäumen mit einem pH-Wert von 6,50 der Anstieg der Blasendurchmesser in der Klasse von 0,6 bis 0,7 mm auf 7 ± 1 %. Ebenso ist bei Schäumen aus Vollmilch mit einem pH-Wert von 6,70 in der Klasse von 0,9 mm bis

1 mm ein Anstieg auf 3 ± 1 % zu verzeichnen. Aus Tabelle 4.17 ist zudem ersichtlich, dass die Differenzen der d_{10} -Werte (0,12 bis 0,15 mm) nach 1 und 20 Minuten Standzeit bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch, im Vergleich zu Schäumen aus pasteurisierter Magermilch, höher sind.

Insgesamt kann aus den Auswertungen der Größenverteilungen der Blasendurchmesser geschlossen werden, dass mit steigenden pH-Werten eine schnellere Zunahme der Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Standzeit erfolgt. Dies deutet auf eine abnehmende Schaumstabilität bei höheren pH-Werten hin. Diese schnellere Zunahme der Blasendurchmesser ist bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch deutlicher zu erkennen als bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch.

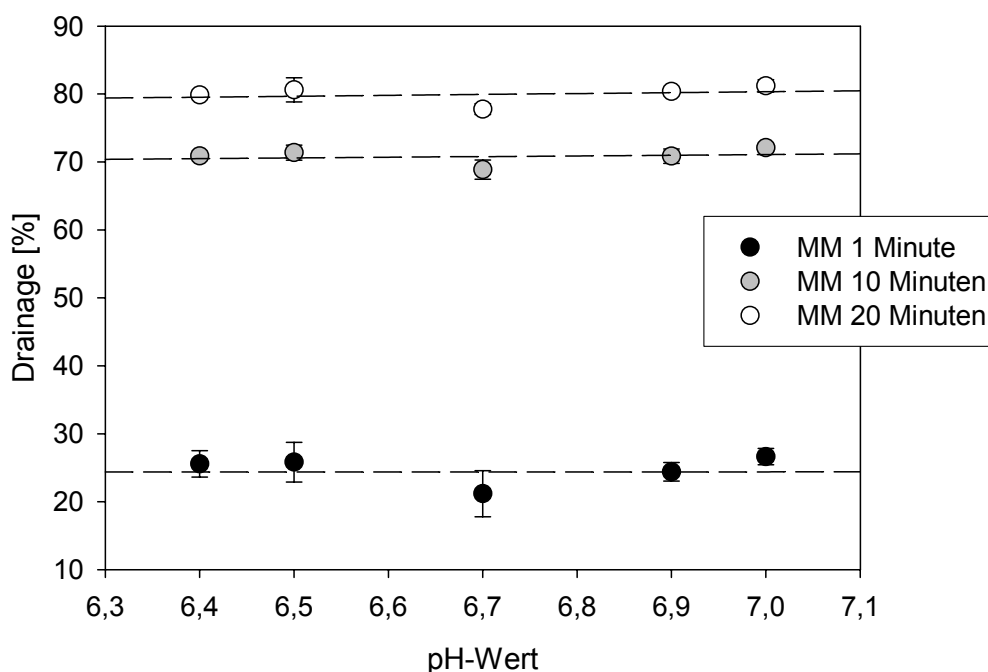


Abb. 4.60: Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1,10 und 20 Minuten Standzeit

Zur weiteren Beurteilung der Schaumstabilität wurde die Drainage der Schäume bestimmt. In den Abbildung 4.60 und 4.61 ist die Drainage der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit dargestellt.

Im Gegensatz zu den deutlichen Unterschieden der Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom pH-Wert (s. Abb. 4.56 und 4.58) sind keine entsprechende Veränderungen der Drainagerate der Schäume zu erkennen (s. Abb. 4.60). Die mittlere Drainage beträgt bei Schäumen aus Magermilch, unabhängig vom pH-Wert, nach 1 Minute

Standzeit durchschnittlich 24 %, nach 10 Minuten 70 % und steigt nach 20 Minuten auf ungefähr 80 % an.

Auch bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sind keine Unterschiede zwischen den Drainageverläufen in Abhängigkeit vom pH-Wert zu beobachten (s. Abb. 4.61). Der Drainagewert nach 1 Minute Standzeit (durchschnittlich 12 %) ist geringer als bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch. Nach 20 Minuten Standzeit beträgt die Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten durchschnittlich 78 % und ist somit 2 % geringer als bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch. Die im oberen Abschnitt beschriebenen Veränderungen der Blasengrößenverteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert werden somit durch die Messungen der Drainage nicht deutlich.

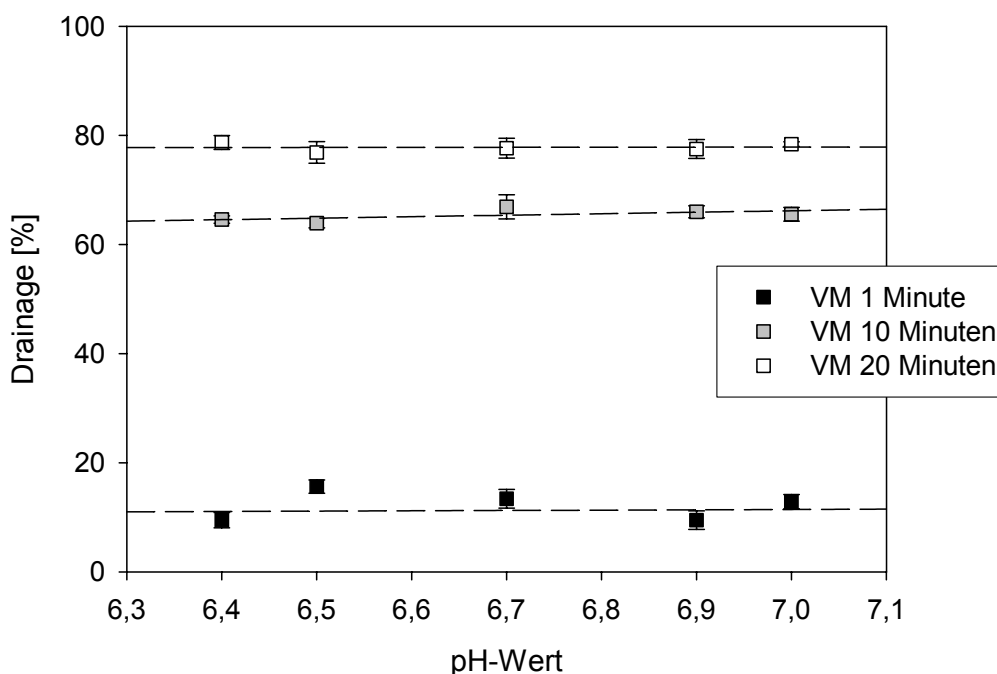


Abb. 4.61: Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1,10 und 20 Minuten Standzeit

Aus den beschriebenen Ergebnissen ist ersichtlich, dass tendenziell mit steigendem pH-Wert (Bereich 6,4 bis 7,0) die Schaumdichte abnimmt bzw. der Overrun zunimmt. Gleichzeitig ist insbesondere bei Schäumen aus Magermilch mit zunehmendem pH-Wert eine Vergrößerung der Blasendurchmesser zu beobachten. In Bezug auf die Stabilität von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit des pH-Wertes, zeigt sich bei abnehmenden pH-Werten eine geringere Veränderung der Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Standzeit. Dies bedeutet eine zunehmende Stabilität der Schäume bei geringeren pH-Werten.

pH-Werte bei denen die Proteine flexibler vorliegen ermöglichen einen höheren Overrun [Kinsella, 1981, German & Phillips, 1994]. Die Flexibilität von β -Lactoglobulin steigt zwischen den pH-Werten von 3 und 9 an [Shimizu et al., 1985, Waniska & Kinsella, 1985, Phillips, 1992 zit. n. German & Phillips, 1994]. Dies korreliert mit einer zunehmenden Oberflächenaktivität und einem erhöhten Overrun. Untersuchungen von Zhang et al. [2004] zeigten, dass der Overrun von Schäumen aus Magermilch im pH-Bereich von 4,5 bis 8,0 zunimmt. Diese Tendenz konnte auch bei den vorliegenden Untersuchungen im pH-Bereich von 6,7 bis 7,0 bei Schäumen aus Magermilch beobachtet werden.

Die ermittelten Ergebnisse zur Stabilität von Schäumen sind prinzipiell mit den in der Literatur beschriebenen Arbeiten vergleichbar. Häufig ist eine höhere Schaumstabilität von Proteinen, wie z.B. BSA und β -Lactoglobulin, in der Nähe des isoelektrischen Punkt festgestellt worden. Ursache hierfür ist, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen den Proteinen in Nähe des isoelektrischen Punktes geringer ist und sich die kompakten Proteine in einem höheren Ausmaß an der Grenzfläche anordnen, vermehrt Proteininteraktionen stattfinden und dadurch dickere Grenzflächenfilme ausgebildet werden können [Mita et al., 1977, Kinsella, 1981, Kim & Kinsella, 1985, German et al., 1985, Waniska & Kinsella, 1985, Kinsella & Soucie, 1989, Phillips et al., 1990, German & Phillips, 1994].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei den untersuchten Milchsäumen mit abnehmenden pH-Werten bzw. Annäherung an den isoelektrischen Punkt (z.B. α -Casein: 4,6; β -Lactoglobulin: 5,35-5,49), und der dadurch bedingten geringeren Nettoladung der Proteine, die Schaumstabilität zunimmt. Dies zeigt sich in einer geringeren Veränderung der Blasengröße bei abnehmendem pH-Wert über die Standzeit von 20 Minuten.

4.3.10 Einfluss der Lagerungsdauer auf die Schaumbildungseigenschaften ultrahoherhitzter Magermilch und fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 % Fett)

Während der Lagerung von Milch kann es zu chemischen Reaktionen der Milchinhaltsstoffe kommen. Proteine können aggregieren oder dissoziieren, kovalente Bindungen zwischen Proteinen entstehen oder Proteine gespalten werden (Proteolyse). Die in der Milch enthaltenen Fettkugeln können koaleszieren. [Nieuwenhuijse & van Boekel, 2003]. Um den Einfluss der Lagerungsdauer auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch zu untersuchen wurde sowohl Magermilch als auch fetthaltige Milchproben (1,5 % und 3,5 %) homogenisiert, ultrahoherhitzt, in Sterilflaschen abgefüllt und bei 4 bis 6 °C gelagert. Die Untersuchungen der gelagerten Milchproben erfolgte über einen Zeitraum von einem Tag, sowie 4 und 16 Wochen. Nach den definierten Lagerungszeiten wurden ihre Schaumbildungseigenschaften untersucht.

Der pH-Wert der Milchproben betrug unabhängig von der Lagerungszeit 6,55. Die Viskosität der Milchproben in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer ist in Tabelle 4.18 zusammengefasst.

Tab. 4.18: Viskosität [mPa*s] ultrahoherhitzter Magermilch und fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 %) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

Lagerungszeit	MM UHT Viskosität [mPa*s]	1,5 % UHT Viskosität [mPa*s]	3,5 % UHT Viskosität [mPa*s]
1 Tag	0,83	1,14	1,21
4 Wochen	1,13	1,24	1,31
16 Wochen	0,98	1,14	1,20

Aus Tabelle 4.18 wird deutlich, dass die Viskosität ultrahoherhitzter Magermilch nach 4 Wochen Lagerung von 0,83 auf 1,13 mPa*s steigt, und nach 16 Wochen 0,98 mPa*s beträgt. Der Anstieg der Viskosität nach 4 Wochen Lagerung und die Abnahme nach 16 Wochen ist auch bei ultrahoherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5 und 3,5 % zu beobachten. Die Viskosität der ultrahoherhitzten fetthaltigen Milchproben (1,5 und 3,5 %) ist im Vergleich zu den ultrahoherhitzten Magermilchproben höher. Darüber hinaus sind die Veränderungen der Viskosität in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer geringer. Die Ergebnisse der Messungen zur Partikelverteilung ultrahoherhitzter gelagerter Magermilch sind in Abbildung 4.62 dargestellt. Die Partikelverteilungen von ultrahoherhitzten fetthaltigen Milchproben (1,5 und 3,5 % Fett) sind im Anhang aufgezeigt (s. Abb. A 2 und A 3, Anhang).

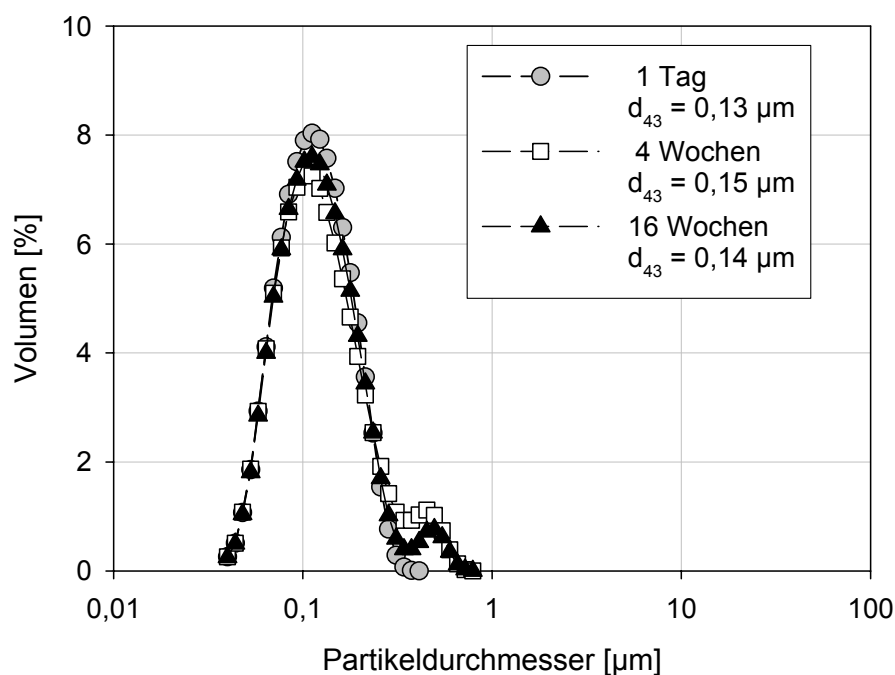


Abb. 4.62: Partikelverteilung [μm] in ultrahocherhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

Aus Abbildung 4.62 ist zu erkennen, dass die Partikelverteilung von ultrahocherhitzter Magermilch nach einem Tag Lagerung monomodal verläuft und Partikeldurchmesser im Größenbereich von 0,04 bis 0,41 μm liegen. Nach einer Lagerungszeit von 4 bzw. 16 Wochen sind bimodale Verteilungen und Partikeldurchmesser bis zu 0,79 μm zu erkennen. Möglicherweise handelt es sich bei den Partikeln im Bereich zwischen 0,4 bis 0,79 μm um Eiweißaggregate, die während der Lagerung von ultrahocherhitzter Magermilch entstanden sind (s. auch Abb. 4.70).

Bei ultrahocherhitzten Milchproben mit einem Fettgehalt von 1,5 % sind nach einem Tag, 4 und 16 Wochen Lagerung bimodale Verteilungen der Partikeldurchmesser zwischen 0,04 bis 2,4 μm zu beobachten (s. Abb. A 2, Anhang). Die Bimodalität ist durch Caseinmicellen im Bereich bis zu 0,4 μm und durch Fettkugeln im Bereich größer als 0,4 μm begründet. Die Partikelverteilung von ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) zeigt ebenfalls Partikeldurchmesser im Bereich zwischen 0,04 bis 2,4 μm (s. Abb. A 3, Anhang). Im Vergleich zu ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 % sind die Anteile der Partikeldurchmesser bis zu 0,4 μm geringer. Dies ist durch die zunehmende Fettkugeloberfläche mit steigenden Fettgehalten und der somit zunehmenden Bindung von Casein ($< 0,4 \mu\text{m}$) an die Fettkugeln begründet. Insgesamt sind bei ultrahocherhitzten Milchproben mit Fettgehalten von 1,5 % und 3,5 % in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer keine relevanten Unterschiede der Partikelverteilungen zu erkennen (s. Abb. A 2 und A 3, Anhang).

Die Ergebnisse der Messungen der dynamischen Oberflächenspannung von ultrahocherhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer sind in Abbildung 4.63 und von ultrahocherhitzten fetthaltigen Milchproben (1,5 und 3,5 %) in Abbildung A 4 und A 5 (Anhang) dargestellt.

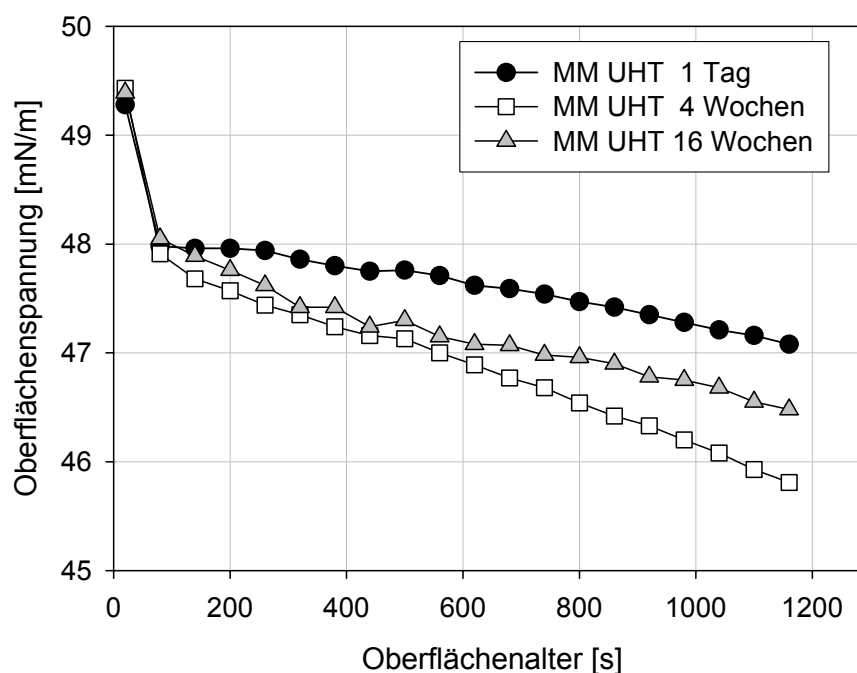


Abb. 4.63: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von ultrahocherhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

Aus Abbildung 4.63 wird deutlich, dass die dynamische Oberflächenspannung bei ultrahocherhitzter Magermilch nach 4 Wochen Lagerung sinkt und nach 16 Wochen wieder ansteigt, allerdings unterhalb des Ausgangsniveaus. Über den Messzeitraum von 20 Minuten ist kein Gleichgewicht der Oberflächenspannung von ultrahocherhitzter Magermilch zu erkennen. Die Oberflächenspannung der Magermilchproben nach einem Tag Lagerung beträgt am Ende der Messzeit (20 Minuten) durchschnittlich 47,0 mN/m. Nach 4 Wochen Lagerung der Proben sinkt die Oberflächenspannung von ultrahocherhitzter Magermilch auf 45,7 mN/m ab und steigt nach 16 Wochen Lagerung auf durchschnittlich 46,5 mN/m wieder an. Im Gegensatz hierzu stellt sich bei fetthaltigen Milchproben (s. Abb. A 4 und A 5, Anhang), über den Messzeitraum von 20 Minuten ein Gleichgewicht der dynamischen Oberflächenspannung ein und die lagerungsbedingten Unterschiede sind deutlich geringer. Die Oberflächenspannung im Gleichgewicht von ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 % beträgt nach einem Tag Lagerung 48,3 mN/m und nach 16 Wochen Lagerung 48,1 mN/m. Im Vergleich hierzu ist die Oberflächenspannung im Gleichgewicht bei ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 %

Fett) nach einem Tag Lagerung geringfügig höher (48,5 mN/m) und sinkt nach 16 Wochen Lagerung auf 48,3 mN/m ab.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der Schaumbildungseigenschaften in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer sind in den folgenden Abschnitten beschrieben. In Abbildung 4.64 ist die Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch, die einen Tag, sowie 4 und 16 Wochen gelagert wurde, dargestellt. Der Variationskoeffizient der Messungen der Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch nach 1 Tag Lagerung beträgt 8 %. Bei den übrigen Messungen liegt der Variationskoeffizient unterhalb von 5 %.

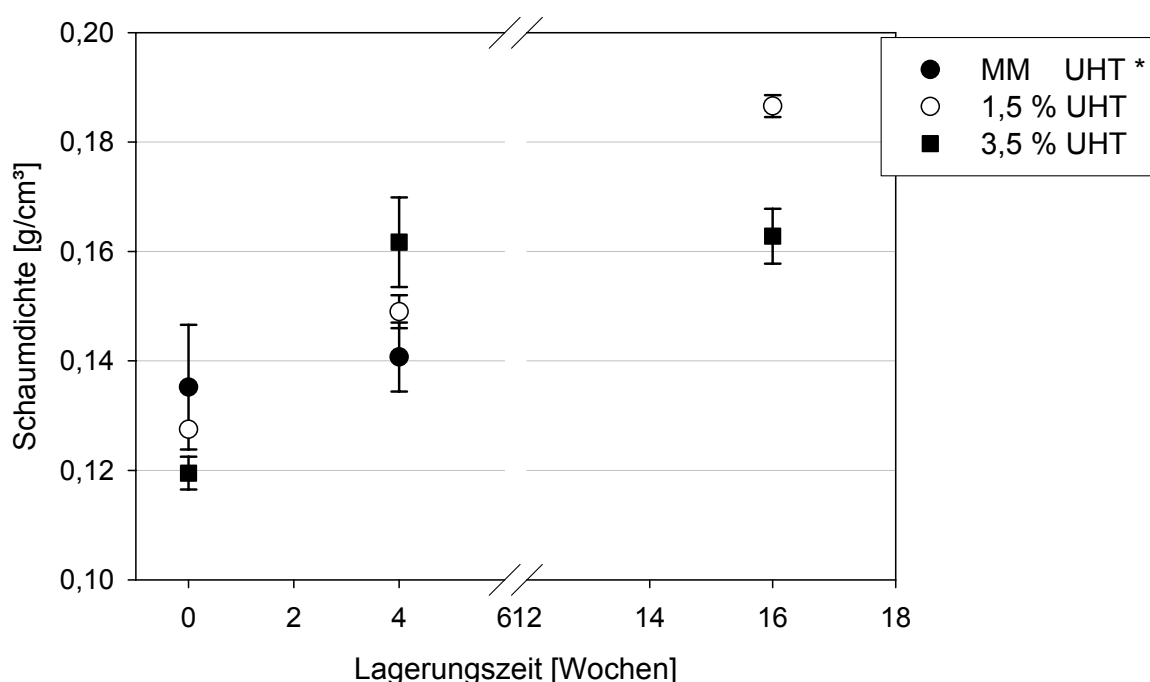


Abb. 4.64: Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch, sowie fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 %) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

* Ultrahocherhitzte Magermilch, die 16 Wochen gelagert wurde, schäumte nicht auf

Aus Abbildung 4.64 ist ersichtlich, dass die Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch, die einen Tag gelagert wurde, $0,135 \pm 0,011 \text{ g/cm}^3$ beträgt und nach einer Lagerungszeit von 4 Wochen die Schaumdichte geringfügig auf $0,141 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ ansteigt. Nach 16 Wochen Lagerung schäumte ultrahocherhitzte Magermilch nicht mehr auf. Aus Abbildung 4.64 ist zudem zu erkennen, dass bei Schäumen aus fetthaltigen Milchproben (1,5 % und 3,5 % Fett) mit steigender Lagerungsdauer tendenziell eine Zunahme der Schaumdichte erfolgt. Die Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch (1,5 % Fett), die bis zu 16 Wochen gelagert wurde, stieg kontinuierlich von durchschnittlich $0,128$ auf $0,187 \text{ g/cm}^3$ an. Der Anstieg der Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Vollmilch in Abhängigkeit von der Lagerungszeit ist im Vergleich hierzu geringer. Sie steigt durchschnittlich von $0,120 \text{ g/cm}^3$

(1 Tag Lagerung) auf $0,162 \text{ g/cm}^3$ (4 Wochen Lagerung) an. Bei Schäumen aus ultrahochoerhitzter Vollmilch, die 16 Wochen gelagert wurde, ist keine weitere Veränderung der Schaumdichte ($0,163 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$) zu erkennen.

In den Abbildungen 4.65 bis 4.67 sind digitale Bildaufnahmen, sowie Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahochoerhitzter Milch, die einen Tag, sowie 4 und 16 Wochen gelagert wurde, dargestellt. Die Größenverteilungsparameter (d_{10} -Werte, $d_{50,0}$ -Werte und Spannweiten) der zugehörigen Verteilungen der Blasendurchmesser sind in Tabelle A 16 (Anhang) zusammengefasst.

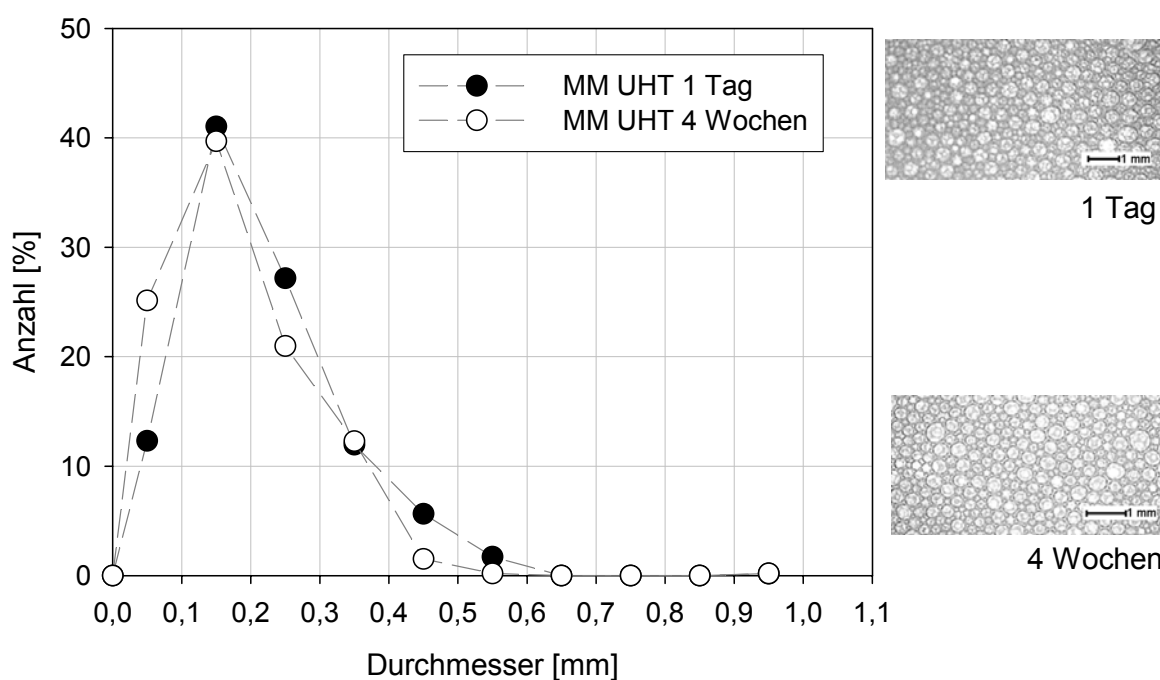


Abb. 4.65: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahochoerhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer nach 1 Minute Standzeit

* Ultrahochoerhitzte Magermilch, die 16 Wochen gelagert wurde, schäumte nicht auf

Aus Abbildung 4.65 wird deutlich, dass die Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahochoerhitzter Magermilch nach 1 Minute Standzeit monomodal verläuft. Die Spannweite der Verteilung beträgt ungefähr $0,49 \text{ mm}$ (s. Tab. A 16, Anhang). Der maximale Anteil der Blasendurchmesser ist in der Klasse $0,1$ bis $0,2 \text{ mm}$ zu beobachten und beträgt sowohl nach einem Tag, als auch nach 4 Wochen Lagerung durchschnittlich 40% . Der Anteil der Blasendurchmesser in der Klasse bis $0,1 \text{ mm}$ bei Schäumen aus Magermilch nach 1 Minute Standzeit steigt von durchschnittlich 12% (1 Tag Lagerung) auf 32% (4 Wochen Lagerung) an. Dagegen sinken die Blasengrößenanteile in den Klassen größer als $0,2 \text{ mm}$ mit steigender

Lagerungsdauer. Insgesamt ist eine Abnahme der Blasendurchmesser (d_{10}) von Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch, die einen Tag und 4 Wochen gelagert wurde, zu beobachten (s. auch Tab. A 16, Anhang).

Ähnliche Abhängigkeiten sind auch bei Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5 und 3,5 % zu erkennen (s. Abb. 4.66).

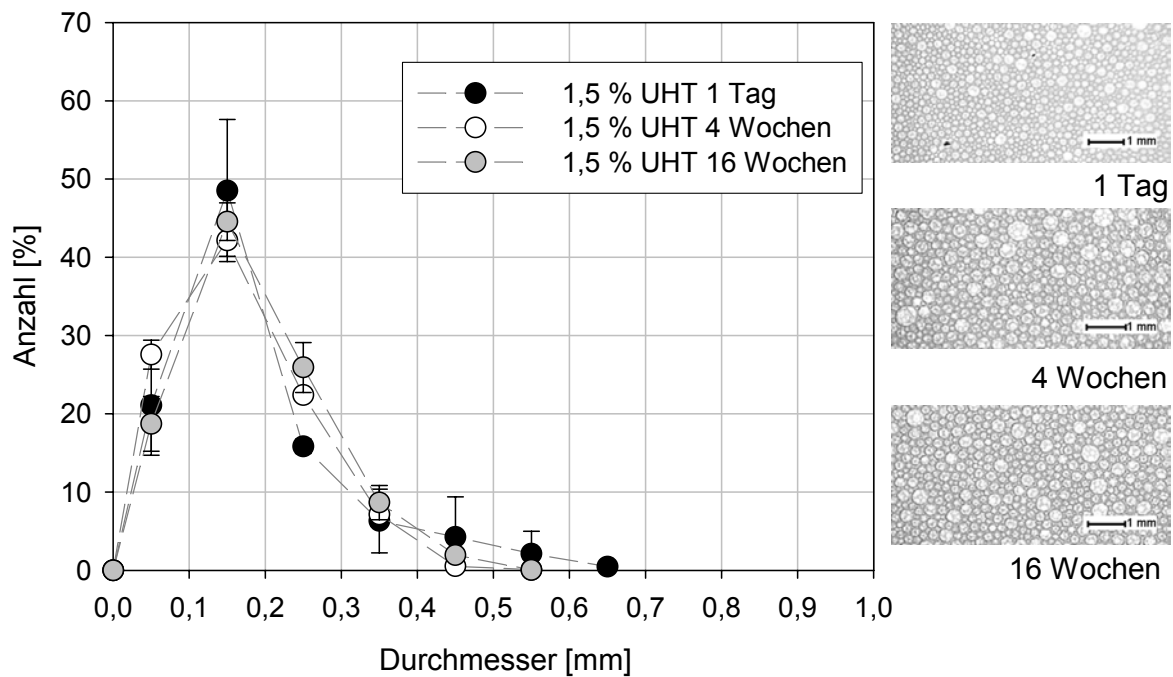


Abb. 4.66: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 %, die 1 Tag, sowie 4 und 16 Wochen gelagert wurde, nach 1 Minute Standzeit

Aus Abbildung 4.66 ist ersichtlich, dass die Verteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 % nach 1 Minute Standzeit einmodal verlaufen und der maximale Anteil der Durchmesser in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm vorhanden ist. Die Spannweiten der Verteilung der Blasendurchmesser dieser Schäume liegen im Bereich zwischen 0,43 bis 0,58 mm (s. Tab. A 16, Anhang). Die Anteile der Blasendurchmesser sind bei kurz gelagerter Milch in der Größenklasse 0,2 bis 0,3 mm, geringer (26 ± 1 %). Dagegen sind in den Klassen größer als 0,4 mm tendenziell höhere Anteile zu erkennen. Schäume aus ultrahoherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) zeigen ebenfalls Unterschiede der Verteilungen der Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer (1 Tag, 4 oder 16 Wochen, s. Abb. 4.67).

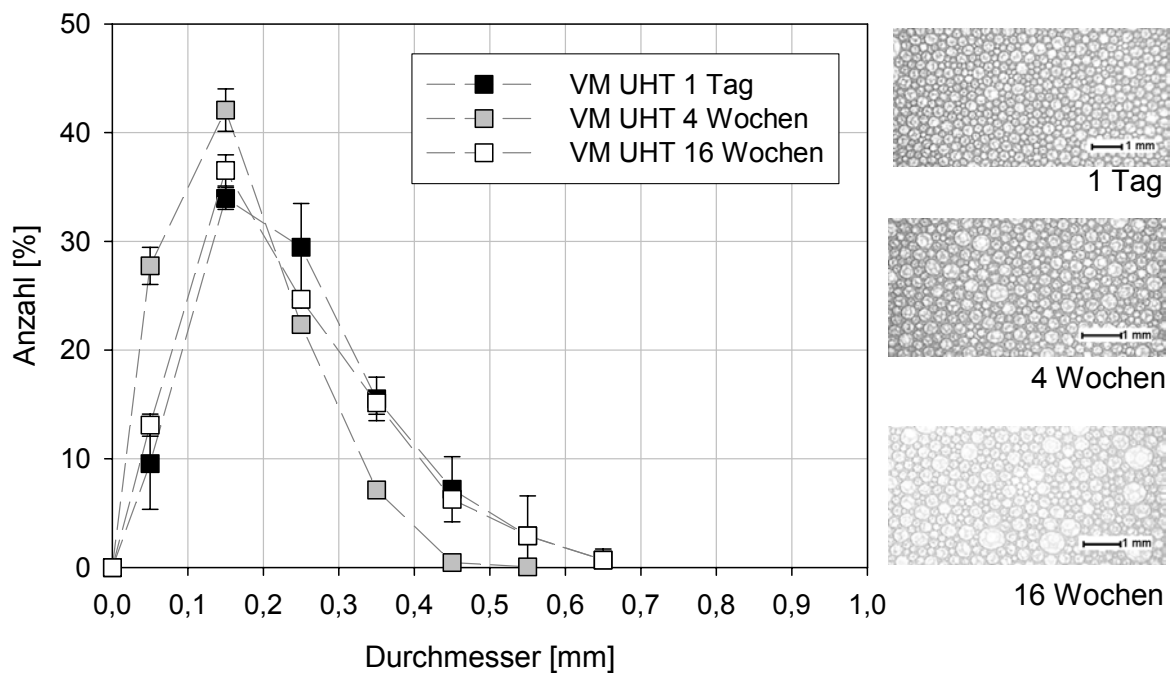


Abb. 4.67: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett), die 1 Tag, 4 und 16 Wochen gelagert wurde, nach 1 Minute Standzeit

Aus Abbildung 4.67 ist zu erkennen, dass die Verteilung der Blasendurchmesser nach 1 Minute Standzeit bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) monomodal verläuft. Auffällig ist bei Schäumen aus 4 Wochen gelagerter Vollmilch der hohe Anteil der Blasen in der Klasse 0,1 bis 0,2 mm (im Mittel 38 %) und die geringeren Anteile in den Klassen größer als 0,3 mm. Der d_{10} -Wert der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus 4 Wochen gelagerter Vollmilch, beträgt 0,16 mm. Dagegen sind bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Vollmilch, die einen Tag bzw. 16 Wochen gelagert wurde, höhere d_{10} -Werte zu beobachten (s. Tab. A 16, Anhang).

Schäume aus ultrahocherhitzter Magermilch waren über die Standzeit von 20 Minuten nicht stabil. Aus Abbildung 4.68 ist zu erkennen, dass die Drainage der Schäume aus ultrahocherhitzter Magermilch (1 Tag Lagerung), nach 1 Minute Standzeit von durchschnittlich 13 auf 100 % nach 10 Minuten Standzeit steigt. Bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch, die 4 Wochen gelagert wurde, ist nach 1 Minute Standzeit ebenfalls eine Drainage von durchschnittlich 13 % zu erkennen. Dagegen ist nach 10 Minuten Standzeit eine Drainage von durchschnittlich 85 % und erst nach 20 Minuten Standzeit eine Drainage von 100 % erreicht. Ultrahocherhitzte Magermilch, die 16 Wochen gelagert wurde, schäumte nicht auf.

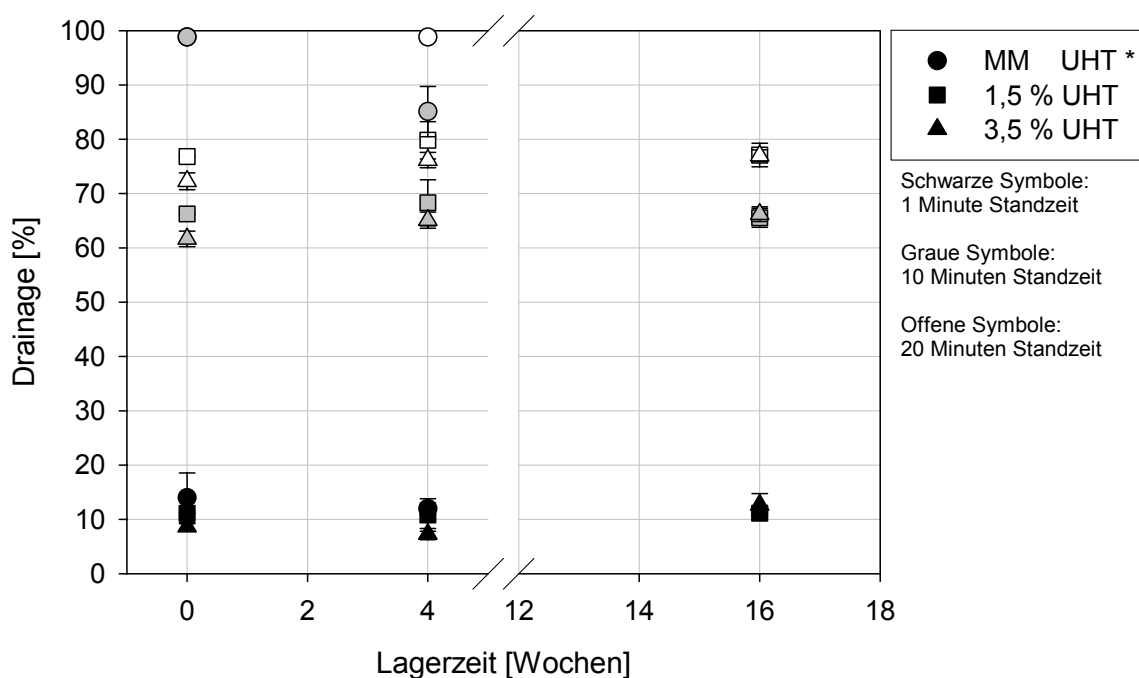


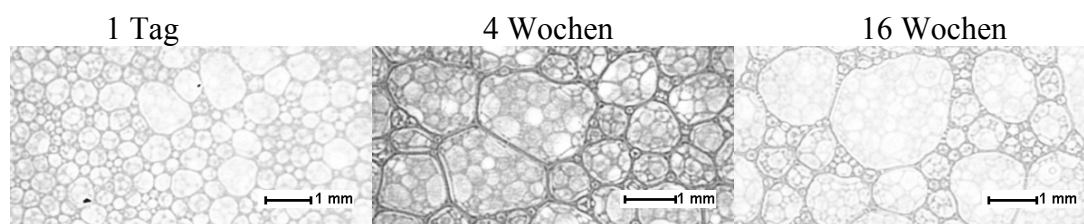
Abb. 4.68: Drainage von Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch und ultrahoherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5 % und 3,5 % in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer nach 1 und 20 Minuten Standzeit

* Ultrahoherhitzte Magermilch, die 16 Wochen gelagert wurde, schäumte nicht auf

Im Gegensatz zu Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch, bei denen unterschiedliche Drainagen in Abhängigkeit von der Lagerungszeit der Milchproben zu erkennen sind, zeigen sich bei Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5 und 3,5 % keine lagerungsbedingten Unterschiede der Drainage. Aus Abbildung 4.68 ist ersichtlich, dass die Drainage von Schäumen aus ultrahoherhitzter fetthaltiger Milch (1,5 und 3,5 % Fett) nach 1 Minute Standzeit durchschnittlich 10 % beträgt und nach 20 Minuten Standzeit auf durchschnittlich 75 bis 78 % ansteigt.

Trotz gleichbleibender Drainage in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer von Schäumen aus ultrahoherhitzten Milchproben mit Fettgehalten von 1,5 und 3,5 % (s. Abb. 4.68) sind unterschiedliche Blasenstrukturen nach 20 Minuten Standzeit zu beobachten (s. Abb. 4.69). Für eine statistische Auswertung waren zu wenig Blasen (mindestens 200 Blasen) vorhanden.

Schäume aus ultrahocherhitzter fettarmer Milch (1,5 % Fett) nach 20 Minuten Standzeit



Schäume aus ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) nach 20 Minuten Standzeit

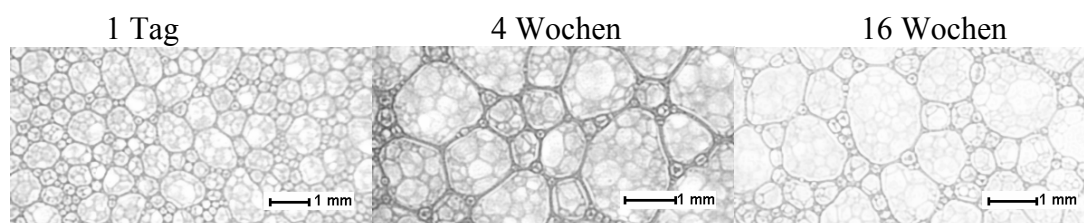


Abb. 4.69: Bildausschnitte der Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 % und 3,5 % Fett, die 1 Tag, 4 und 16 Wochen gelagert wurde, nach 20 Minuten Standzeit

Die digitalen Bildausschnitten in Abbildung 4.69 zeigen die lagerungsbedingten unterschiedlichen Schaumstrukturen. Bei ultrahocherhitzten fetthaltigen Milchproben, die nach einem Tag Lagerung aufgeschäumt wurden, sind nach 20 Minuten Standzeit Blasendurchmesser bis maximal 1 mm vorhanden. Bei längeren Lagerungszeiten (4 bzw. 16 Wochen) sind dagegen zunehmend Blasen mit Durchmessern größer als 1 mm nach 20 Minuten Standzeit zu beobachten. Dieser Anstieg der Blasendurchmesser deutet auf eine höhere Instabilität hin. Zudem sind unterschiedliche Blasenformen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer zu erkennen. Im Vergleich zu Schäumen aus ultrahocherhitzter fetthaltiger Milch, die einen Tag gelagert wurde, sind bei Schäumen aus länger gelagerter fetthaltiger Milch nach einer Standzeit von 20 Minuten die Blasen eckiger (s. Abb. 4.69).

Aus den beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, dass die Lagerungsdauer Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften von ultrahocherhitzter Milch hat. Tendenziell ist eine zunehmende Schaumdichte und eine abnehmende Stabilität zu beobachten. Im besonderen Maße ist eine zunehmende Instabilität bei Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch mit zunehmender Lagerungsdauer zu erkennen. Nach 16 Wochen Lagerung schäumte ultrahocherhitzte Magermilch nicht mehr auf. Tendenziell ist auch bei Schäumen aus fetthaltiger ultrahocherhitzter Milch eine zunehmende Instabilität der Schaumbblasen zu verzeichnen (s. Abb. 4.69). Die Unterschiede der Stabilität von Schäumen aus fetthaltiger Milch sind aber im Vergleich zu Schäumen aus Magermilch deutlich geringer.

Wie im oberen Abschnitt erwähnt, ist bei ultrahoherhitzter Magermilch mit zunehmender Lagerungsdauer ein Anstieg der Partikelgröße im Bereich von ca. $0,4 \mu\text{m}$ zu erkennen. Zudem bewirkt die Lagerung der ultrahoherhitzten Magermilchproben, im Vergleich zu den Ausgangsmagermilchproben, tendenziell eine Absenkung der dynamischen Oberflächenspannung (s. Abb. 4.63). Die Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung der frischen und der gelagerten Milchproben wurden mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie (FPLC) genauer untersucht. In Abbildung 4.70 sind Chromatogramme der Molmassen von Magermilch, die einen Tag gelagert und anschließend eingefroren wurde, sowie von ultrahoherhitzter Magermilch, die 16 Wochen bei 4 bis 6 °C gelagert wurde, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Menge der Aggregate im Größenbereich von $0,7$ bis $2 \times 10^6 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ die Menge der Molmassen während der Lagerzeit von 16 Wochen zunimmt und im Größenbereich von ca. $20 \times 10^3 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ abnimmt. Dies bedeutet, dass bei einer längeren Lagerung von ultrahoherhitzter Magermilch eine Abnahme der Monomere und eine Zunahme der Polymere erfolgt. Die Abnahme der Monomere und die gleichzeitige Zunahme der Polymere bei ultrahoherhitzter Milch, die länger gelagert wurde, korreliert mit den abnehmenden Schaumbildungseigenschaften der ultrahoherhitzten Magermilch.

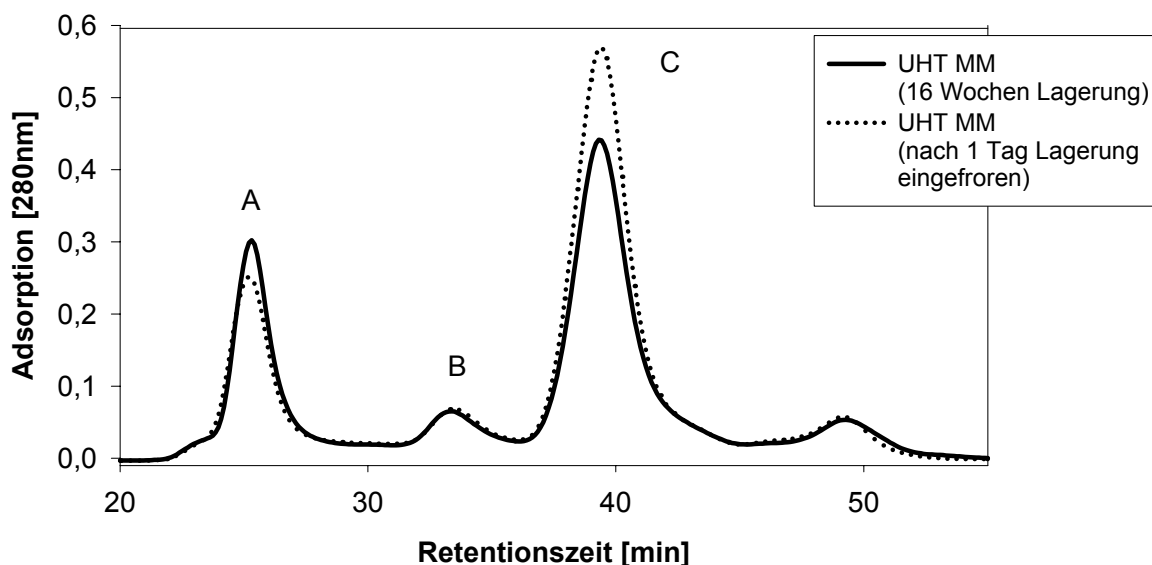


Abb. 4.70: Größenausschlusschromatographie (FPLC) von ultrahoherhitzten Magermilchproben in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer (FPLC am einer Superdex 200 HR 10/30 Säule (Ausschlussgrenze: $1,3 \times 10^6$), Puffer: $0,1 \text{ mol/l}$ Tris; $0,15 \text{ mol/l}$ NaCl; 8 mol/l Harnstoff; pH 8,0; Flussrate: $0,3 \text{ ml/min}$; $\lambda = 280 \text{ nm}$),

Molmassen der Peaks:

A = $0,7 - 2 \times 10^6 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ (Polymere), B = $158-232 \times 10^3 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ (Oligomere),
C = ca. $20 \times 10^3 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ (Monomere)

Die Bildung von Polymeren in Milch mit zunehmender Lagerungsdauer ist auch in der Literatur beschrieben. Andrews [1975] und Zin El-Din et al. [1991] berichten, dass bei ultrahocherhitzter Milch, die bei 4 °C gelagert wurde, pro Monat 0,7 % der Milchproteine zu Aggregaten verknüpft werden. Lauber et al. [2001] stellten in ihren Untersuchungen fest, dass bei einer Lagerung von ultrahocherhitzter Milch bei 37 °C der Anteil von nicht reduzierbaren Caseinoligomeren mit zunehmender Lagerungszeit anstieg. Die quantifizierten Konzentrationen von Lysinoalanin und Histidinoalanin konnten jedoch nicht die Mengen der gebildeten Caseinoligomeren erklären. Aus der ultrahocherhitzten Milch wurde auch Joghurt hergestellt. Hierbei zeigte sich, dass der Anstieg der Caseinoligomere mit zunehmender Lagerungsdauer mit einer Zunahme der Festigkeit von Joghurt korreliert. Die Autoren schlussfolgerten aus ihren Beobachtungen, dass während der Lagerung nicht-enzymatische Quervernetzungsreaktionen auftreten, welche Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften der Milchproteine haben. Bei den vorliegenden Untersuchungen scheint eine zunehmende Aggregation der Proteine in ultrahocherhitzter Magermilch zu reduzierten Schaumbildungseigenschaften zu führen.

4.3.11 Bewertung der Einflussfaktoren auf die Stabilität von Milchsäumen mit Hilfe neuronaler Netzwerkanalysen

Das Aufschäumen von Milch kann durch unterschiedliche chemische (z.B. Protein- und Fettgehalt) und physikalische Parameter (z.B. Viskosität, Grenzflächenspannung) beeinflusst werden. Durch neuronale Netzanalysen (Artificial Neuronal Networks ANN) ist eine Gewichtung der einzelnen Einflussfaktoren möglich, wodurch der laboranalytische Aufwand deutlich reduziert werden kann [Meisel, 2001, Meisel et al., 1997]. Abbildung 4.71 veranschaulicht das Prinzip künstlicher neuronaler Netzwerke. Sie bestehen aus einer Eingabeschicht mit Input-Neuron(en) und einer Ausgabeschicht mit einem oder mehreren Output-Neuronen. Diese Komponenten sind über gewichtete Verbindungen miteinander vernetzt. Zwischen Eingabe- und Ausgabeschicht können weitere Zwischenschichten vorhanden sein. Durch sie können komplexe Input-Output Beziehungen vollzogen werden.

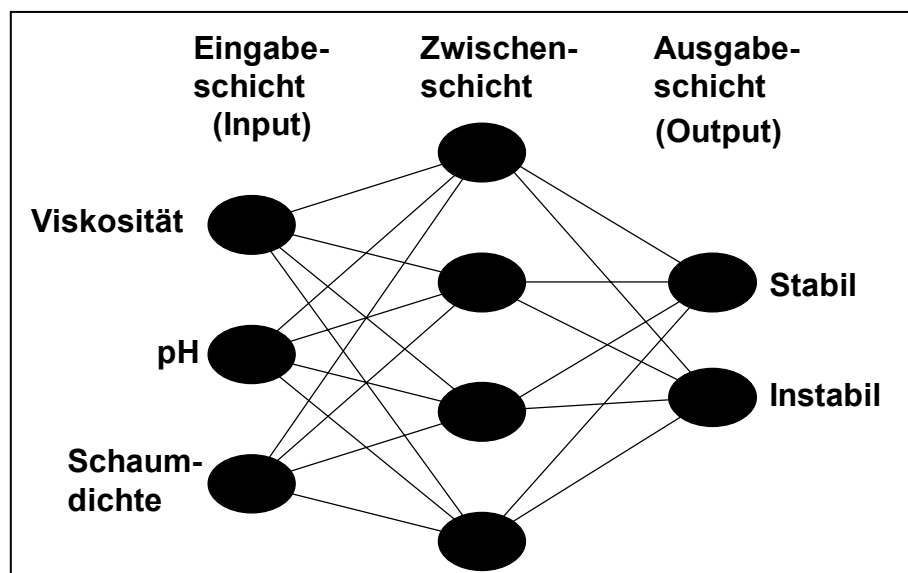


Abb. 4.71: Struktur eines verknüpften neuronalen Netzwerkes aus drei Schichten
● = Schalteinheit (Neuron)

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sollte mit Hilfe des ANN ein mathematischer Zusammenhang zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von Milch und Säumen, deren Schaumstrukturen (digitale Bilder) und Schaumstabilitäten untersucht werden. Als repräsentativer Datensatz wurden die Ergebnisse von 46 Aufschäumversuchen zusammengestellt. Als Eingabewerte (input) wurden digitale Bildausschnitte der Säume (s. Kap. 3.4.4), der Protein- und Fettgehalt, die Viskosität, der d_{43} -Wert [μm], die Oberflächenspannung [mN/m], sowie die Dichte der Milchproben (g/cm^3 bei $50\text{ }^\circ\text{C}$) und der Säume verwendet. Die Klassifizierung erfolgte über binäre Ausgabewerte (output 1 bzw. 0), wo-

bei Schäume mit einer Drainage bis 80 % als stabil (1) und bei einer Drainagerate über 80 % als instabil (0) bewertet wurden. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software EasyNN plus (Vers. 3.0, Copyright © Stephen Wolstenholme, 2002-2003). Die Daten wurden in einen Trainingsdatensatz (n = 36) und einen Validierungsdatensatz (n = 10) unterteilt.

Tab. 4.19: Neuronale Netzanalyse (Artificial Neural Networks (ANN)) zur Bewertung der Einflussfaktoren, die die Stabilität von Milchsäumen bestimmen

Netzwerkstruktur ¹	Input ²	Relative Sensitivität der Inputs ³	Durchschnitt Fehler	Bewertung ⁴ (max. = 10)
3>8~6~4<2	IMG	100.0	0.274976	8
4>7~4~7<2	IMG-dS	69.3-30.7	0.269845	10
4>15~5~7<2	IMG-pH	82.9-17.1	0.335868	10
4>9~4~6<2	IMG-V	90.5-9.5	0.309296	8
4>9~6~7<2	IMG-IT	60.9-39.1	0.213189	8
5>9~7~7<2	IMG-pH-dS	64.1-17.3-18.6	0.261589	10
5>9~9~6<2	IMG-V-dS	66.7-26.0-7.3	0.316770	10
5>8~6~4<2	IMG-IT-dS	57.5-26.9-15.6	0.227133	10
5>6~5~4<2	IMG-P-dS	63.9-30.5-5.6	0.299794	10
5>7~7~4<2	IMG-F-dS	66.9-21.6-11.5	0.178055	7
5>6~6~6<2	IMG-dM-dS	69.6-14.0-16.4	0.223736	9
5>7~6~7<2	IMG-D-dS	63.3-19.9-16.8	0.202635	9
6>13~5~7<2	IMG-V-pH-dS	52.3-11.4-21.9-14.4	0.176600	10
6>10~3~5<2	IMG-IT-pH-dS	50.3-17.5-8.7-23.7	0.383255	10
6>12~3~5<2	IMG-P-pH-dS	41.3-11.2-18.7-28.8	0.264500	10
7>9~9~5<2	IMG-P-V-pH-dS	52.2-10.0-8.2-14.5-15.1	0.318476	10
7>7~7~5<2	IMG-V-IT-pH-dS	38.6-13.0-21.4-9.8-17.2	0.167848	8
7>6~6~5<2	IMG-P-IT-pH-dS	34.3-11.8-19.0-14.9-20.0	0.263969	8
8>9~4~5<2	IMG-P-V-IT-pH-dS	34.3-8.9-11.6-16.4-13.2-15.8	0.079908	8
9>15~5~6<2	IMG-P-V-IT-pH-dM-dS	26.4-13.7-3.5-14.8-9.7-16.9-15.0	0.141728	9
10>10~5~6<2	IMG-P-D-V-IT-pH-dM-dS	20.5-12.3-13.0-4.0-14.2-4.4-16.9-14.7	0.143658	8
11>7~8~6<2	IMG-P-F-D-V-IT-pH-dM-dS	24.5-10.4-10.0-12.9-6.0-10.9-5.1-10.5-9.7	0.142760	8

¹ > Input Schalteinheiten (Bild = 3 Input Schalteinheiten)

~ verdeckte Schichten/Zwischenschichten

< Output Schalteinheiten

² IMG – Bild, P – Protein, F – Fett, D – d_{43} [μm], V – Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$], IT – Oberflächenspannung [mN/m], dM – Dichte von Milch bei 50°C [g/cm^3], dS – Dichte von Schaum [g/cm^3].

Inputs, die nach der Sensitivitätsanalyse (Empfindlichkeitsanalyse) die höchsten Werte erbrachten, sind „fett“ gedruckt. Die Sensitivitätsanalyse ist eine Messung, inwieweit der Output sich verändert, wenn sich der Input verändert.

- ³ Der relative Einfluss des Inputs ist die Summe der absoluten Gewichtungen der Kontakte von der Inputseite zu der ersten verdeckten Zwischenschicht und eine Messung, wieviel jeder Input die nächste Schicht im Netzwerk beeinflusst.
- ⁴ Die Auswertung gibt die Anzahl der richtigen gültigen Beispiele an (maximal 10), die erreicht wurden bei einer limitierten Lernperiode von 15 Minuten (fixierte Beendigung der Periode). Wenn die maximale Menge nicht erreicht wurde, wird die höchst erreichbare Menge angezeigt, vorausgesetzt, dass die Menge ≥ 8 und der durchschnittliche Fehler $\leq 0,5$ bleibt.

In Tabelle 4.19 sind die Ergebnisse der neuronalen Netzanalysen zusammengefasst. Unterschiedliche Kombinationen von Inputs wurden in das „trainierte“ Netzwerk eingegeben und berechnet. Die Bilder der Schaumstrukturen setzen sich aus 3 Schalteinheiten zusammen. In dem Programm werden die Netzwerkstruktur, der relative Einfluss (Sensitivität) der Inputs, der durchschnittliche Fehler, sowie die Bewertung (Score) dargestellt. Es wird deutlich, dass verschiedene Kombinationen der Einflussfaktoren zu unterschiedlichen Bewertungen bzw. zu unterschiedlichen Mengen von richtigen Beispielen führen. Bei 10 von insgesamt 22 Kombinationen ist eine 100 % richtige Zuordnung zu erkennen. Ein besonders hoher Informationsgehalt für die Beurteilung der Schaumstabilität ist in den Bildern der Schaumstrukturen enthalten. Die alleinige Eingabe der Bilder führt 80 % zu einer richtigen Auswertung. In Kombination mit den Parametern Schaumdichte oder pH-Wert wird zu 100 % eine richtige Zuordnung erreicht. Die Kombination von allen verwendeten Parametern führt dagegen nur bei 80 % der Daten zu einer richtigen Zuordnung.

Aus den beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, dass die Analyse der Strukturen von Milchsäumen durch digitale Bildaufnahmen in Kombination mit einem weiteren Einflussfaktor die Beurteilung der Schaumstabilität mit einem neuronalen Netzwerk ermöglichen.

Die Auswertungen der neuronalen Netzwerkanalysen erfolgten in Zusammenarbeit mit Hr. Prof. Dr. H. Meisel (Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL), Institut für Chemie und Technologie der Milch, Standort Kiel).

4.4. Charakterisierung der Mikrostruktur von Milchsäumen

4.4.1 Proteingehalt und Proteinzusammensetzung von Milchsäumen

Proteine gehören zu den grenzflächenaktiven Substanzen. Die Grenzfläche Luft/Serum in Milchsäumen kann prinzipiell durch unterschiedliche Anteile von Casein- oder Molkenproteinfraktionen stabilisiert werden. Um hierüber Informationen zu erlangen, wurden die Proteingehalte und die Proteinzusammensetzung von Milchproben, sowie den daraus hergestellten Milchsäumen, untersucht.

In Tabelle 4.20 sind die Proteingehalte von Säumen aus Magermilch, die mit unterschiedlichen Erhitzungsverfahren behandelt wurde, nach 1 und 20 Minuten Standzeit dargestellt. Der Proteingehalt der Milchproben wurde mit Hilfe der Eiweißbestimmung nach Kjeldahl (VDLUFA Methodenbuch, Wiederholgrenze $\pm 0,005\%$) bestimmt.

Tab. 4.20: Proteingehalte [%] von Säumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch (**3,41 % Protein**) nach 1 und 20 Minuten Standzeit

Probe, Erhitzungsverfahren	Proteingehalt [%] Säume nach 1 Minute Standzeit	Proteingehalt [%] Säume nach 20 Minuten Standzeit
MM unerhitzt	3,70	3,75
MM PAST	3,83	3,95
MM HE (90 °C)	3,86	3,90
MM HE (120 °C)	3,60	3,56
MM UHT	3,64	*

*Säume aus ultrahocherhitzter Magermilch waren über eine Standzeit von 20 Minuten nicht ausreichend stabil

Aus Tabelle 4.20 wird deutlich, dass im Vergleich zu den Ausgangsmilchproben ein geringfügiger Anstieg des Proteingehaltes in Säumen nach 1 und 20 Minuten Standzeit erfolgt. Säume aus unterschiedlich erhitzten Magermilchproben zeigen nach 1 Minute Standzeit einen Anstieg des Proteingehaltes um 0,2 bis 0,45 % der sich bei längerer Standzeit nicht mehr wesentlich ändert. Tendenziell erfolgt bei Säumen, die aus pasteurisierter oder hocherhitzter (90 °C) Magermilch hergestellt wurden, im Vergleich zu Säumen aus hocherhitzter (120 °C) und ultrahocherhitzter Magermilch, eine geringfügig höhere Proteianreicherung im Schaum (s. Tab. 4.20).

Eine geringe Proteianreicherung im Schaum im Vergleich zu den Ausgangsmilchproben war auch bei weiteren Aufschäumversuchen zu beobachten. In Tabelle 4.21 und 4.22 sind Proteingehalte im Schaum in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur und dem Proteingehalt dargestellt.

Tab. 4.21: Proteingehalte [%] von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch und daraus hergestellte Schäume nach 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur

Milchprobe, Aufschäumtemperatur	Proteingehalt [%] Milchprobe	Proteingehalt [%] Schäume nach 20 Minuten Standzeit
MM 10 °C	3,56	3,92
MM 20 °C	3,56	3,96
MM 30 °C	3,56	3,76
MM 40 °C	3,56	3,82
MM 50 °C	3,56	3,86
MM 60 °C	3,56	3,99
VM 40 °C	3,49	3,96
VM 50 °C	3,49	3,96

Tab. 4.22: Proteingehalte [%] von Mischungen aus Retentat und Permeat ultrafiltrierter Magermilch (pasteurisiert) und daraus hergestellten Schäumen nach 20 Minuten Standzeit

Proteingehalt [%] Ausgangsmilchprobe	Proteingehalt [%] Schäume nach 20 Minuten Standzeit
0,50	0,61
1,00	1,17
1,50	1,56
2,00	2,01
2,50	2,49
3,00	3,09
3,50	3,70
4,00	4,05
4,50	4,80
5,00	5,28
5,50	5,86
6,00	6,33

Aus Tabelle 4.21 wird deutlich, dass der Proteingehalt in Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch (Aufschäumtemperaturen 10 bis 60 °C) nach 20 Minuten Standzeit im Vergleich zur Ausgangsmilch um 0,2 bis 0,5 % höher ist. Auch bei Schäumen aus Mischungen von Retentat und Permeat aus der Ultrafiltration von Magermilch (Variation 0,5 bis 6,0 % Protein) ist der Proteingehalt in den hergestellten Schäumen um 0,1 bis 0,4 % höher.

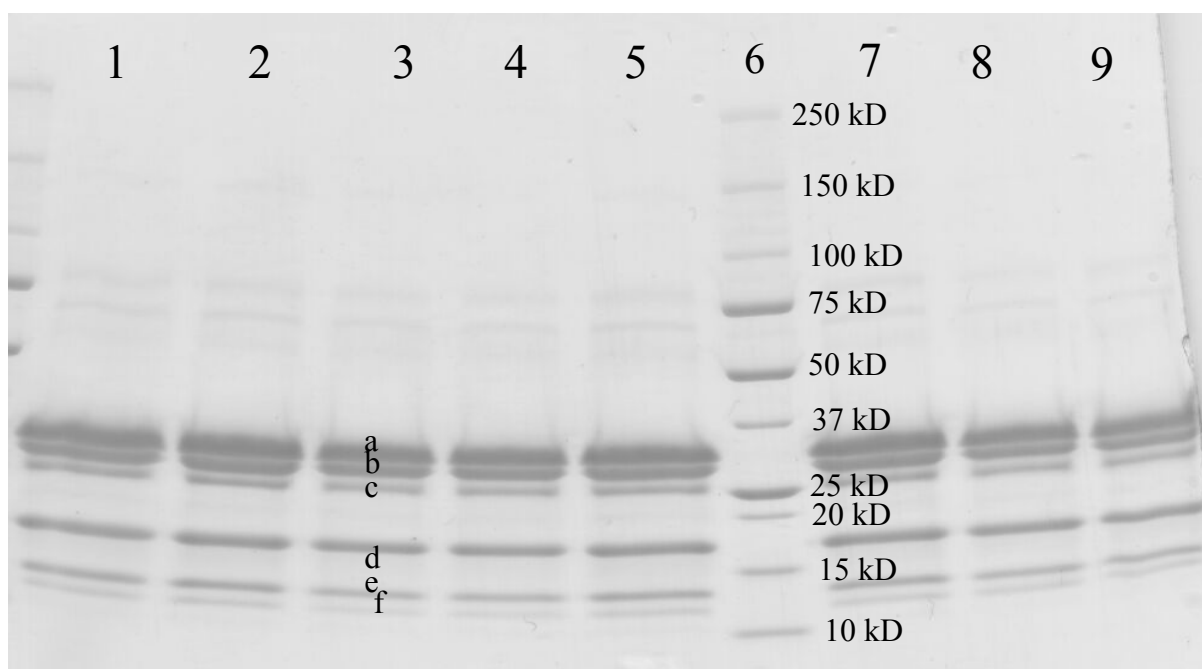


Abb. 4.72: Elektropherogramme von unerhitzter Magermilch sowie Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch

Probe 1 + 2: unerhitzte Magermilch

Proben 3 + 4: Schaum aus unerhitzter Magermilch nach 1 Minute Standzeit

Probe 6: Standard (Bio-RAD) Molekularmassen 10 bis 250 kD

Probe 5 + 7: Schaum aus pasteurisierter Magermilch nach 1 Minute Standzeit

Probe 8 + 9: Schaum aus pasteurisierter Magermilch nach 20 Minuten Standzeit

a – f: s. Tabelle 4.23

Tab. 4.23: Proteinzusammensetzung unerhitzter Magermilch, sowie von Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch nach densitometrischer Auswertung

Probe	1	3	5	8
Proteinfraction	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]
α_S -Casein (a)	42	41	45	41
β -Casein (b)	20	22	17	19
κ -Casein (c)	10	11	11	12
β -Lactoglobulin (d)	17	17	16	17
α -Lactalbumin (e)	7	8	8	8
γ_3 -Casein (f)	3	2	2	3
Casein	75	76	76	75
MP	25	24	24	25

Probe 1, 3, 5 und 8: s. Abb. 4.72

In weiteren Untersuchungen wurde die Proteinzusammensetzung von Milchproben und den daraus hergestellten Schäumen elektrophoretisch analysiert. Mit Hilfe der Natrium-Dodecylsulfat-Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-Page) wurden die Proteine im elektrischen Feld aufgrund ihrer Ladung und Größe aufgetrennt (s. Kap. 3.5.1).

Abbildung 4.72 zeigt die Elektropherogramme unerhitzter Magermilch und daraus hergestellter Schäume nach 1 Minute Standzeit, sowie von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit. Mit Hilfe der Software TotalLab 2.1 wurden durch Messung der Bandenbreite sowie deren Intensität densitometrische Auswertungen durchgeführt und die Anteile der Proteinfractionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.23 dargestellt. Aus Abbildung 4.72 und Tabelle 4.23 wird deutlich, dass keine eindeutigen Unterschiede in der Proteinzusammensetzung von unerhitzter Milch (Probe 1) und dem daraus hergestellten Schaum (Probe 3) bestehen. Ebenso sind keine Unterschiede in Abhängigkeit der Standzeit (Probe 5 und 8) nach 1 und 20 Minuten Standzeit zu erkennen. Der durchschnittliche Anteil der Caseinfractionen (α_S -, β -, κ - sowie γ_3 -Casein) beträgt 76 % und der der Molkenproteinfractionen (β -Lactoglobulin und α -Lactalbumin) 24 %. Auch in weiteren Untersuchungen wurde keine eindeutige Veränderung der Proteinzusammensetzung in Schäumen im Vergleich zur Ausgangsmilch beobachtet. Tabelle 4.24 zeigt die Proteinzusammensetzung von pasteurisierter Magermilch und den daraus hergestellten Schäumen bei unterschiedlichen Aufschäumtemperaturen. Es ist zu erkennen, dass keine eindeutige Veränderung des Casein-Molkenprotein-Verhältnisses in Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur erfolgt. In weiteren Versuchen wurden diese Ergebnisse bestätigt (s. Tab. A 17 bis A 19, Anhang).

Tab. 4.24: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch bei unterschiedlichen Aufschäumtemperaturen nach 20 Minuten Standzeit

Probe	13	14	15	16	17
Proteinfraction	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil	Anteil
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
α_S -Casein (a)	38	38	38	42	41
β -Casein (b)	29	26	27	27	28
κ -Casein (c)	10	11	10	10	9
β -Lactoglobulin (d)	16	16	17	15	16
α -Lactalbumin (e)	6	6	4	5	5
γ_3 -Casein (f)	1	3	3	1	1
Casein	78	78	78	80	79
MP	22	22	22	20	21

Probe 13: Magermilch pasteurisiert

Probe 14: Schaum aus pasteurisierter Magermilch bei 4 °C

Probe 15: Schaum aus pasteurisierter Magermilch bei 10 °C

Probe 16: Schaum aus pasteurisierter Magermilch bei 20 °C

Probe 17: Schaum aus pasteurisierter Magermilch bei 30 °C

Insgesamt scheint in Schäumen aus Milch eine sehr geringe Anreicherung von Protein zu erfolgen, die sich allerdings nicht eindeutig in einer veränderten Zusammensetzung der einzelnen Proteinfractionen nachweisen lässt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Sharp et al. [1936] überein. Die Autoren stellten fest, dass die Proteinkonzentration von Schäumen aus Magermilch 0,1 bis 0,7 % höher ist als die in der Ausgangsmilch. Nach mehrmaligen Aufschäumen der gleichen Milch waren keine Unterschiede in der Proteinzusammensetzung in den Schäumen zu erkennen. Die Autoren schlussfolgerten, dass keine bevorzugte Anreicherung von Proteinfractionen in den Schäumen erfolgt. Brooker [1986] stellte dagegen eine Anreicherung von β -Casein im Grenzflächenmaterial von Schäumen aus Milchplasma fest. Ähnliche Ergebnisse sind auch von Zhang et al. [2004] beschrieben. Schäume aus Magermilchpulver zeigten eine Anreicherung der Proteine, bevorzugt von β -Casein. Die Autoren gaben allerdings zu Bedenken, dass bei ihren Versuchen die Konzentration des Magermilchpulvers in Lösung nur ca. 1/6 (0,5 %) von dem in „normaler“ Magermilch betrug. Die hierdurch bedingte geringe Konzentration von Ca-Ionen im Serum und die dadurch veränderten Ladungsverhältnisse könnten die Diffusion von β -Casein aus der Micelle heraus ermöglichen. Die Autoren schlussfolgerten, dass die beobachtete bevorzugte Adsorption von β -Casein an der Grenzfläche durch das Vorhandensein von nicht-micellarem β -Casein begründet ist. Bei einer Zugabe von Calciumdichlorid, welches die Diffusion von β -Casein aus der Caseinmicelle verhindert, war keine bevorzugte Anreicherung von β -Casein in den Schäumen vorhanden und keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Anreicherungsraten einzelner Proteinfractionen zu erkennen.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass β -Casein hauptsächlich in den Micellen lokalisiert ist. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse sind somit mit den Untersuchungsergebnissen von Zhang et al. [2004], die anhand von Magermilchpulver mit einer Zugabe von Calciumdichlorid durchgeführt wurden, vergleichbar.

4.4.2 Partikelgrößen der innerlamellaren Flüssigkeit von Milchsäumen

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Partikelgröße der innerlamellaren Flüssigkeit von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch nach unterschiedlichen Standzeiten im Vergleich zur Ausgangsmilch bestimmt. Dies erfolgte mit Hilfe eines Partikelmessgerätes (Coulter LS 230) sowie durch mikroskopische Untersuchungen. Die Schäume wurden nach unterschiedlichen Standzeiten in ein Glasgefäß umgefüllt und gerührt. Mit einer dünnen Pipette wurde innerlamellare Flüssigkeit aus dem „verflüssigten“ Schaum gezogen.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Partikelverteilungen der innerlamellaren Flüssigkeit von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch im Vergleich zur Ausgangsmilch nicht abweicht (ohne Darstellung).

Dagegen war bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch eine Veränderung der Partikelverteilung in Abhängigkeit von der Standzeit zu beobachten. In Abbildung 4.73 sind die Partikelverteilungen von pasteurisierter Vollmilch und der innerlamellaren Flüssigkeit der daraus hergestellten Schäume nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit dargestellt.

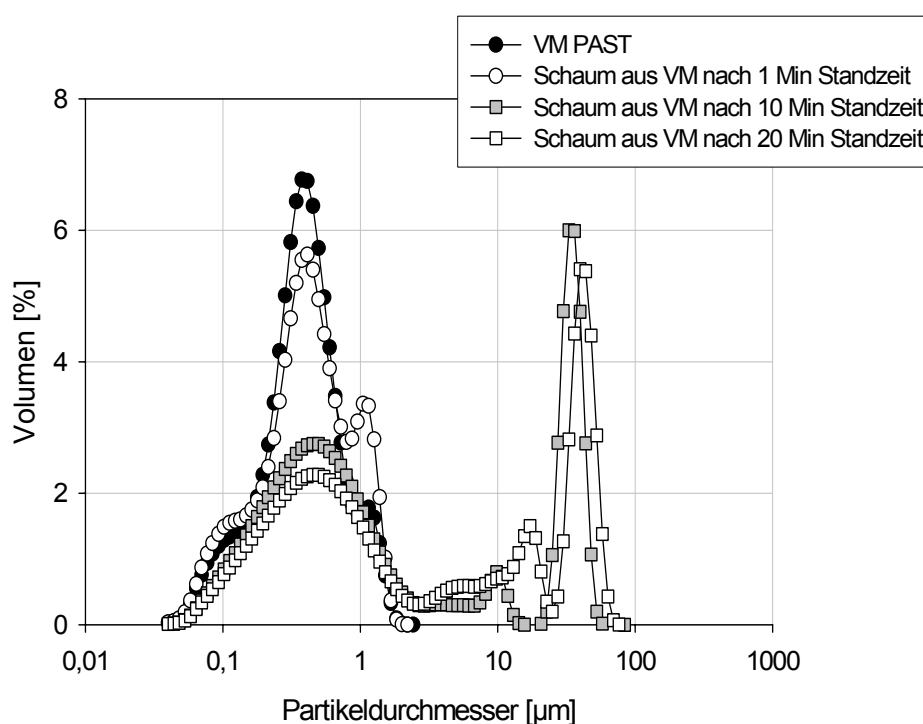


Abb. 4.73: Partikelgrößenverteilung von pasteurisierter Vollmilch und der innerlamellaren Flüssigkeit von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit

Aus Abbildung 4.73 ist zu erkennen, dass pasteurisierte Vollmilch eine gleichmäßige Verteilung der Partikeldurchmesser im Bereich zwischen 0,04 bis 2 µm zeigt. Im Vergleich hierzu sind in der innerlamellaren Flüssigkeit von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit der Standzeit bi- bzw. trimodale Verteilungen und deutlich größere Partikel zu

erkennen. Das erste Maximum der Verteilung ist bei 0,5 μm zu erkennen. Die Anteile der Partikeldurchmesser der innerlamellaren Flüssigkeit sind im Vergleich zur Ausgangsmilch geringer. Das zweite Maximum der Partikelverteilung der innerlamellaren Flüssigkeit nach 10 Minuten Standzeit ist im Größenbereich von 10 μm , und nach 20 Minuten Standzeit bei 20 μm zu erkennen. Besonders auffällig ist das dritte Maximum dieser beiden Verteilungen. 5,5 bis 6,0 % der Partikeldurchmesser liegen im Größenbereich zwischen 40 bis 80 μm . Des Weiteren wurde die Partikelverteilung der Drainage (ablaufende Flüssigkeit) von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit untersucht. Hierbei zeigten sich im Vergleich zu den Ausgangsmilchproben keine Unterschiede bei der Partikelverteilung (ohne Darstellung).

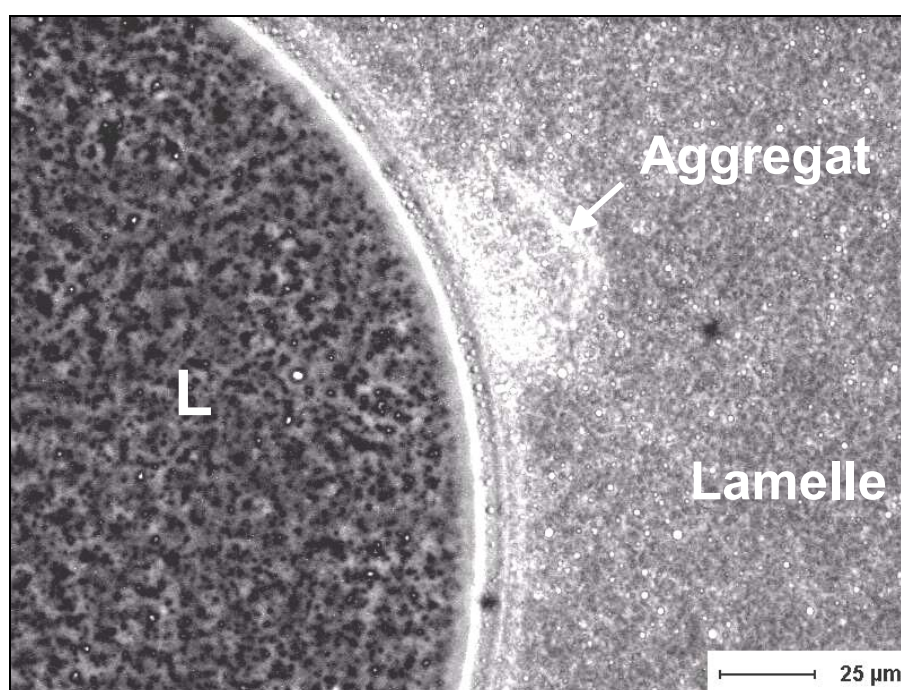


Abb. 4.74: Lichtmikroskopische Aufnahme (400x) einer Luftblase (L) und angrenzender Lamelle in einem Schaum aus Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit

Zur detaillierten Betrachtung der oben beschriebenen Untersuchungsergebnisse wurden Schäume aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch mikroskopisch untersucht. Hierzu wurde eine Spatelspitze Schaum auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckgläschen abgedeckt. In Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch waren in der innerlamellaren Flüssigkeit runde und eiförmige Aggregate mit Durchmessern zwischen 40 bis 80 μm zu erkennen. Die Aggregate waren sowohl in der Nähe der Luftblase (s. Abb. 4.74) als auch innerhalb der Lamelle lokalisiert (s. Abb. 4.75). Teilweise war eine Zusammenlagerung der Aggregate zu größeren Einheiten (Durchmesser $> 100 \mu\text{m}$) zu beobachten (s. Abb. 4.75).

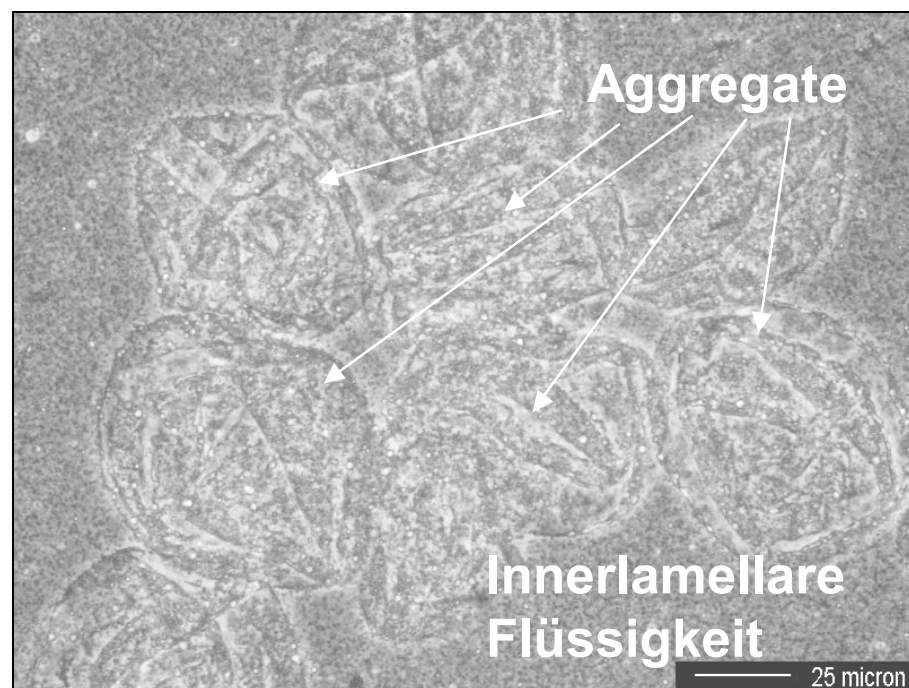
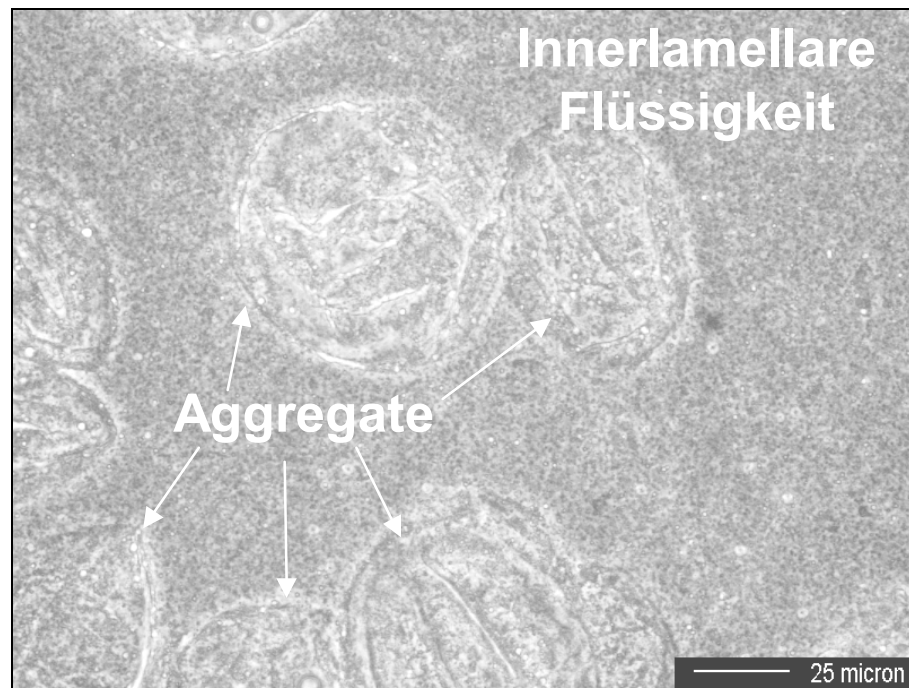


Abb. 4.75: Lichtmikroskopische Aufnahmen (400x) von Aggregaten in der innerlamellaren Flüssigkeit eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit

Um zu erkennen, ob in den Aggregaten Fettkugeln enthalten sind, wurde Vollmilch wie üblich bei 200/50 bar und zum Vergleich bei 50 bar homogenisiert, aufgeschäumt mit einer Nilrotlösung angefärbt und fluoreszenzmikroskopisch untersucht. Im Fluoreszenzmikroskop leuchten angefärbte Fette hellgelb (s. Kap. 3.5.4).

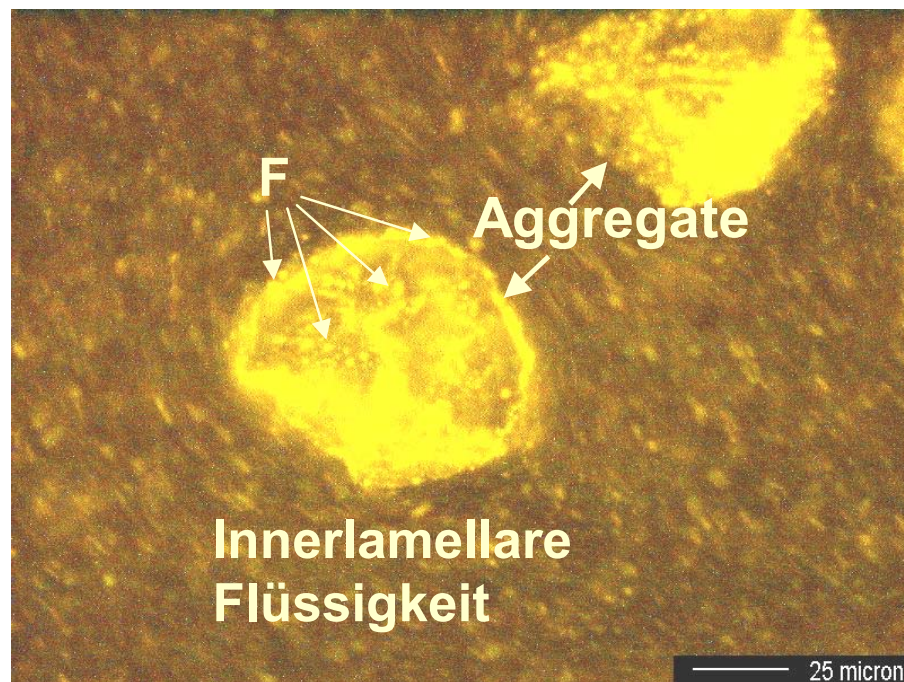


Abb. 4.76: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (400x) von Aggregaten in der innerlamellaren Flüssigkeit eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch (200/50 bar homogenisiert) nach 20 Minuten Standzeit (Fett: Hellgelbe Farbe)

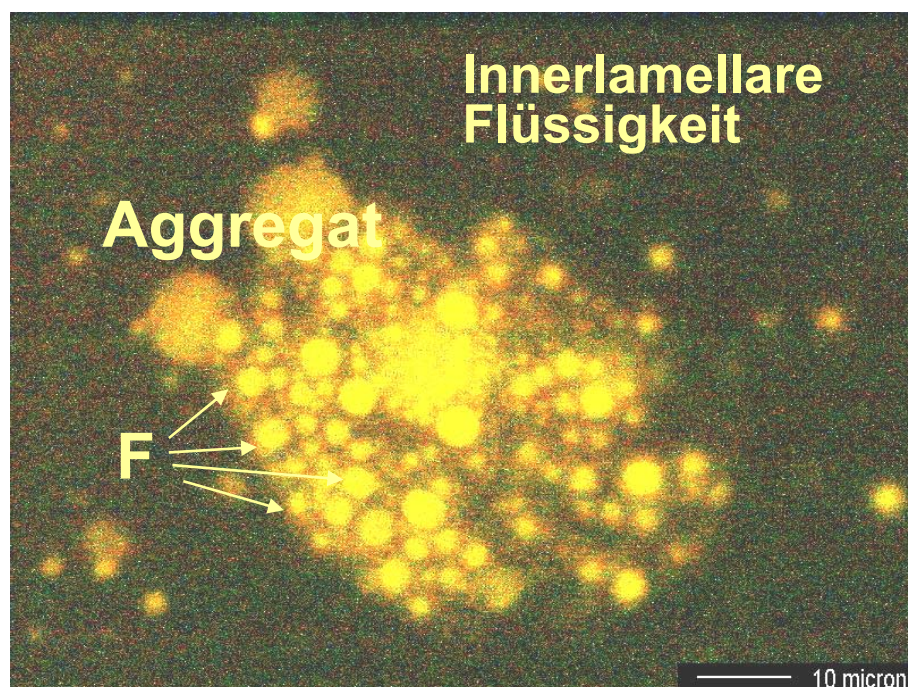


Abb. 4.77: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (1000x) von einem Aggregat in der innerlamellaren Flüssigkeit eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch (50 bar homogenisiert) nach 20 Minuten Standzeit (Fett: Hellgelbe Farbe)

Wie aus Abbildung 4.76 und 4.77 zu erkennen ist, sind in den Aggregaten der innerlamellaren Flüssigkeit aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit zahlreiche Fettkugeln enthalten. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 4.77. Die Homogenisierung von Vollmilch bei einem Druck von 50 bar führte zu einem d_{43} -Wert der Fettkugeln von $1,50 \mu\text{m}$ (s. Kapitel 4.3.8). Diese Partikelgrößen sind bei der hier verwendeten Vergrößerung (1000x) gut erkennbar. Da Teile der Aggregate weniger angefärbt sind, setzen sich die Aggregate höchstwahrscheinlich aus Fett und Protein zusammen.

Aus den beschriebenen Ergebnissen wird deutlich, dass sich bei Schäumen aus Vollmilch in Abhängigkeit von der Standzeit Aggregate bilden. Bei Schäumen aus Magermilch waren dagegen keine erkennbaren Veränderungen der Partikelgrößen in Abhängigkeit von der Standzeit zu beobachten. Mit den bisherigen Untersuchungen kann nicht geklärt werden, aus welchem Grund sich Aggregate in Schäumen aus Vollmilch bilden. Möglicherweise entstehen sie durch eine Zusammenlagerung des Grenzflächenmaterials beim Koaleszieren der Luftblase und dem gleichzeitigen Wasserentzug durch Drainage. Somit könnte eine Analyse der Aggregate möglicherweise nähere Informationen über die Zusammensetzung der Grenzfläche Luft/Wasser in Milchsäumen geben. In den folgenden Kapiteln werden die Strukturen der Grenzfläche Luft/Serum in Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Untersuchungen detaillierter untersucht.

4.4.3 Mikrostruktur von Schäumen aus Magermilch

Die Analyse der Mikrostruktur von Lebensmittelemlusionen und -schäumen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie hat dazu beigetragen, Wechselwirkungen zwischen bestimmten Einzelkomponenten und den daraus resultierende Strukturen sichtbar zu machen und damit bestimmte Gesetzmäßigkeiten der Emulsions- und Schaumbildung bzw. -stabilität realistisch zu beschreiben [Buchheim, 1991]. Aguilera & Stanley [1999] geben einen Überblick der Mikrostrukturen von Milchinhaltsstoffen, ihrer strukturbildenden Eigenschaften und ihrer Wechselbeziehungen während der Herstellung von Lebensmitteln. Nur wenige elektronenmikroskopische Untersuchungen von Schäumen aus Magermilch sind bisher in der Literatur beschrieben [Brooker, 1985, Wilson, 1989].

Die Präparation der Schäume muss so vorgenommen werden, dass Luftblasen beim Einfrierprozess erhalten bleiben und es zu keinen Entmischungen kommen kann. Zu geringe Einfriergeschwindigkeiten können zu Veränderungen der Mikrostruktur durch Eiskristallwachstum führen. In Vorversuchen wurden unterschiedliche Techniken angewandt, um Schäume für die Elektronenmikroskopie zu präparieren. Diese Versuche erfolgten in Anlehnung an die am Institut für Chemie und Technologie angewandte Präparation von geschlagener Sahne oder Eiskrem für die Elektronenmikroskopie. Es wurde eine kleine Spatelspitze Schaum in Glycerin eingelegt und auf ein Goldplättchen aufgebracht. Die Vorbehandlung mit Glycerin vermeidet Entmischungsvorgänge während des Einfrierens. Anschließend wurden die Trägerplättchen mit dem Schaum in flüssigem Freon (Kältemittel) kurz eingetaucht und danach sofort in flüssigem Stickstoff eingefroren. Unter Vakuum wurden die gefrorenen Proben mit einem Messer geschnitten und mit Platin und Kohlenstoff bedampft. Bei diesen Präparaten waren im Elektronenmikroskop ausschließlich Eiskristalle und keine Schaumstrukturen zu erkennen. Die Präparationstechnik von relativ stabilen Schäumen wie z.B. geschlagene Sahne und Eiskrem war somit für Milchschaume, die mechanisch kaum belastbar sind, nicht geeignet. In einem weiteren Versuch wurde Milch mit Glycerin vermischt und anschließend aufgeschäumt. Die Zugabe von Glycerin führte zu veränderten Schaumbildungseigenschaften der Milch, so dass auch diese Präparationstechnik für elektronenmikroskopische Untersuchungen nicht geeignet war. In den folgenden Untersuchungen wurden daher spezielle „Präparat-Sandwiches“ hergestellt, die im flüssigen Propanstrahl eingefroren und anschließend unter Vakuum mit Platin und Kohlenstoff bedampft wurden. Bei dieser Methode waren Schaumstrukturen im Elektronenmikroskop zu erkennen. Die detaillierte Beschreibung dieser Präparationstechnik ist in Kapitel 3.5.5 zusammengefasst.

Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Schäumen muss insbesondere die unterschiedliche Größe der Luftblasen im Verhältnis zu Milchbestandteilen wie Caseinmicellen oder Fettkugeln beachtet werden. Caseinmicellen variieren im Durchmesser zwischen 0,02 und 0,5 μm . Eine 35.000fache Vergrößerung bedeutet, dass der Durchmesser der Caseinmicellen 0,7 bis 14 mm beträgt. Dagegen liegen die durchschnittlichen Blasendurchmesser von

Milchsäumen im Größenbereich zwischen 0,01 und 1 mm. Bei einer 35000fachen Vergrößerung würde dies Durchmesser der Luftblasen von 350 mm (= 35 cm) bis 35.000 mm (= 35 m) bedeuten. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen mussten daher sehr kleine Blasen untersucht werden.

Zur Analyse der Mikrostruktur von Schäumen aus Magermilch wurde unerhitzte, sowie pasteurisierte Magermilch aufgeschäumt und anschließend für die Elektronenmikroskopie präpariert (s. Kap. 3.6.5). Das Volumen von Schäumen aus unerhitzter Magermilch nahm relativ schnell ab, so dass eine Präparation nur direkt nach dem Aufschäumen möglich war (= frischer Schaum aus unerhitzter Magermilch). Schäume aus pasteurisierter Magermilch wurden sowohl direkt nach dem Aufschäumen als auch nach einer Standzeit von 20 Minuten präpariert.

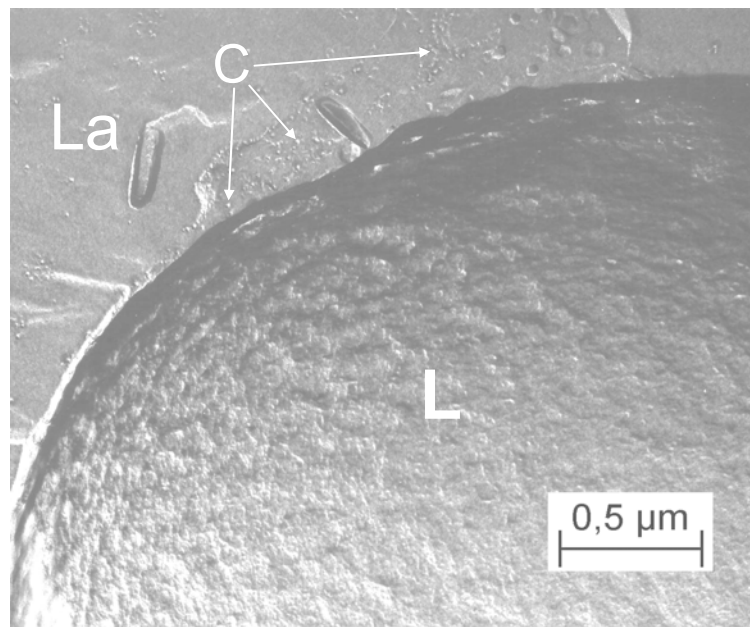


Abb. 4.78: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus unerhitzter Magermilch
Präparation direkt nach dem Aufschäumen (C = Casein, L = Luftblase, La = Lamelle)

Abbildung 4.78 zeigt den Ausschnitt einer Luftblase und der angrenzenden Lamelle eines Schaums aus unerhitzter Magermilch. In unerhitzter Magermilch weisen Molkenproteine eine Größe von 3 bis 6 nm auf. Sie sind bei der hier verwendeten Vergrößerung nicht zu erkennen. Bei den sichtbaren Strukturen kann es sich daher ausschließlich um Caseine handeln. Caseine sind sowohl auf der Oberfläche der Luftblase (raue Struktur), als auch in der Nähe der Grenzfläche Luft/Serum zu beobachten. Im Gegensatz zu frischen Schäumen aus unerhitzter Magermilch zeigt sich bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch eine „körnige“ Struktur auf der Luftblasenoberfläche (s. Abb. 4.79 und 4.80). Zudem scheint sich mehr Protein an der Grenzfläche Luft/Serum zu befinden. In der vorliegenden Vergrößerung kann es sich bei den erkennbaren Proteinstrukturen sowohl um denaturiertes Molkenprotein als auch um Caseine handeln. Die Pasteurisierung bewirkt allerdings eine relativ geringe Denaturierung.

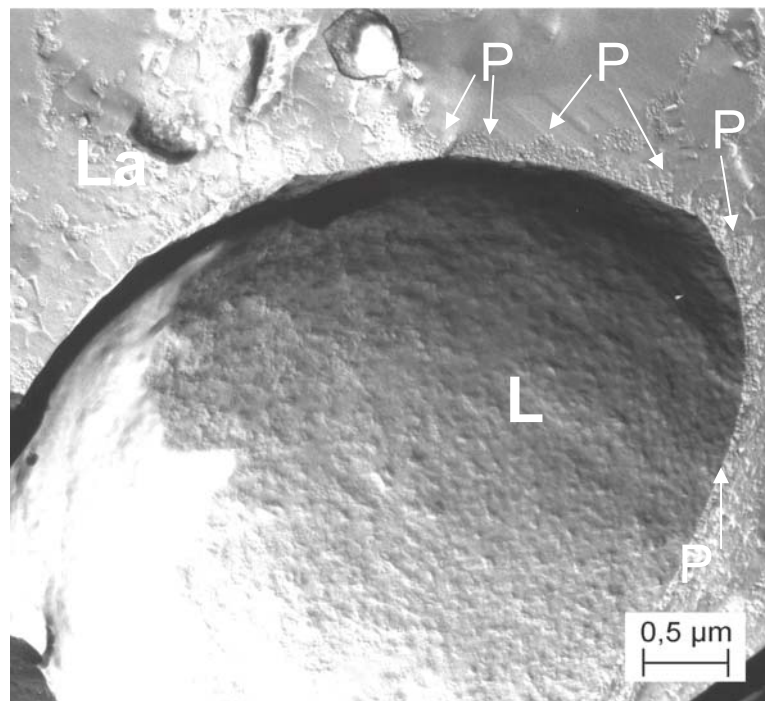


Abb. 4.79: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Magermilch
 Präparation direkt nach dem Aufschäumen
 (L= Luftblase, La = Lamelle, P = Protein (Casein oder denaturiertes Molkenprotein))

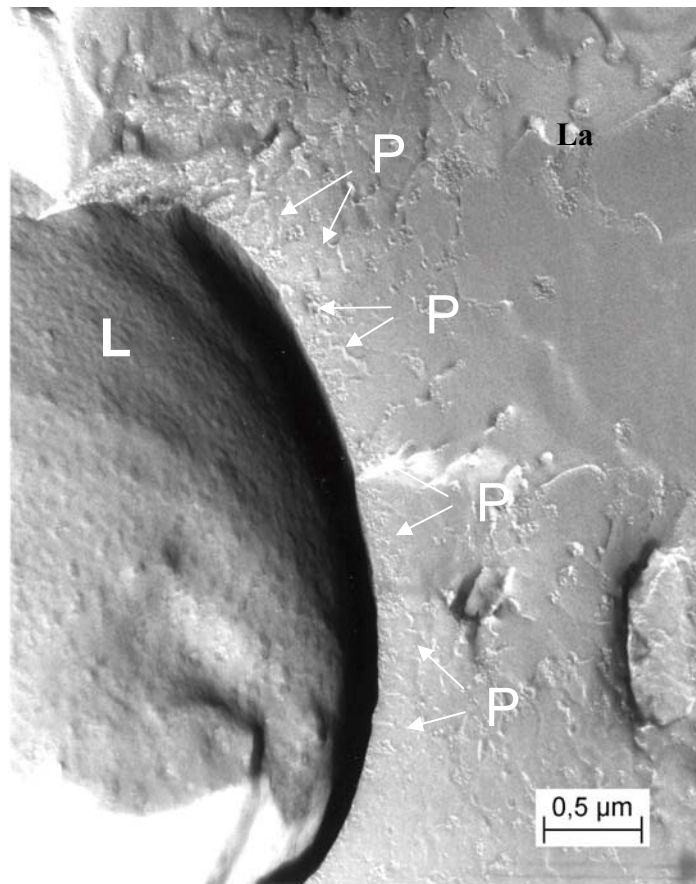


Abb. 4.80: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Magermilch
 Präparation direkt nach dem Aufschäumen
 (L = Luftblase, La = Lamelle, P = Protein (Casein oder denaturiertes Molkenprotein))

Schäume aus pasteurisierter Magermilch, die nach 20 Minuten Standzeit präpariert wurden, zeigen im Gegensatz zu den Schäumen aus Magermilch, die direkt nach dem Aufschäumen präpariert wurden, eine glatte Struktur der Luftblasenoberfläche (s. Abb. 4.81). Es sind keine erkennbaren Proteinstrukturen (Caseinmicellen, Caseinsubmicellen, denaturiertes Molkenprotein) direkt an der Grenzfläche der Luftblase zu beobachten.

Brooker [1985] zeigte mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen, dass der Grenzflächenfilm Luft/Wasser bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch (Präparation 30 min, 1 h und 2 h nach dem Aufschäumen) aus einer einheitlichen 5 nm dicken Schicht besteht, an welche die Caseinmicellen anhaften. Caseinmicellen wurden nicht als integraler Bestandteil der Grenzfläche angesehen. Durch die Analyse des Materials aus kollabierten Blasen („bubble ghosts“) wurde zudem deutlich, dass die Assoziation der Caseinmicellen mit der Grenzschicht reversibel ist. Mit zunehmender Standzeit nahm die Anzahl der Caseinmicellen in den „bubble ghosts“ ab. Der Autor schlussfolgerte aus seinen Beobachtungen, dass die Grenzfläche in Schäumen aus Magermilch ausschließlich aus globulärem Molkenprotein oder in Kombination mit löslichem (nicht-micellar) Casein besteht. Auch bei den hier dargestellten Untersuchungen von Schäumen aus Magermilch waren nach längeren Standzeiten (20 Minuten) keine Caseinmicellen direkt an der Grenzfläche Luft/Wasser zu erkennen. Ebenso wie von Brooker [1985] dargestellt, kann aus den hier beschriebenen Beobachtungen abgeleitet werden, dass die Grenzfläche zwischen Luft/Serum in Schäumen aus pasteurisierter Magermilch entweder ausschließlich aus Molkenproteinen oder aus einem Mix von Molkenprotein und nicht-micellarem Casein besteht, bei der Caseinmicellen kein integraler Bestandteil der Grenzfläche sind.

4.4.4 Mikrostruktur von Schäumen aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch

Im Gegensatz zu den ausführlichen Untersuchungen der Mikrostruktur von geschlagener Sahne oder Eiskrem [Graf et al., 1965, Buchheim, 1971, Brooker, 1986, Buchheim, 1991, Stanley et al., 1996, Goff, 1997, Besner, 1997, 1998, Aguilera, 1999, Goff et al., 1999, Smith et al., 1999, Smith et al., 2000, Chang & Hartel, 2002, Goff, 2002] sind in der Literatur bisher keine mikroskopischen Untersuchungen zu Schäumen aus Milch mit einem geringen Fettgehalt beschrieben. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Mikrostruktur von Schäumen aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett) licht- und elektronenmikroskopisch analysiert.

Für lichtmikroskopische Untersuchungen wurde eine kleine Spatelspitze Vollmilchschaum auf einen Objektträger aufgetragen, mit einem Deckgläschen abgedeckt, mikroskopiert und fotografiert (s. Kapitel 3.5.3). Für fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen wurde der Schaum auf dem Objektträger zusätzlich mit einem Tropfen Nilrotlösung angefärbt (s. 3.5.4 Kapitel). Die mit dem hier eingesetzten Lichtmikroskop erreichbare maximale Vergrößerung (1000x) ermöglicht die Darstellung von Partikeln die größer als 1 μm sind.

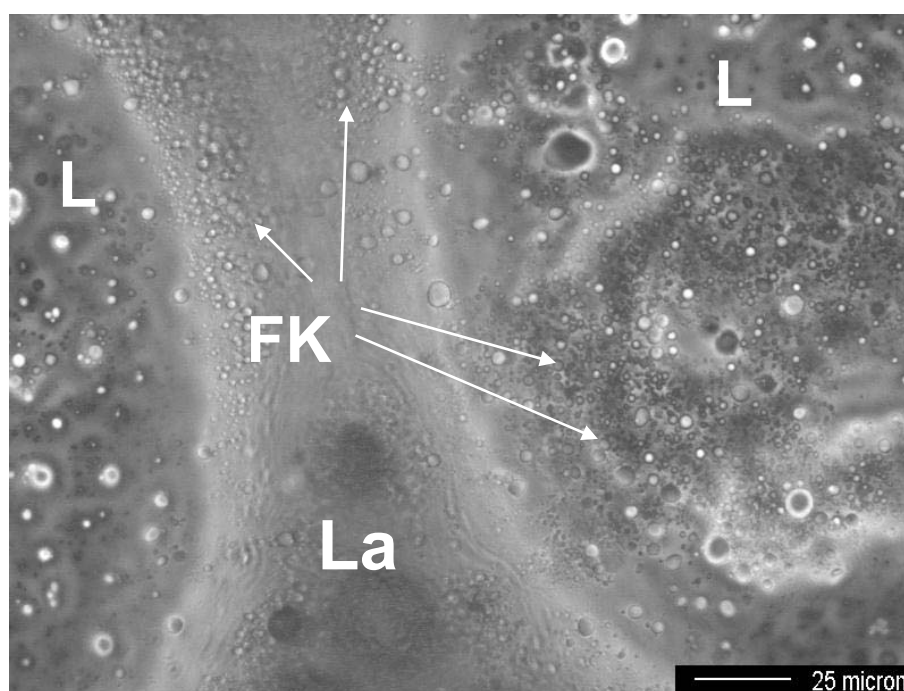


Abb. 4.82: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Lamelle und angrenzender Luftblasen eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit (FK = Fettkugeln, La = Lamelle, L = Luftblase)

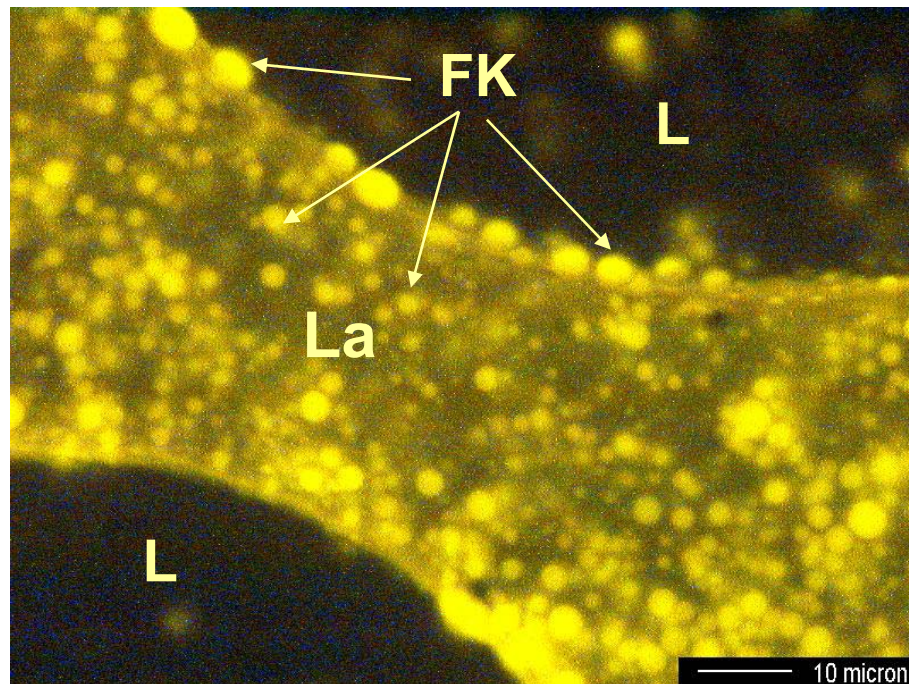


Abb. 4.83: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Lamelle und angrenzende Luftblasen eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit (FK = Fettkügelchen, La = Lamelle, L = Luftblase)

In den Abbildungen 4.82 und 4.83 sind Ausschnitte einer Lamelle und der angrenzenden Luftblasen aus einem Vollmilchschaum nach 20 Minuten Standzeit dargestellt (s. auch Abb. A 6 Anhang). Innerhalb der Lamelle sind deutlich Fettkügelchen zu erkennen. In der Nähe der Grenzfläche Luftblase/Serum sind mehr Fettkügelchen als in der Mitte der Lamelle vorhanden. Möglicherweise ist dies jedoch durch das Auflegen des Deckgläschens und damit durch ein Verdrängen der Fettkügelchen an den Rand verursacht. Aus den Bildern kann nicht eindeutig abgeleitet werden, ob Fettkügelchen Bestandteil der Grenzfläche sind. Zudem reicht die Vergrößerung nicht aus, um Caseinmicellen ($< 0,5 \mu\text{m}$) zu erkennen.

Im Vergleich zur Lichtmikroskopie ermöglicht die Elektronenmikroskopie eine höhere Auflösung und Vergrößerung der Strukturen. Die Präparation der Proben ist aufgrund der geringen mechanischen Belastbarkeit der Milchsäume dagegen schwieriger (s. Kapitel 3.5.5). Um mögliche Unterschiede der Mikrostrukturen von Vollmilchsäumen in Abhängigkeit von der Standzeit zu erkennen, wurden Schäume sofort nach dem Aufschäumen (= frischer Schaum aus Vollmilch), sowie nach 20 Minuten Standzeit präpariert. Abbildung 4.84 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines „frischen Schaums“ aus pasteurisierter Vollmilch. An der Grenzfläche von Luftblase/Milch ist koalesziertes Fett (F) zu erkennen. Intakte Fettkügelchen (FK) sind im Serum mit einem Abstand von ca. $0,5$ bis $1 \mu\text{m}$ zur Luftblase zu beobachten. Erkennbare Proteine (Caseinmicellen, Caseinmicellen und denaturiertes Molkenprotein)

befinden sich in der Nähe der Grenzfläche. Da es sich um pasteurisierte Proben handelt, kann davon ausgegangen werden, dass ein relativ geringer Anteil der Molkenproteine denaturiert ist (s. Tab. 4.6).

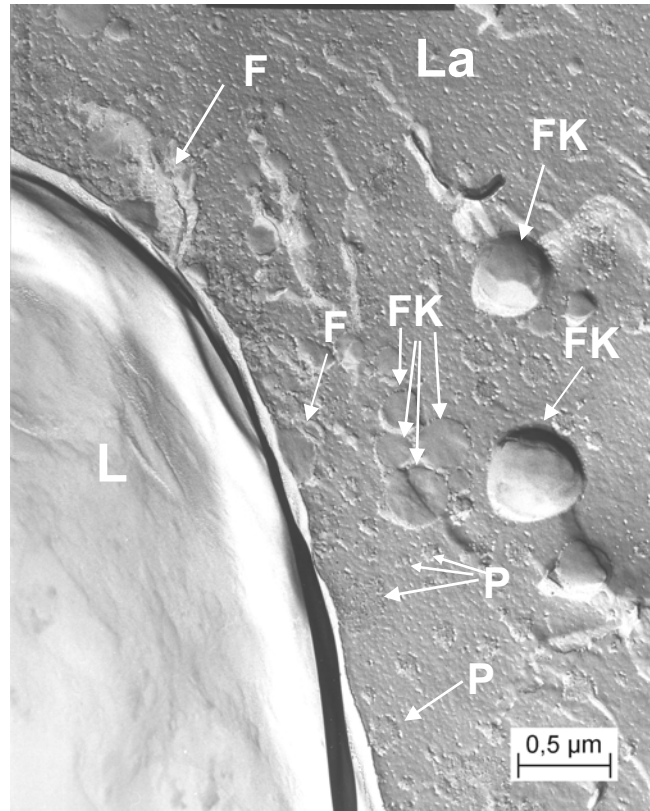


Abb. 4.84: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett)
 Präparation direkt nach dem Aufschäumen
 (FK = Fettkugeln, F = koalesziertes Fett, P = Protein (Caseinmicellen, Caseinmicellen, denaturiertes Molkenprotein), L = Luftblase, La = Lamelle)

Ähnliche Strukturen, wie bei der Präparation direkt nach dem Aufschäumen sind auch bei Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit zu beobachten. Die Abbildungen 4.85 und 4.86 zeigen eine Luftblase (Längsschnitt) und die angrenzende Lamelle in unterschiedlichen Vergrößerungen. Auf der Oberfläche der Luftblase ist koalesziertes Fett zu erkennen. Unmittelbar an der Grenzfläche Luftblase/Milch befinden sich Proteine, bei denen es sich sowohl um Caseinmicellen als auch um denaturiertes Molkenprotein handeln kann. Intakte Caseinmicellen sind direkt an der Grenzfläche nicht zu beobachten.

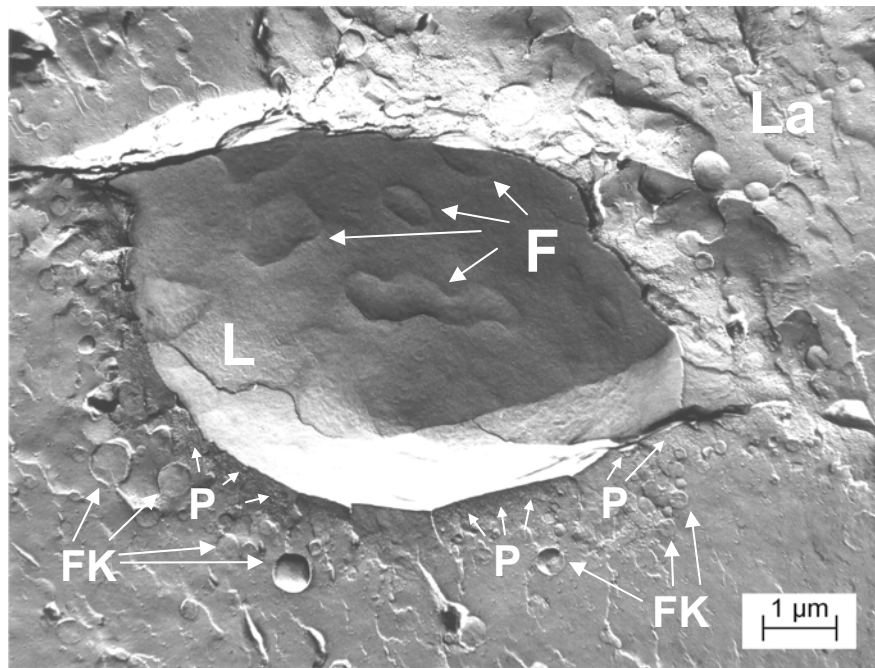


Abb. 4.85: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett) Präparation nach 20 Minuten Standzeit (FK = Fettkugeln, F = koalesziertes Fett, P = Protein (Casein oder denaturiertes Molkenprotein), L = Luftblase, La = Lamelle)

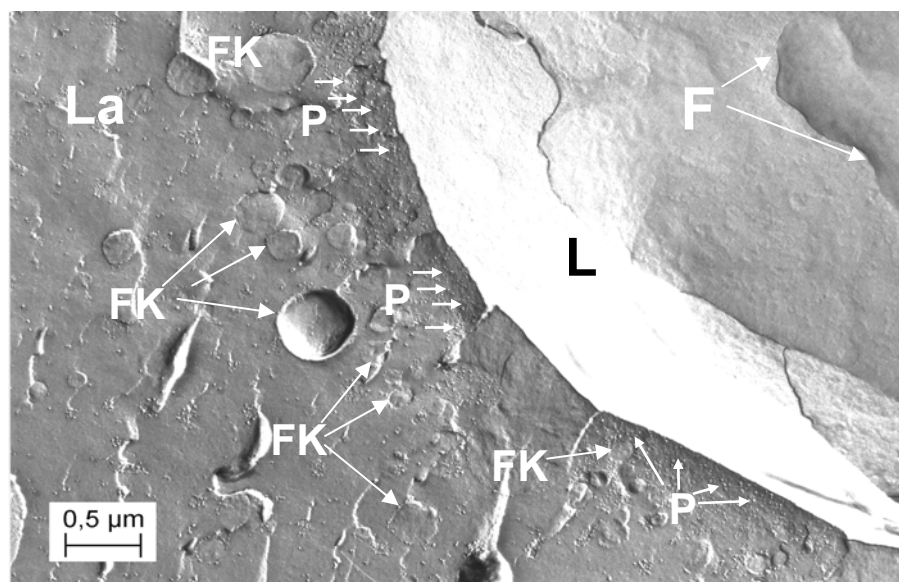


Abb. 4.86: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett), Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 4.85

Abbildung 4.87 zeigt einen Schnitt durch eine Lamelle und den angrenzenden Luftblasen eines Vollmilchschaums (20 Minuten Standzeit). Wiederum ist auf der Luftblasenoberfläche koalesziertes Fett zu erkennen. Innerhalb der Lamelle befinden sich intakte Fettkugeln, sowie Caseinsubmicellen und denaturiertes Molkenprotein. Direkt an der Grenzfläche sind weder bei frischen Vollmilchschaumen, noch bei Schäumen nach 20 Minuten Standzeit eindeutige Detailstrukturen erkennbar.

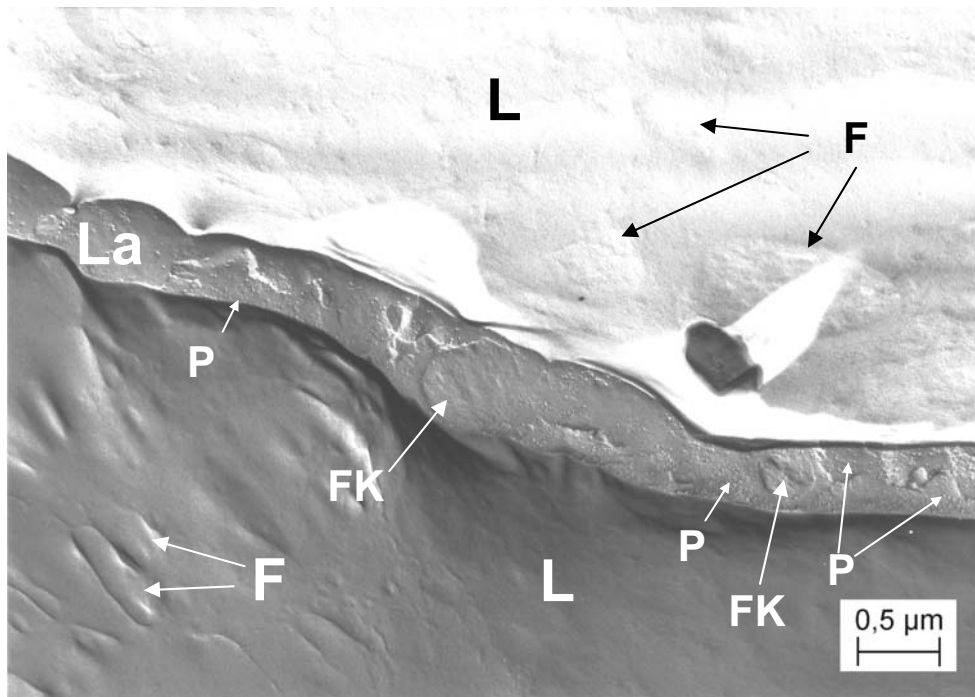


Abb. 4.87: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett)
 Präparation nach 20 Minuten Standzeit
 (FK = Fettkugeln, F = koalesziertes Fett, P = Protein (Casein oder denaturiertes Molkenprotein), L = Luftblase, La = Lamelle)

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass bei Schäumen aus Vollmilch (Aufschäumtemperatur 50 °C) koalesziertes Fett auf der Oberfläche der Luftblase vorhanden ist. Die Proteinmembran der Fettkugeln scheint während der Adsorption an die Luftblase aufzubrechen, so dass sich flüssiges Fett auf der Luftblasenoberfläche ausbreiten kann. Dicht an der Grenzfläche sind Caseinsubmicellen und denaturiertes Molkenprotein zu beobachten, dagegen sind direkt an der Grenzfläche keine eindeutigen Proteinstrukturen zu erkennen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich in Schäumen aus Vollmilch - ähnlich wie bei Schäumen aus Magermilch - direkt an der Grenzfläche Luft/Serum Molkenprotein oder nicht-micellares Casein befindet. Zusätzlich brechen Fettkugeln an der Grenzfläche auf und flüssiges Fett verteilt sich auf der Oberfläche.

4.3.5 Grenzflächenelastizität und –viskosität von Milch

Rheologische Messungen der Grenzflächeneigenschaften von Lebensmittelsystemen liefern Informationen über das Verhalten und Interaktionen von Molekülen an Grenzflächen. Wenn grenzflächenaktive Bestandteile, wie z.B. Proteine, an die Grenzfläche adsorbieren, wird ein Film ausgebildet, welcher messbare Eigenschaften wie Elastizität und Viskosität hat [Ipsen et al., 2000].

In den vorliegenden Untersuchungen wurden rheologische Eigenschaften von Magermilchproben, die pasteurisiert, hochoerhitzt (90 °C) oder ultrahochoerhitzt wurden, analysiert. Die Ergebnisse der Aufschäumversuche von diesen Proben sind in Kapitel 4.3.2 zusammengefasst. Die Milchproben wurden an der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (Standort Kiel) hergestellt, für 2 Tage bei 4 bis 6 °C gelagert und in den folgenden 3 Wochen an der Royal Veterinary- and Agricultural University, Department of Food Science in Dänemark (Kopenhagen) mit dem Grenzflächenrheometer (CIR-100) analysiert. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines Messkörpers (DeNoüy-Ring), der horizontal in der Grenzfläche (Luft/Milch) platziert wurde und horizontale oszillierende Bewegungen ausübte. Die Grenzflächenelastizität der Probe wurde hierdurch von dem Gerät erfasst. Sie ist ein Maß für die Kräfte, die einen Rückgang der Verformung bewirken. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus des Grenzflächenrheometers ist in Kapitel 3.5.2 angegeben.

In Vorversuchen wurde untersucht welche Temperatur für die Messungen geeignet ist. Hierbei zeigte sich, dass bei Temperaturen über 30 °C im gemessenen Zeitraum (6 h) ein Teil der Probe verdunstet und hierdurch ab einem bestimmten Zeitpunkt kein Kontakt zwischen Messkörper und Oberfläche besteht. Um ein Verdunstet der Probe zu vermeiden, wurde bei Temperaturen von 22 °C gemessen.

In den Abbildungen 4.88 und 4.89 sind rheologische Eigenschaften unterschiedlich erhitzter Magermilchproben dargestellt. Abbildung 4.88 zeigt die Grenzflächenelastizität der Magermilchproben innerhalb der Anfangsphase der Messungen (20 Min). Die Elastizität in Abhängigkeit der Zeit gibt Auskunft über mögliche Wechselwirkungen (Entfaltungsprozesse, Netzwerkbildungen) der Proteine an der Grenzfläche. Aus Abbildung 4.88 ist zu erkennen, dass der Verlauf der Grenzflächenelastizität von pasteurisierter und hochoerhitzter Magermilch (90 °C) ähnlich ist, und keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Messungen bestehen. Die Grenzflächenelastizität steigt innerhalb der Messzeit von 20 Minuten auf Werte im Bereich zwischen 700 bis 1050 $\mu\text{N}/\text{m}$ an. Der Anstieg ist dadurch bedingt, dass sich grenzflächenaktive Bestandteile an der Grenzfläche konzentrieren und ausrichten. Im Vergleich hierzu ist bei ultrahochoerhitzten Magermilchproben im gleichen Messzeitraum nur eine geringe Grenzflächenelastizität [bis 210 $\mu\text{N}/\text{m}$] und kein Anstieg zu erkennen. Dies bedeutet, dass sich bei ultrahochoerhitzten Milchproben im Vergleich zu den pasteurisierten und hochoerhitzten (90 °C) Proben ein Grenzflächenfilm mit deutlich geringeren elastischen Eigenschaften ausbildet.

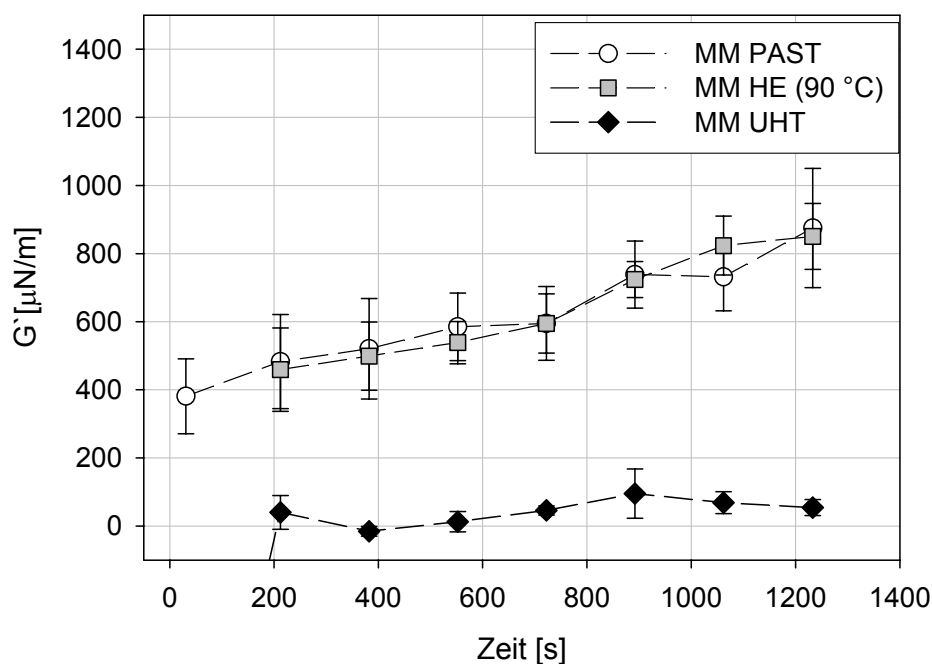


Abb. 4.88: Grenzflächenelastizität (G') [$\mu\text{N/m}$] von pasteurisierten, hochoerhitzten (90 °C) und ultrahoerhitzten Magermilchproben in Abhängigkeit von der Messdauer (20 Minuten)

Zudem ist zu erkennen, dass die Abweichungen zwischen den Dreifachbestimmungen der Grenzflächenelastizität, insbesondere bei pasteurisierter und hochoerhitzter Milch, relativ hoch sind. Dies ist in Abbildung 4.89 noch deutlicher zu erkennen. Abbildung 4.89 zeigt die Verläufe der einzelnen Messungen der Grenzflächenelastizität von Magermilchproben, die unterschiedlich erhitzt wurden, innerhalb des Messzeitraums von 6 Stunden. Es ist zu beobachten, dass die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen mit zunehmender Messdauer zunehmen. Zudem werden die Abweichungen zwischen den einzelnen Milchproben mit steigender Erhitzungstemperatur größer. Nach 6 Stunden Messzeit liegt die Grenzflächenelastizität von pasteurisierten Magermilchproben im Bereich zwischen 10.000 bis 11.000 $\mu\text{N/m}$, von hochoerhitzten Magermilchproben bei 9.000 bis 13.000 $\mu\text{N/m}$ und bei ultrahoerhitzten Magermilchproben zwischen 1.000 bis 7.000 $\mu\text{N/m}$. Die Grenzflächenelastizität von ultrahoerhitzten Milchproben ist somit über den gesamten Messzeitraum (6 h) geringer als bei pasteurisierten und hochoerhitzten Milchproben. Dies bedeutet, dass die Moleküle, die bei ultrahoerhitzter Milch an die Grenzfläche adsorbieren einen Film ausbilden, der eine geringere Elastizität aufweist, als bei pasteurisierter oder hochoerhitzter (90 °C) Milch.

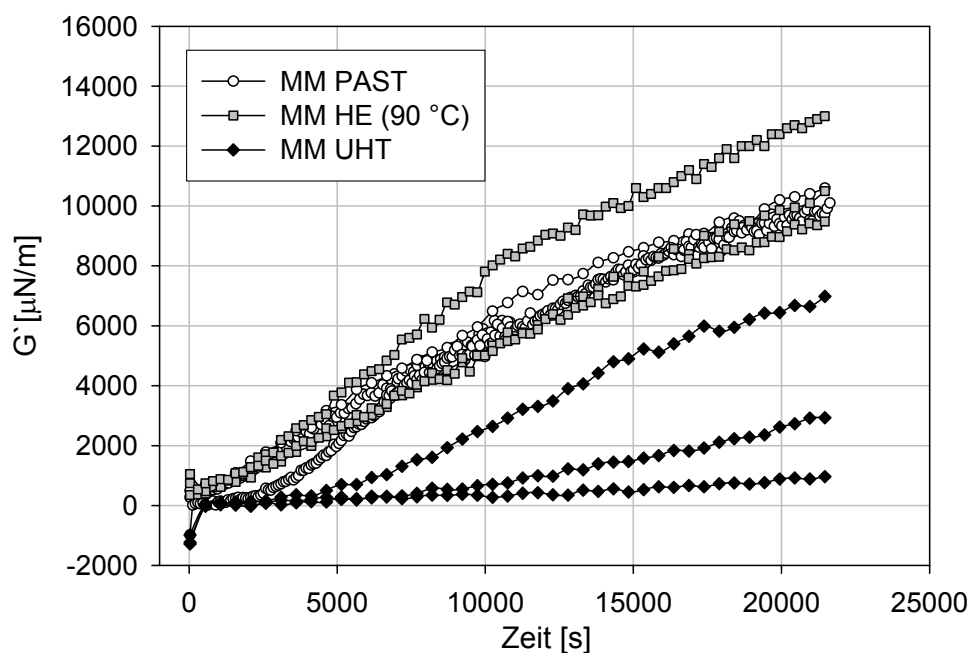


Abb. 4.89: Grenzflächenelastizität (G') [$\mu\text{N/m}$] von unterschiedlich erhitzten Magermilchproben in Abhängigkeit der Messdauer (6 Stunden, Dreifachbestimmung)

Insgesamt wird aus den beschriebenen Ergebnissen deutlich, dass es möglich ist, rheologische Eigenschaften in unverdünnten Magermilchproben zu messen. Ultrahocherhitzte Magermilchproben zeigen eine deutlich geringere Grenzflächenelastizität als pasteurisierte oder hocheerhitzte (90 °C) Magermilchproben. In Bezug auf die Schaumbildungseigenschaften von hitzebehandelter Magermilch deutet dies auf eine geringere Stabilität der Schäume aus ultrahocherhitzter Magermilch hin. Dieses Ergebnis wird durch die Aufschäumversuche bestätigt (s. Kapitel 4.3.2). Schäume aus ultrahocherhitzter Magermilch waren über eine Standzeit von 20 Minuten nicht stabil. Sie zeigen somit eine geringere Grenzflächenelastizität und gleichzeitig eine geringe Schaumstabilität. Eine Pasteurisierung oder Hocheerhitzung (90 °C) bewirkt eine partielle Denaturierung der Molkenproteine, die zu einer Auffaltung der globulären Tertiärstruktur und damit zu einer Erhöhung der Grenzflächenaktivität führt. Eine Ultrahocherhitzung führt dagegen zur vollständigen Denaturierung (s. Kapitel 3.4.2). Allgemein wird durch die Auffaltung der globulären Proteine die Grenzflächenaktivität erhöht [Jelen & Rattray, 1995]. In den vorliegenden Untersuchungen führt eine vollständige Denaturierung globulärer Proteine zu geringen Grenzflächenelastizitäten und gleichzeitig abnehmenden Schaumstabilitäten. Zudem wird deutlich, dass die Abweichungen zwischen den Dreifachbestimmungen der Magermilchproben über eine lange Messzeit (6 h) hoch sind und die Ergebnisse nur als Tendenzen angesehen werden können. Die Ergebnisse bis zu einer Messzeit von 20 Minuten (s. Abb. 4.88) zeigen dagegen geringere Abweichungen und unterstützen die Ergebnisse der Aufschäumversuche. Möglicherweise sind die Unterschiede innerhalb der Drei-

fachbestimmungen auf die unterschiedlichen Lagerungszeiten der Milchproben zurückzuführen. Pro Tag wurden 1 bis 2 Messungen durchgeführt, so dass eine Dreifachbestimmung einer Milchprobe bis zu 3 Tage dauern konnte. Die Untersuchungen des Einflusses der Lagerungsdauer auf die Schaumbildungseigenschaften (s. Kapitel 4.3.10) zeigen, dass bei längeren Lagerungszeiten eine Abnahme der Monomere und eine Zunahme der Polymere erfolgt. Lauber et al. [2001] zeigten in ihren Untersuchungen, dass in ultrahocherhitzter Magermilch der Gehalt an Caseinoligomeren, die durch nicht-enzymatische Quervernetzung entstanden sind, innerhalb von 7 Tagen Lagerung (37 °C) von ca. 16 % auf 20 % ansteigt. Dies bedeutet gleichzeitig, dass unterschiedliche Strukturen der Proteine, in Abhängigkeit von der Lagerungszeit vorliegen, die wiederum Einfluss auf die Ausbildung des Grenzflächenfilms haben könnten und somit auf die rheologischen Messungen.

4.4.6 Ergebnisse der orientierenden Untersuchungen zur Bestimmung der Oberflächenhydrophobizität

Bei der Proteinhydrophobizität kann zwischen Oberflächenhydrophobizität der Proteine und durchschnittlicher Hydrophobizität der Aminosäuren in Proteinen differenziert werden. Da bei der Adsorption von Proteinen an Grenzflächen hydrophobe Bereiche im Molekül freigelegt werden (s. Kap. 2.2.3), könnte davon ausgegangen werden, dass eine Korrelation zwischen Hydrophobizität und Aufschäumverhalten besteht [Damodaran, 1997]. Zur Messung der Oberflächenhydrophobizität liegt bisher keine geprüfte Methode vor [Konieczny & Uchman, 2002]. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Oberflächenhydrophobizität nach der Methode von Lieske und Konrad [1994] analysiert. Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass die Anzahl der Detergenzmoleküle, die zur Bedeckung der hydrophoben Oberfläche der Proteine notwendig sind, bestimmt werden. Ein Emulgator (Tween 80) bedeckt die hydrophoben Stellen des Proteins, die anschließend nicht mehr für eine Farbstoffbindung zur Verfügung stehen. Die Autoren untersuchten mit Hilfe dieser Methode unterschiedliche Proteinpulver. In den vorliegenden Untersuchungen soll diese Methode in flüssigen Milchprodukten, sowie daraus hergestellten Schäumen angewandt werden. In Vorversuchen wurde pasteurisierte Magermilch für die Messungen vorbereitet und mehrfach gemessen (s. Kap. 3.3.8). Die Ergebnisse der Dreifachbestimmungen sind in Tabelle 4.25 zusammengefasst.

Tab. 4.25: Oberflächenhydrophobizität [%] von pasteurisierter Magermilch

Probennummer	Messung 1 Hydrophobizität [%]	Messung 2 Hydrophobizität [%]	Messung 3 Hydrophobizität [%]	MW ± SD Hydrophobizität [%]
1	9,04	9,60	12,10	10,25 ± 1,63
2	7,95	13,00	7,07	9,34 ± 3,2
3	11,60	13,31	5,17	10,02 ± 4,29
4	4,79	3,16	5,82	4,59 ± 1,34
5	4,44	5,25	4,78	4,8 ± 0,41
6	3,61	7,02	0,68	3,8 ± 3,17
7	9,83	11,25	11,68	10,92 ± 0,97

Aus Tabelle 4.25 wird deutlich, dass eine geringe Wiederholbarkeit zwischen den Messungen besteht. Für die Oberflächenhydrophobizität pasteurisierter Magermilch wurden Werte zwischen 0,68 bis 13,31 % bestimmt. Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass die angewandte Methode für die Messung der Hydrophobizität flüssiger Milchprodukte nicht geeignet ist.

Der Einfluss der Hydrophobizität der Proteine auf die Schaumbildungseigenschaften ist kritisch zu hinterfragen. Im Gegensatz zu der hohen Korrelation zwischen Emulgiereigenschaften und Oberflächenhydrophobizität konnte zwischen den Schaumbildungseigenschaften und

der Oberflächenhydrophobizität keine eindeutige Korrelation nachgewiesen werden [Kato et al., 1983]. Townsed und Nakai [1983] berichten, dass ein Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Hydrophobizität von Proteinen - nicht aber zwischen der Oberflächenhydrophobizität - und der Schaumbildung besteht. Folglich ist, obwohl eine starke Korrelation zwischen Hydrophobizität und Oberflächenaktivität besteht, nur eine geringe Korrelation zwischen Oberflächenhydrophobizität der Proteine und ihren Schäumungseigenschaften gegeben [Kinsella & Phillips, 1989].

5. Abschließende Diskussion

Milchsäume sind in den letzten Jahren in den Mittelpunkt des lebensmitteltechnologischen Interesses gerückt, weil moderne Produkte aus Kaffee und Milch - wie beispielsweise Cappuccino und Latte macchiato - entwickelt wurden, aber auch weil Proteine aus Milcherzeugnissen als natürliche Schaumbildner als Zutat in den verschiedensten Lebensmittelsystemen eingesetzt werden.

Die Literatur beschreibt bis zum heutigen Zeitpunkt überwiegend Untersuchungen zu den Schaumbildungseigenschaften einzelner Milchproteinfraktionen, die zwar Modellcharakter haben, aber die Schaumbildungseigenschaften des außerordentlich komplex zusammengesetzten Systems der Milch, wie es beim lebensmitteltechnologischen Einsatz von Milch- und Milcherzeugnissen gegeben ist, nicht erklären können. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit ein ganzheitlicher Ansatz zur Charakterisierung der Schaumbildungseigenschaften von Milch gewählt, wobei folgende Aspekte berücksichtigt wurden:

1. Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von Milchsäumen
2. Einfluss variierender Produkt- und Prozessparameter auf die Makrostruktur von Milchsäumen
3. Charakterisierung der Mikrostruktur von Milchsäumen.

Für den *Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von Milchsäumen* wurden im ersten Teil der Untersuchungen Milchproben mit verschiedenen haushaltsüblichen Geräten aufgeschäumt. Dabei hat sich gezeigt, dass ein reproduzierbares Aufschäumen mit den eingesetzten Geräten aufgrund einer mangelnden Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse nicht möglich war. Um manuell unabhängig aufschäumen zu können, wurde als weitere Aufschäummethode ein Standmixer eingesetzt. Es zeigte sich, dass bei dieser Methode nur sehr wenig Schaum entsteht und die genaue Beobachtung des Schaumstrukturen nicht realisiert werden konnte. In nachfolgenden Untersuchungen wurden daher die Schaumbildungseigenschaften von Milch durch das Einpressen von Luft durch eine Membran untersucht. In ersten Versuchen wurde dies durch eine Sintermetallmembran in einem Plexiglasrohr realisiert. Mit dieser Aufschäummethode entstand in kurzer Zeit sehr viel Schaum, der auch über einen längeren Zeitraum stabil war. Dieser Ansatz bot jedoch keine Möglichkeit, die Schaumdichte und Drainage mit einer ausreichenden Präzision zu bestimmen. Die in diesen Vorversuchen erarbeiteten Ergebnisse haben in weitergehenden Untersuchungen zu der Entwicklung einer Methodik zum reproduzierbaren Aufschäumen von Milch geführt. Die im Rahmen der Arbeit etablierte Aufschümanlage besteht aus einem temperierbaren, doppelwandigen Glaskörper, in den eine Glasfritte eingebaut wurde. Das Aufschäumen erfolgt durch kontrolliertes Einpressen konditionierter Druckluft über die Glasfritte in die Milch. Die Präzision des Aufschäumprozesses

wurde überprüft. Dabei wurde für die Schaumdichte ein Variationskoeffizient von 5 % und für die Bestimmung der Drainage am Ende der Messzeit ein solcher von 2 % ermittelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der *Makrostruktur von Milchsäumen in Abhängigkeit variierender Produkt- und Prozessparameter* sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass eine Erhöhung des **Proteingehaltes** der Milch tendenziell zu einer Verringerung des Blasendurchmessers und gleichzeitig zu einer Zunahme der Schaumdichte und Stabilität führt. Allgemein steht bei höheren Proteinkonzentrationen mehr Material zur Stabilisierung der Grenzfläche zu Verfügung. Berechnungen ergaben, dass in dem untersuchten Bereich (0,5 bis 6,0 %) mehrschichtige Grenzflächenfilme gebildet werden, die mit zunehmendem Proteingehalt stabiler sind. In Bezug auf die Schaumstabilität in Abhängigkeit vom Proteingehalt sind von Halling [1981] ähnliche Ergebnisse beschrieben worden. Die zunehmende Schaumdichte wurde in Untersuchungen von Britten & Lavoie [1992] sowie Webb [1941] dagegen erst bei Proteingehalten > 10 % festgestellt.

Die Untersuchungen der Schaumbildungseigenschaften in Abhängigkeit des **Casein-Molkenprotein-Verhältnisses** ergaben, dass die Dichte und Stabilität der Milchsäume mit steigendem Molkenproteinanteil zunimmt (s. Tab. 5.1). In Bezug auf Schaumdichte und Schaumstabilität zeigten Untersuchungen von Phillips et al. [1987] und Britten & Lavoie [1992], dass mit Molkenprotein stabilere Schäume hergestellt werden können als mit Natriumcaseinat. Graham & Phillips [1976] stellten ebenfalls eine höhere Dichte und Stabilität bei Schäumen aus globulären Proteinen (Molkenprotein) fest. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass Casein in Natriumcaseinat überwiegend als Monomer vorliegt, wohingegen es in den vorliegenden Untersuchungen überwiegend micellar (10^3 - 10^6 Moleküle pro Micelle) vorlag. Dickinson [1997] beschreibt, dass bei Proteinlösungen, die sowohl globuläre als auch ungeordnete, flexible Proteine enthalten, später überwiegend diejenigen im Grenzflächenfilm vorhanden sind, die zuerst adsorbieren. Übertragen auf die vorliegenden Studien ist davon auszugehen, dass die Grenzfläche in Milchsäumen überwiegend durch Molkenprotein gebildet wird.

Tab. 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der Makrostruktur von Milchsäumen

Veränderung der Oberflächenspannung (γ), Viskosität (η), pH-Wert, Schaumdichte und Stabilität in Abhängigkeit von chemischen und technologischen Parametern

Einflussfaktor	Bereich	Milch			Schaum		
		γ	η	pH	Blasendurchm. ²⁾	Dichte	Stabilität
Chemische Parameter							
Proteingehalt	0,5 bis 6,0 %	~*	↑	~	↓	↑	↑
Casein-Molkenprotein-Verhältnis	100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 0:100	↑	↓	~ ¹⁾	~	↑	↑
Fettgehalt	0 bis 15 %						
UHT		~	↑	~	~	↑	↑
PAST		~	↑	~	~	↑	↑
pH-Wert	6,4 bis 7,0						
MM		↓	~	↑	↑	↓	↓
VM		↓	~	↑	↑	~	↓
Lactosegehalt	5,0 bis 7,0 %						
MM		↓	↑	~	↓	↓	~
VM		↓	↑	~	~	↓	↓
Mineralsalzgehalt	0,8 bis 2,0 %						
MM		↓	↑	~ ¹⁾	~	~	~
VM		↓	↑	~ ¹⁾	~	~	↓
Technologische Parameter							
Aufschäumtemperatur	4 bis 60 °C						
MM		↓	↓	↓	↓	↑	↑
VM		↓	↓	↓	↓	↑	↑
Erhitzungsverfahren	Unerhitzt, PAST, HE (90 °C)	↑	↓	~	↑	↓	↑
> HE (90 °C)	HE (120 °C), UHT	↓	↓	~	↑	↓	↓
Homogenisierdruck	50 bar, 100/50, 200/50, 250/50 bar	~	↑	~	↑	↑↓	~
Lagerungsdauer	1 Tag, 4 und 16 Wochen						
MM		↓	↑	~	↓	↑	↓↓
1,5 % Fett		~	↑	~	~	↑	↓
VM		~	↑	~	↓	↑	↓

↑ geringe Zunahme

↑ Zunahme

↓ geringe Abnahme

↓ Abnahme

↓↓ deutliche Abnahme

↑↓ im Messbereich zu- und abnehmend

~ keine Veränderung

* Im gemessenen Zeitraum (20 Minuten) stellte sich kein Gleichgewicht der Oberflächenspannung (γ) ein

¹⁾ pH-Wert wurde auf 6,60 eingestellt

²⁾ nach 1 Minute Standzeit

Ein Vergleich der Schaumbildungseigenschaften von **Magermilch und fetthaltiger Milch** zeigte, dass die Dichte von Schäumen aus fetthaltiger Milch geringer und die Blasenverteilung breiter ist. Mit steigendem Fettgehalt nahm die Schaumdichte zu und erreichte bei Fettgehalten ab 10 % ein gleichbleibendes Niveau. Tendenziell war eine höhere Stabilität der Schäume mit steigendem Fettgehalt zu beobachten (s. Tab. 5.1). Dies ist partiell auf eine steigende Viskosität der Milch zurückzuführen. Berücksichtigt werden muss darüber hinaus der spezielle Fettkugelmembranaufbau homogenisierter Milch. Da sich der neu gebildete Grenzflächenfilm an der Fettkugel hauptsächlich aus Caseinen zusammensetzt, verhalten sich die Fettkugeln unter bestimmten Bedingungen möglicherweise wie große Caseinmicellen [Boekel & Walstra, 1995, Walstra, 1999 et al.].

Weiterhin wurde der Einfluss der **Erhitzung und Homogenisierung** auf die Schaumbildungseigenschaften fetthaltiger Milch untersucht. Eine Pasteurisierung (73 °C, 20 s) von Rohmilch und homogenisierter Vollmilch erhöhte die Stabilität der daraus hergestellten Schäume. Die höhere Schaumstabilität basiert möglicherweise auf der partiellen Denaturierung von Molkenproteinen und der damit verbundenen Auffaltung der Tertiärstruktur, sowie der Reaktion mit der Fettkugelmembran. Möglicherweise führt dies zu einer höheren Elastizität der Fettkugelmembran, so dass diese bei Kontakt mit der Grenzfläche Luft/Wasser eine höhere Stabilität aufweist. Untersuchungen von Cooney [1974], Zayas [1997] und Schokker [2002] mit fetthaltigem Molkenproteinkonzentrat und Magermilchpulver führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Die Untersuchungen zeigten weiterhin, dass die Schaumdichte und -stabilität mit steigendem **pH-Wert** tendenziell abnehmen. In Bezug auf die Schaumdichte sind von Zhang et al. [2004] ähnliche Ergebnisse für Schäume aus Magermilch- und Molkenproteinpulver beschrieben. Prinzipiell sind die in den vorliegenden Untersuchungen ermittelten Ergebnisse zur Stabilität von Schäumen in Abhängigkeit vom pH-Wert ebenfalls mit denen in der Literatur beschriebenen Arbeiten vergleichbar. Häufig ist eine höhere Schaumstabilität von Proteinen, wie z.B. Serumalbumin und β -Lactoglobulin, in der Nähe des isoelektrischen Punktes festgestellt worden. Ursache hierfür ist, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen den Proteinen in der Nähe des isoelektrischen Punktes geringer ist und sich die kompakten Proteine in einem höheren Ausmaß an der Grenzfläche anordnen, vermehrt Proteininteraktionen stattfinden und dadurch dickere Grenzflächenfilme ausgebildet werden können [Mita et al., 1977, Kinsella, 1981, Kim & Kinsella, 1985, German et al., 1985, Waniska & Kinsella, 1985, Kinsella & Phillips, 1989, Phillips et al., 1990, German & Phillips, 1994].

Im Gegensatz zum deutlichen Einfluss der zuvor beschriebenen Faktoren zeigten sich in Abhängigkeit der **Milchsatz- und Lactosekonzentration** unter den gegebenen Bedingungen nur geringe Veränderungen der Schaumbildungseigenschaften. Phillips et al. [1991] beschreibt dagegen, dass die Zugabe von Salzen Veränderungen des elektrostatischen Potentials der Pro-

teinmoleküle bedingt und damit Einfluss auf die Schaumbildungseigenschaften hat. Augustin [2000] gibt an, dass der Einfluss der Salze auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch auf Veränderungen der Caseinmicellstruktur und damit auf deren Grenzflächeneigenschaften zurückzuführen ist. Liang und Murray [1999] stellten in ihren Untersuchungen eine geringere Schaumstabilität bei Zugabe unterschiedlicher Zuckerarten (Lactose, Saccharose, Trehalose, Lactitol) zu Molkenproteinlösungen fest. Die Autoren diskutieren, dass dies auf einer geringeren Grenzflächenaktivität der Proteine beruht.

Aus Tabelle 5.1 ist zudem ersichtlich, dass steigende **Aufschäumtemperaturen** zu einer höheren Schaumdichte und -stabilität führen. Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs (4 bis 60 °C) wurde eine Zunahme der Schaumdichte zwischen 4 bis 10 °C sowie 20 bis 60 °C beobachtet. Die Schaumstabilität war bei Temperaturen über 20 °C deutlich höher. In Bezug auf die Schaumdichte im unteren Temperaturbereich stimmt diese Beobachtung tendenziell mit den Ergebnissen von Sanmann und Ruehe [1929] überein. Phillips et al. [1995] beobachteten dagegen bei Schäumen aus β -Lactoglobulin (pH 7,00; 0,5 % Protein) einen zunehmenden Overrun zwischen 20 und 30 °C und ein Maximum zwischen 30 und 45 °C. Ihre Untersuchungen zeigten ebenfalls eine zunehmende Schaumstabilität mit steigenden Temperaturen. Patino et al. [1995] und Husband & Wilde [1999] stellten dagegen bei Schäumen aus Caseinaten eine abnehmende Stabilität im Temperaturbereich von 5 bis 50 °C fest. Eine mögliche Begründung für die in den vorliegenden Untersuchungen erzielten Ergebnisse ist die zunehmende Diffusions- und Adsorptionsgeschwindigkeit der Proteine und die dadurch bedingte schnellere Ausbildung des Grenzflächenfilms bei höheren Temperaturen. Unterstützend wirkt hierbei die Abnahme der Viskosität und der Oberflächenspannung mit steigender Temperatur. Durch Auffaltungsreaktionen der Molkenproteine wird die Hydrophobizität erhöht [German & Phillips, 1994]. Dies steigert die Grenzflächenaktivität und führt möglicherweise zur Ausbildung von elastischeren Filmen, die eine höhere Stabilität aufweisen. Aufgrund einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit und Hydrophobizität von Molkenproteinen im Vergleich zu Caseinmicellen, ist eine bevorzugte Adsorption von Molkenproteinen zu vermuten.

Die Schaumbildungseigenschaften von Milch sind sehr deutlich von dem zur **Erhitzung** angewandten Verfahren abhängig. Schäume aus Magermilch, die bei Erhitzungstemperaturen ≤ 90 °C (pasteurisiert oder hocherhitzt) hergestellt wurden, zeigten gegenüber unerhitzter Magermilch eine Abnahme der Schaumdichte und Zunahme der Schaumstabilität (s. Tab. 5.1). Dagegen war bei Anwendung von Erhitzungstemperaturen > 90 °C ebenfalls eine Verringerung der Schaumdichte, aber auch eine abnehmende Stabilität zu beobachten. Die abnehmende Schaumdichte und der damit zunehmende Overrun von Schäumen aus Magermilch bei Temperaturen unter 90 °C kann auf die thermisch induzierte Entfaltung der Molkenproteine zurückgeführt werden. Die Auffaltung der globulären Proteine erhöht ihre Flexibilität.

Flexible Moleküle können sich schnell an der Grenzfläche auffalten und sie stabilisieren. Diese Stabilisierung führt zur Bildung von großen Blasen und dadurch geringeren Schaumdichten. Graham & Phillips [1976], Kinsella & Phillips [1989] und Zayas [1997] berichten ebenfalls, dass die Schaumbildung durch ein hitzebedingtes partielles Auffalten der Proteinmoleküle gefördert wird.

Eine vollständige Denaturierung der Molkenproteine führt dagegen offensichtlich zu geringeren Schaumstabilitäten. Zhu & Damodaran [1994] stellten bei Schäumen aus Molkenproteinisolat eine zunehmende Stabilität im Temperaturbereich bis 70 °C fest. Dagegen war bei Schäumen aus Molkenproteinisolat, dass bei 90 °C erhitzt (Heißhaltezeit 20 Minuten) wurde, die Stabilität deutlich geringer. Die Autoren führen dies auf die mit steigenden Temperaturen zunehmende Bildung von Polymeren, die eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit und Grenzflächenaktivität aufweisen, zurück. Durch den Wärmeeintrag treten zudem Interaktionen zwischen Molkenproteinen und Caseinmicellen auf, die zu einer Abnahme des Gehaltes an „freiem“ Molkenproteinen im Serum führt. Die zunehmende Bildung von hochmolekularen Aggregaten, sowie der abnehmende Gehalt an „freiem“ Molkenprotein im Serum führen möglicherweise zu weniger elastischen Grenzflächenfilmen und hierdurch bedingt zu geringeren Stabilitäten.

Diese Annahme wird durch rheologische Messungen der unterschiedlich erhitzten Magermilchproben unterstützt. Die Messungen wurden an der Royal Veterinary and Agricultural University, Department of Food Science in Kopenhagen (Dänemark) mit einem Grenzflächenrheometer durchgeführt. Es zeigte sich, dass ultrahocherhitzte Magermilch im Vergleich zu pasteurisierten oder hochoerhitzten (90 °C) Proben eine geringere Grenzflächenelastizität aufweist. Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass Schäume aus ultrahocherhitzter Magermilch aufgrund der Ausbildung von weniger elastischen Grenzflächenfilmen instabiler sind.

Eine **Lagerung** (4 – 6 °C) ultrahocherhitzter Magermilch bis zu 16 Wochen führte ebenfalls zu einer Verringerung der Schaumbildungseigenschaften (s. Tab. 5.1). Nach 16 Wochen Lagerung schäumte ultrahocherhitzte Magermilch nicht mehr auf. Tendenziell war auch bei Schäumen aus fetthaltiger ultrahocherhitzter Milch eine zunehmende Instabilität in Abhängigkeit von der Lagerdauer zu verzeichnen. Untersuchungen mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie zeigten bei 16 Wochen gelagerter ultrahocherhitzter Magermilch eine deutliche Zunahme an Proteinpolymeren. Lauber et al. [2001] schlussfolgern aus ihren Beobachtungen, dass während der Lagerung nicht-enzymatische Quervernetzungsreaktionen auftreten, die einen Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften der Milchproteine haben.

Eine deutliche Verringerung der Fettkugelgröße in Abhängigkeit vom **Homogenisierungsdruck** führte zu keinen eindeutigen Veränderungen der Schaumbildungseigenschaften. Mulder & Walstra [1974] beschreiben, dass kleinere Fettkugeln im Vergleich zu größeren Fettkugeln eine geringere Tendenz haben, an die Grenzfläche zu adsorbieren. Im Rahmen ihrer Untersuchungen erfolgte die Zugabe unterschiedlicher Fettkugelgrößen in Magermilch mit Hilfe von Rohmilch (= große Fettkugeln) und homogenisierter Milch (= kleine Fettkugeln). Die höhere Stabilität der Schäume aus Milch mit einem geringeren Fettkugeldurchmesser kann somit möglicherweise auch auf die unterschiedliche Zusammensetzung der Fettkugelmembran zurückgeführt werden. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde in der Tendenz ebenfalls eine höhere Stabilität von Schäumen aus homogenisierter Milch im Vergleich zu Schäumen aus Rohmilch festgestellt. Prins [1986] zeigte, dass die Schaumstabilität mit steigenden Partikelgrößen bis zu einem Minimum abnimmt und anschließend wieder zunimmt.

Aus Tabelle 5.1 wird zudem deutlich, dass durch die Bestimmung einzelner Faktoren (Viskosität, Oberflächenspannung oder pH-Wert) keine eindeutige Vorhersage über die Schaumbildungseigenschaften der Milch möglich ist. Es müssen mehrere Einflussfaktoren gleichzeitig beachtet werden. Mit Hilfe neuronaler Netzanalysen (**Artificial Neuronal Networks ANN**) ist eine Einbeziehung mehrerer Faktoren, sowie eine Gewichtung einzelner Einflussfaktoren möglich, wodurch der laboranalytische Aufwand deutlich reduziert werden kann [Meisel, 2001, Meisel et al., 1997]. In Bezug auf die Schaumstabilität der untersuchten Konfigurationen führte die alleinige Auswertung von Bildern der Blasenstruktur von Schäumen (1 Minute Standzeit) zu 80 % zu einer richtigen Zuordnung. In Kombination mit dem Parameter pH-Wert wurde zu 100 % eine richtige Zuordnung erreicht. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Analyse der Strukturen von Milchsäumen durch digitale Bildaufnahmen in Kombination mit einem weiteren Einflussfaktor eine Beurteilung beziehungsweise Vorhersage der Schaumstabilität mit einem neuronalen Netzwerk ermöglicht.

Die *Mikrostruktur von Schäumen aus Milch* wurde durch Messungen des Proteingehaltes und der Proteinzusammensetzung in Schäumen, sowie durch licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen analysiert. In Schäumen aus Milch waren geringfügig höhere Proteingehalte (0,4 %) vorhanden als in der Ausgangsmilch. Eine Anreicherung einer bestimmten Proteinfraktion war unter den gegebenen Untersuchungsbedingungen dagegen nicht zu erkennen. Untersuchungen von Sharp et al. [1936] führten zu vergleichbaren Ergebnissen. Die von anderen Autoren [Brooker, 1986, Zhang et al., 2004] beobachtete Anreicherung von β -Casein ist möglicherweise dadurch begründet, dass in diesen Untersuchungen nicht-micellares β -Casein vorhanden war. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass das β -Casein überwiegend in den Micellen lokalisiert war.

Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Schäumen aus **unerhitzter Milch und pasteurisierter Magermilch** wurde deutlich, dass sich die Struktur der Proteinfilme an der Grenzfläche Luftblase/Lamelle bei Schäumen aus Magermilch sowohl in Abhängigkeit von der Erhitzung, als auch von der Standzeit verändert. Schäume aus unerhitzter Magermilch weisen eine raue, unregelmäßige, porenähnliche Struktur auf. Im Gegensatz hierzu zeigte sich bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch eine gleichmäßige, gekörnte Struktur auf der Luftblasenoberfläche. Graham und Phillips [1976] beobachteten, dass bei Schäumen aus erhitzten Proteinlösungen, im Vergleich zu solchen aus nativen, nicht erhitzten Proteinlösungen, eine erhöhte Proteinmenge an die Grenzfläche Luft/Wasser adsorbiert. Die unterschiedlichen Strukturen der Grenzflächenmembran in Schäumen aus erhitzter beziehungsweise nicht erhitzter Milch könnten möglicherweise durch unterschiedliche Proteinmengen verursacht sein. Mit zunehmender Standzeit wurde die Struktur auf der Oberfläche der Luftblase glatter und es war kein – unter den gegebenen Bedingungen der Auflösung des Elektronenmikroskops - erkennbares Protein (Caseinmicellen, Caseinmicellen oder denaturiertes Molkenprotein) direkt an der Grenzfläche zu beobachten. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass eine partielle Desorption der Proteine während der Standzeit erfolgt. Da direkt an der Grenzfläche Luftblase/Lamelle nach 20 Minuten Standzeit keine Strukturen zu erkennen waren, ist davon auszugehen, dass die Grenzfläche der Luftblase in Schäumen aus pasteurisierter Milch zu diesem Zeitpunkt überwiegend durch natives Molkenprotein oder nicht-micellares Casein stabilisiert. Diese Beobachtungen stimmen mit den Untersuchungen von Brooker [1985] überein.

Die Grenzflächenfilmzusammensetzung von Schäumen aus homogenisierter Vollmilch wurde durch licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen analysiert. Die Ergebnisse machten deutlich, dass bei Schäumen aus Vollmilch bei einer Aufschäumtemperatur von 50 °C koalesziertes Fett auf der Oberfläche der Luftblase vorhanden ist. Die Fettkugel scheint mit der sie umgebenden Membran an die Grenzfläche zu adsorbieren und aufzubrechen, so dass sich flüssiges Fett auf der Luftblasenoberfläche ausbreiten kann. Dicht an der Grenzfläche waren Caseinmicellen und/oder denaturiertes Molkenprotein zu beobachten. Dagegen waren direkt an der Grenzfläche keine eindeutigen Proteinstrukturen zu erkennen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich in Schäumen aus Vollmilch - ähnlich wie bei Schäumen aus Magermilch - direkt an der Grenzfläche Luft/Serum Molkenprotein oder nicht-micellares Casein befindet. Zusätzlich brechen Fettkugeln an der Grenzfläche auf und flüssiges Fett verteilt sich auf der Oberfläche.

Aus den Untersuchungen der **Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen** wird deutlich, dass im besonderem Maße Molkenproteine oder nicht-micellares Casein die Schaumbildungseigenschaften von Milch beeinflussen. Caseinmicellen scheinen dagegen kein integraler Teil der Grenzfläche von Luft/Serum in Milchsäumen zu sein.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau eines Messplatzes zur Charakterisierung von Milchsäumen sowie die Untersuchung ihrer Makro- und Mikrostruktur.

Es wurde eine Methodik zum reproduzierbaren Aufschäumen von Milch entwickelt. Die im Rahmen der Arbeit etablierte Aufschäumenanlage besteht aus einem temperierbaren, doppelwandigen Glaskörper, in den eine Glasfritte eingebaut wurde. Das Aufschäumen erfolgt durch kontrolliertes Einpressen konditionierter Druckluft über die Glasfritte in die Milch. Die Präzision des Aufschäumprozesses wurde überprüft. Dabei wurde für die Schaumdichte ein Variationskoeffizient von 5 % und für die Bestimmung der Drainage am Ende der Messzeit ein solcher von 2 % ermittelt.

Der Einfluss variierender chemischer und technologischer Parameter auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch (= **Makrostruktur**) wurde untersucht. Die Schaumdichte wurde durch Wägung, die Schaumstabilität durch Messung der Drainage und Blasengrößenverteilung in Abhängigkeit der Zeit ermittelt.

Die Schaumbildungseigenschaften von Milch sind wesentlich von dem zur **Erhitzung** angewandten Verfahren abhängig. Schäume aus Magermilch, die bei Erhitzungstemperaturen ≤ 90 °C (pasteurisiert oder hocherhitzt) hergestellt wurde, zeigen gegenüber unerhitzter Magermilch eine Abnahme der Schaumdichte und Zunahme der Schaumstabilität. Dagegen ist bei Anwendung von Erhitzungstemperaturen > 90 °C ebenfalls eine Verringerung der Schaumdichte, aber auch eine abnehmende Stabilität zu beobachten. Die Drainage von Schäumen aus ultrahoherhitzter Magermilch beträgt innerhalb der Standzeit von 20 Minuten 100 %. Rheologische Messungen an der Royal Veterinary- and Agricultural University, Department of Food Science in Kopenhagen (Dänemark) mit Hilfe eines Grenzflächenrheometer machen deutlich, dass ultrahoherhitzte Magermilch im Vergleich zu pasteurisierten oder hocherhitzten (90 °C) Proben eine geringere Grenzflächenelastizität aufweist. Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass Schäume aus ultrahoherhitzter Magermilch aufgrund der Ausbildung von weniger elastischen Grenzflächenfilmen instabiler sind.

Steigende **Aufschäumtemperaturen** führen sowohl bei Schäumen aus Magermilch als auch bei solchen aus Vollmilch zu einer zunehmenden Schaumdichte und –stabilität. Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs (4 bis 60 °C) ist eine Zunahme der Schaumdichte zwischen 4 bis 10 °C sowie 20 bis 60 °C zu beobachten. Die Schaumstabilität ist bei Temperaturen oberhalb von 20 °C deutlich höher. Schäume aus Vollmilch zeigen im Vergleich zu Schäumen aus Magermilch bei Temperaturen unterhalb von 40 °C eine wesentlich geringere Stabilität.

Die Erhöhung des **Proteingehaltes** (0,5 bis 6,0 %) der Milch führt tendenziell zu einer Verringerung des Blasendurchmessers und gleichzeitig zu einer Zunahme der Schaumdichte und -stabilität. Berechnungen zufolge entstehen in dem untersuchten Bereich mehrschichtige Grenzflächenfilme, die mit zunehmenden Proteingehalt stabiler sind. Untersuchungen der Schaumbildungseigenschaften in Abhängigkeit des **Casein-Molkenprotein-Verhältnisses** machen zudem deutlich, dass die Dichte und Stabilität der Milchsäume mit steigendem Molkenproteinanteil zunimmt. Dies korreliert mit einer zunehmenden Oberflächenspannung.

Ein Vergleich der Schaumbildungseigenschaften von **Magermilch und fetthaltiger Milch** (1,5 bis 15 % Fett) zeigt, dass die Dichte von Schäumen aus fetthaltiger Milch geringer und die Blasenverteilung breiter ist. Mit steigendem Fettgehalt nimmt die Schaumdichte zu. Tendenziell ist eine höhere Stabilität der Schäume mit steigendem Fettgehalt zu beobachten. Dies ist partiell auf eine steigende Viskosität der Milch zurückzuführen. Berücksichtigt werden muss darüber hinaus der spezielle Fettkugelmembranaufbau homogenisierter Milch.

Der Einfluss der Zusammensetzung der Fettkugelmembran auf die Schaumbildungseigenschaften von Milch wird ebenfalls an vergleichenden Untersuchungen von Rohmilch und homogenisierter Vollmilch deutlich. Eine Pasteurisierung (73 – 75 °C, 20 s) von Rohmilch und homogenisierter Vollmilch erhöht die Stabilität der daraus hergestellten Schäume. Rohmilch, die ohne Erhitzung homogenisiert wurde, schäumt nicht auf.

Untersuchungen der Schaumbildungseigenschaften in Abhängigkeit des pH-Wertes machen deutlich, dass eine Erhöhung des **pH-Wertes** (6,4 bis 7,0) bei Schäumen aus Magermilch zu einer Abnahme der Schaumdichte führt, wohingegen bei Schäumen aus Vollmilch keine eindeutigen Veränderungen zu beobachten sind. Sowohl bei Schäumen aus Magermilch als auch bei solchen aus Vollmilch ist eine geringere Stabilität mit steigendem pH-Wert vorhanden.

Eine **Lagerung** (4 bis 6 °C) ultrahoherhitzter Magermilch bis zu 16 Wochen führt zu einer Verringerung der Schaumbildungseigenschaften. Nach 16 Wochen Lagerung schäumt ultrahoherhitzte Magermilch nicht mehr auf. Tendenziell ist auch bei Schäumen aus fetthaltiger ultrahoherhitzter Milch eine zunehmende Instabilität in Abhängigkeit der Lagerdauer zu verzeichnen. Untersuchungen mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie zeigen bei 16 Wochen gelagerter ultrahoherhitzter Magermilch eine deutliche Zunahme an Proteinpolymeren.

Im Gegensatz zum deutlichen Einfluss der zuvor beschriebenen Faktoren sind in Abhängigkeit der **Milchsatz- und Lactosekonzentration sowie des Homogenisierungsdrucks** unter den gegebenen Bedingungen nur geringe Veränderungen der Schaumbildungseigenschaften zu beobachten.

Insgesamt wird aus den Untersuchungen zur *Makrostruktur von Milchsäumen* deutlich, dass eine zunehmende Schaumdichte zu einer zunehmenden Stabilität führt. Ausnahmen bilden Schäume aus ultrahoherhitzter Milch, die bis zu 16 Wochen gelagert wurde, sowie Schäume aus Magermilch, die bei Erhitzungstemperaturen ≤ 90 ° C (pasteurisiert oder hoch-erhitzt) hergestellt wurde.

Durch die Bestimmung einzelner Parameter wie Viskosität, Oberflächenspannung, Partikelverteilung oder pH-Wert ist keine eindeutige Vorhersage über die Schaumbildungseigenschaften der Milch möglich. Mit Hilfe neuronaler Netzanalysen (**Artificial Neuronal Networks ANN**) können dagegen mehrere Faktoren einbezogen und gewichtet werden. In Bezug auf die Schaumstabilität führt bei 80 % der untersuchten Konfigurationen die alleinige Auswertung von Bildern der Blasenstruktur von Schäumen (1 Minute Standzeit) zur richtigen Zuordnung. In Kombination mit dem Parameter pH-Wert wurde zu 100 % eine richtige Zuordnung erreicht. Hieraus kann abgeleitet werden, dass die Analyse der Strukturen von Milchsäumen durch digitale Bildaufnahmen in Kombination mit einem weiteren Einflussfaktor die Beurteilung der Schaumstabilität mit einem neuronalen Netzwerk ermöglicht.

Die Bestimmung von Proteingehalt und Proteinzusammensetzung sowie licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen ermöglichen die *Analyse der Mikrostruktur von Milchsäumen*.

In Schäumen aus Milch sind im Vergleich zur Ausgangsmilch geringfügig höhere Proteingehalte (0,4 %) vorhanden. Eine Anreicherung einer bestimmten Proteinfraction ist unter den gegebenen Untersuchungsbedingungen dagegen nicht zu erkennen.

Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Schäumen aus **unerhitzter und pasteurisierter Magermilch** wird deutlich, dass sich die Struktur der Proteinfilme an der Grenzfläche Luftblase/Lamelle bei Schäumen aus Magermilch sowohl in Abhängigkeit von der Erhitzung, als auch von der Standzeit verändert. Schäume aus unerhitzter Magermilch weisen eine unregelmäßige, raue, porenähnliche Struktur auf. Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei Schäumen aus pasteurisierter Magermilch eine regelmäßige, gekörnte Struktur auf der Luftblasenoberfläche. Mit zunehmender Standzeit wird die Struktur auf der Oberfläche der Luftblase glatter und es ist kein - unter den gegebenen Bedingungen der Auflösung des Elektronenmikroskops - erkennbares Protein (Caseinmicellen, Caseinsubmicellen oder denaturiertes Molkenprotein) direkt an der Grenzfläche zu beobachten. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass eine partielle Desorption der Proteine während der Standzeit erfolgt. Da direkt an der Grenzfläche Luftblase/Lamelle nach 20 Minuten Standzeit keine Strukturen zu erkennen sind, wird die Grenzfläche der Luftblase in Schäumen aus pasteurisierter Milch zu diesem Zeitpunkt möglicherweise überwiegend durch natives Molkenprotein oder nicht-micellares Casein stabilisiert.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Schäumen aus **pasteurisierter Vollmilch** (Aufschäumtemperatur von 50 °C) zeigen zudem, dass koalesziertes Fett auf der Oberfläche der Luftblase vorhanden ist. Die Fettkugel scheint mit der sie umgebenden Membran an die Grenzfläche zu adsorbieren und aufzubrechen, so dass sich flüssiges Fett auf der Luftblasenoberfläche ausbreiten kann. Dicht an der Grenzfläche sind Caseinmicellen und/oder denaturiertes Molkenprotein zu beobachten, dagegen sind direkt an der Grenzfläche keine eindeutigen Proteinstrukturen zu erkennen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich in Schäumen aus Vollmilch - ähnlich wie bei Schäumen aus Magermilch - direkt an der Grenzfläche Luft/Serum natives Molkenprotein oder nicht-micellares Casein befindet. Zusätzlich brechen Fettkugeln an der Grenzfläche auf und flüssiges Fett spreitet sich auf der Oberfläche.

Aus den Untersuchungen der **Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen** wird insgesamt deutlich, dass im besonderem Maße Molkenproteine oder nicht-micellares Casein die Schaumbildungseigenschaften von Milch beeinflussen. Caseinmicellen scheinen dagegen kein integraler Teil der Grenzfläche von Luft/Serum in Milchsäumen zu sein.

7. Summary

The aim of this study was to construct a test set-up capable of characterizing formation, drainage and macro- and microstructure of different milk foams.

A method for reproducible foaming of milk was developed. The foaming system established as prerequisite for this study consists of a double-walled glass body that can keep a chosen temperature. By forcing compressed air through a glass membrane in the bottom of the glass body the milk is foamed. By controlling the precision of this process the variation coefficient of 5 % was calculated for the foam density and a coefficient of 2 % for the drainage at the end of the measuring. The influence of variable chemical and technological parameters of milk on the foaming behaviours, i.e. **macrostructure** was examined. The foam density was determined by weighing, the foam stability was calculated by measuring the drainage and bubble size distribution.

The foaming properties of milk depend particularly on the applied **heat treatment**. Foams made from skim milk, produced at heating temperatures up to 90 °C (pasteurized or high heat treated), show a decrease in foam density and an increase in foam stability compared with foams of unheated skim milk. By contrast, heating temperatures of more than 90 °C cause both a reduction in foam density and stability. Foams of ultra-high-heat treated skim milk are totally drained within 20 minutes.

Interfacial rheological measurements at the Royal Veterinary- and Agricultural University, Department of Food Science in Copenhagen (Denmark) show that ultra-high-heat treated skim milk has a lower interfacial elasticity compared with pasteurized or high heat treated (90 °C) samples. From these results it can be deduced that foams of ultra-high-heat treated skim milk are less stable because they form less elastic interfacial films.

Increasing **foaming temperatures** cause higher density and higher stability of foams of both skim milk and whole milk. Within the selected temperature range (4 to 60 °C), an increase in foam density can be observed between 4 to 10 °C and 20 to 60 °C. The stability of foam is much higher at temperatures above 20 °C. Foams of whole milk have a much lower stability at temperatures below 40 °C as compared to foams of skim milk.

When raising the **protein content** of the milk from 0.5 % to 6.0 % there is a tendency of bubble size reduction and an increase in foam density and stability at the same time. According to calculations multi-layers develop which are better stabilized by increasing protein addition. Influence of **casein-whey-protein-ratio** on the foaming properties show that density and stability of the milk foams increase when the whey protein portion is increased. This increase correlates with the increase in surface tension.

A comparison of foaming properties of **skim milk and milk with fat** (1.5 to 15 % fat content) shows that the density of foams containing fat is lower and the bubble size distribution is larger. With an increase in fat content, the density of foams is increased. There is a tendency that foams of higher fat content show more stability. The reason for it can partly be explained by the increase in viscosity of the milk. Also the composition of the fat globule membrane of homogenized milk has to be considered.

The influence of the composition of the fat globule membrane on the foaming behaviour of milk also gets clear in comparing studies of raw milk and homogenized whole milk. By pasteurizing (73 – 75 °C, 20 sec) raw milk and homogenized whole milk the stability of the resulting foams increases. Raw milk, which has been homogenized without heat treatment, does not foam.

Influence of **pH** on the foaming behaviour clearly show that an increase in pH in the range 6.4 to 7.0 results in skim milk foams of lower density whereas no obvious changes is seen between samples of whole milk foams. Skim milk foams as well as whole milk foams are less stable when the pH increases.

The storage (4 to 6 °C) of ultra-high-heat treated skim milk up to 16 weeks leads to a decrease in foaming behaviour. After 16 weeks storage, ultra-high-heated skim milk does not foam anymore. Increasing storage time of ultra-high-heated low-fat and whole milk also causes a tendency of decreasing foam stability. Chromatographic analysis shows a clear increase of protein polymers for ultra-high-heated skim milk which has been stored for 16 weeks.

Unlike the clear influence of the parameters mentioned above there are only small changes of the foaming behaviour dependence on the milk salt and lactose concentration as well as homogenization pressure.

Examination of milk foam macrostructure clearly shows that an increasing foam density leads to higher stability. Foams of ultra-high-heat treated milk which has been stored up to 16 weeks, as well as foams of skim milk, which has been produced at heating temperatures of up to 90 °C (pasteurized or high heat treated) do not show the same behaviour.

Parameters such as viscosity, surface tension, particle size distribution or pH can not predict foaming behaviour of milk. On the other hand, the mentioned parameters can be included and assessed with the aid of **Artificial Neuronal Networks (ANN)**. With ANN analysis of foam image examinations, 80 % of the analysed configurations can predict foam stability. In combination with the parameter pH value, foam stability for all samples of the analysis could be predicted. It can be deduced that with the help of ANN, foam stability can be predicted by digital images in combination with one other parameter.

Light- and electron microscopy examinations make it possible to *analyse the microstructure of milk foams*.

Analysis of protein content and protein composition reveals that protein contents in milk foams are slightly higher than in pure milk. However, an enrichment of a certain protein fraction cannot be discovered under the given experiment conditions.

Electron microscopy images show clearly that the structure of the protein films at the air/water interface of skim milk foams depends on heat treatment and storage time. Foams of raw skim milk have an irregular, coarse, porous structure and foams of pasteurized skim milk have a regular and granular structure on the air/water interface. When the time after milk foaming increases, the structure of the air/water interface gets smoother and – under potential magnification– no recognizable protein (casein micelle, casein submicelle or denatured whey protein) can be detected on the interface. This indicates that a partial desorption of proteins from the interface takes place after foaming. As no structures can be seen right at the air/water interface 20 minutes after foaming, the interface of foams made from pasteurized milk is this time possibly stabilized by mainly native whey protein or non-micellar casein.

Additionally electron microscopy examinations of foams of pasteurized whole milk (foaming temperature 50 °C) show that coalescence of fat occurs on the surface of the air bubble. The fat globule seems to adsorb at the interface. When the fat globule membrane breaks the liquid fat can spread out at the surface of the bubble. Close to the interface casein submicelles and/or denatured whey protein can be recognized. However, no protein structures can be recognized at the interface. These findings indicate that native whey protein or non-micellar casein is right on the air/serum interface of whole milk foams - similar as in foams of skim milk. In addition, fat globules break on the interface and liquid fat spreads on the surface.

In summary the examinations of the macro- and microstructure of milk foams show, that especially whey proteins or non-micellar casein have an influence on the foaming behaviour of milk. Casein micelles, however, seem not to be integrated in the air/water interface of milk foams.

Literaturverzeichnis

Aguilera, J.M., Stanley, D.W.: Microstructural aspects of a fluid food: Milk. In: Microstructural principles of food processing and engineering. (Eds. Aguilera, J.M., Stanley, D.W.) pp. 293-324, AN Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland (1999).

Akers, R.J.: Foams. Academic Press, London, New York, San Francisco (1976).

Anand, K., Damodaran, S.: Dynamics of exchange between α_{S1} -casein and β -casein during adsorption at air-water interface. *J. Agr. Food Chem.* **44** (4), 1022-1028 (1996).

Anderson, M., Brooker, B.E.: Dairy Foams. In: Advances in food emulsions and foams. (Eds. Dickinson, E., Stainsby, G.) pp. 221-255, Elsevier Applied Science, London (1988).

Anderson, M., Brooker, B.E., Needs, E.C.: The role of proteins in the stabilization/destabilization of dairy foams. In: Food emulsions and foams. (Ed. Dickinson, E.) pp. 100-157, Royal Society of Chemistry, London (1987).

Andrews, A.T.: Properties of aseptically packed ultra-high-temperature milk III. Formation of polymerized protein during storage at various temperature. *J. Dairy Res.* **42** (1), 89-99 (1975).

Andrews, A.T., Brooker, B.E., Hobbs, D.G.: Properties of aseptically packed ultra-high-temperature milk. IV. Electron microscopic examination of changes occurring during storage. *J. Dairy Res.* **44**, 283-292 (1977).

Arakawa, T., Timasheff, S.N.: Stabilization of protein structures by sugars. *Biochemistry* **21** (25), 6536-6544 (1982).

Atkinson, P.J., Dickinson, E., Horne, D.S., Richardson, R.M.: Neutron reflectivity of adsorbed β -casein and β -lactoglobulin at the air/water interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (17), 2847-2854 (1995).

Augustin, M.A.: Mineral salts and their effect on milk functionality. *The Austr. J. Dairy Tech.* **55** (2), 61-64 (2000).

Auldist, M.J., Coats, S.J., Sutherland, B.J., Hardham, J.F., McDowell, G.H., Rogers, G.L.: Effect of somatic cell count and stage of lactation on the quality and storage life of ultra-high temperature milk. *J. Dairy Res.* **63**, 377-386 (1996).

Bals, A.: Verfahrenstechnik und Substratfaktoren beim Aufschäumen mit Membranen. Dissertation, Technische Universität München, Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik und Molkereitechnologie, München (2002).

Belitz, H.D., Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1992).

Besner, H.: Grenzflächenwechselwirkung und Mechanismen der Schaumstabilisierung beim Aufschäumen von Sahne. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, München (1997).

Besner, H., Kessler, H.G.: Model for foam stabilization of homogenized cream by comparative examinations with non-homogenized cream. *Milchwissenschaft* **53** (11), 609-612 (1998).

Bikerman, J.J.: Foams. Springer-Verlag, Berlin (1973).

Böhler, S.: Allgemeine Präparationstechnik in der Elektronenmikroskopie. Unterlagen von der Fa. Balzers (1969).

Boekel, M.A.J.S., Walstra, P.: Effect of heat treatment on chemical and physical changes to milkfat globules. In: Heat-induced changes in milk. (Ed. Fox, P.F.) pp. 51-65, 2. Auflage, International Dairy Federation, Brüssel (1995).

Bos, M.A., van Vliet, T.: Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants - a review. *Adv. Coll. Interface Sci.* **91** (3), 437-471 (2001).

Brew, K.: α -Lactalbumin. In: Advanced Dairy Chemistry 1. Proteins, (Eds. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H.) pp. 387-419, 3. Auflage, Kluwer Academic/Plenum, New York (2003).

Britten, M., Lavoie, L.: Foaming properties of proteins as affected by concentration. *J. Food Sci.* **57** (5), 1219-1241 (1992).

Brooker, B.E.: Observation on the air-serum interface of milk foams. *Food Microstructure* **4** (2), 289-296 (1985).

Brooker, B.E.: The stabilization of air in foods containing fat - a review. *Food structure* **12** (1), 115-122 (1993).

Brooker, B.E., Anderson, M., Andrews, A.T.: The development of structure in whipped cream. *Food Microstructure* **5** (2), 277-285 (1986).

Buchheim, W.: Neuere Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Strukturereforchung von Milch und Milchprodukten. *Welt der Milch* **15** (1971).

Buchheim, W.: Mikrostruktur von aufschlagbaren Emulsionen. *Kieler Milchw. Forsch.* **43** (4), 247-272 (1991).

Buchheim, W., Dejemek, P.: Milk and dairy-type emulsions. In: Food emulsions. (Eds. Friberg, S.E., Larsson, K.) pp. 235-278, Marcel Dekker, New York (1997).

Buchheim, W., Falk, G., Hinz, A.: Ultrastructural aspects and physicochemical properties of ultra-high-temperature (UHT)-treated coffee cream. *Food Microstructure* **5**, 181-192 (1986).

Calvo, M.M., Leaver, J., Banks, J.M.: Influence of other whey proteins on the heat-induced aggregation of α -lactalbumin. *Int. Dairy J.* **3** (8), 719-727 (1993).

Campbell, G.M., Mougeot, E.: Creation and characterisation of aerated food products. *Trends in Food Science and Technology* **10** (9), 283-296 (1999).

Cano-Ruiz, M.E., Richter, R.L.: Effect of homogenization pressure on the milk fat globule membrane proteins. *J. Dairy Sci.* **80**, 2732-2739 (1997).

- Cao, Y.H., Damodaran, S.:** Coadsorption of β -casein and bovine serum albumin at the air-water interface from binary mixture. *J. Agric. Food Chem.* **43** (10), 2567-2573 (1995).
- Chang, Y., Hartel, R.W.:** Measurement of air cell distributions in dairy foams. *Int. Dairy J.* **12**, 463-472 (2002).
- Clawin-Rädecker, I., Kiesner, C., Schlimme, E.:** Analyse der säurelöslichen Gehalte von α -Lactalbumin, β -Lactoglobulin, Serumalbumin und der Immunglobulinfraktion in pasteurisierter Milch. *Kieler Milchw. Forsch.* **52** (4), 323-334 (2000).
- Cooney, C. N.:** A study of foam formation by whey proteins. Dissertation, University of Minnesota (1974).
- Corredig, M., Dalgleish, D.G.:** Effect of different heat treatments on the strong binding interactions between whey proteins and milk fat globules in whole milk. *J. Dairy Res.* **63**, 441-449 (1996a).
- Corredig, M., Dalgleish, D.G.:** Effect of temperature and pH on the interactions of whey proteins with casein micelles in skim milk. *Food Res. Int.* **29** (1), 49-55 (1996b).
- Courthaudon, J.L., Girardet, J.M., Campagne, S., Rouhier, L.M., Campagna, S., Linden, G., Lorient, D.:** Surface active and emulsifying properties of casein micelles compared to those of sodium caseinate. *Int. Dairy J.* **9** (3-6), 411-412 (1999).
- Creamer, L.K., Berry, G.P., Mills, O.E.:** A study of the dissociation of β -casein from the bovine casein micelle at low temperature. *N. Z. J. Dairy Sci. Tech.* **12**, 58-66 (1977).
- Cumper, C.W.N.:** The stabilization of foams by proteins. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1360-1369 (1953).
- Dalgleish, D.G.:** Milk Proteins - Chemistry and Physics. In: Food Proteins. (Eds. Fox, P.F., Condon, J.J.) pp. 155-178, Applied Science Publishers LTD, England (1982).
- Dalgleish, D.G.:** Sedimentation of casein micelles during storage of ultra-high temperature milk products - a calculation. *J. Dairy Sci.* **75**, 371-379 (1992).
- Dalgleish, D.G.:** Casein micelles as colloids: Surface structures and stabilities. *J. Dairy Sci.* **81** (11), 3013-3018 (1998).
- Dalgleish, D.G., Banks, J.M.:** The formation of complexes between serum proteins and fat globules during the heating of whole milk. *Milchwissenschaft*, **46**, 75-78 (1991).
- Dalgleish, D.G., Sharma, S.K.:** Interactions between milkfat and milk proteins - the effect of heat on the nature of the complexes formed. In: Protein and fat globule modifications by heat treatment, homogenization and other technological means for high quality dairy products. Proceedings of the International Dairy Federation Seminar in Munich, pp. 7-17, IDF National Committees, Brussels (1993).
- Damodaran, S.:** Protein stabilized foams and emulsions. In: Food proteins and their applications. (Eds. Damodaran, S., Paraf, A.) pp. 57-110, Marcel Dekker, New York (1997).

- Damodaran, S., Paraf, A.:** Food proteins and their applications. Marcel Dekker, New York (1997).
- De Feijter, J.A., Benjamins, J.:** Soft-Particle model of compact macromolecules at interfaces. *J. Coll. Interface Sci.* **90** (1), 289-292 (1982).
- De Feijter, J.A., Benjamins, J.:** Adsorption kinetics of proteins at the air-water interface. In: Food emulsions and foams. (Ed. Dickinson, E.) pp. 72 –85, Royal Society of Chemistry, London (1987).
- Dickinson, E.:** Food emulsions and foams. The Royal Society of Chemistry, London (1987).
- Dickinson, E.:** An introduction to food colloids. University Press, Oxford (1992).
- Dickinson, E.:** Properties of emulsions stabilized with milk proteins: Overview of some recent developments. *J. Dairy Sci.* **80** (10), 2607-2619 (1997).
- Dickinson, E.:** Adsorbed protein layers at fluid interfaces: interactions, structure and surface rheology. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* **15** (2), 161-176 (1999).
- Dickinson, E.:** Interfacial, emulsifying and foaming properties of milk proteins. In: Advanced Dairy Chemistry Volume 1 : Proteins. (Eds. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H.) pp. 1229 -1260, 3. Auflage, Kluwer Academic/Plenum, New York (2003).
- Dickinson, E., Stainsby, G.:** Advances in food emulsions and foams. Elsevier Applied Science, London (1988).
- DIN ISO 5725-1,** Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (1997).
- Donnelly, W.J., Barry, J.G.:** Casein compositional studies. 3. Changes in irish milk for manufacturing and role of milk proteinase. *J. Dairy Res.* **50** (4), 433-441 (1983).
- Dupont, M.:** A study of reversibility in the thermodenaturation of bovine β -lactoglobulin A. *Biochimica et Biophysica Acta* **102**, 500-513 (1965).
- El-Rafey, M.S., Richardson, G.A.:** The role of surface-active constituents involved in the foaming of milk and certain milk products. I. milk proteins. *J. Dairy Sci.* **27** (1), 1-18 (1944).
- Exerowa, D., Kruglyakov, P.M.:** Foam and foam films: Theory, experiment, application. Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York (1998).
- Fains, A., Bertrand, D., Baniel, A., Popineau, Y.:** Stability and texture of protein foams: a study by video image analysis. *Food Hydrocolloids* **11**, 63-69 (1997).
- Fink, A.:** Charakterisierung technologisch bedingter Veränderungen der Emulsionsstabilität von Rahm. Dissertation Technische Universität München-Weihenstephan, München (1984).
- Fox, P.F.:** Milk proteins and historical aspects. In: Advanced dairy chemistry: 1. Proteins. (Eds. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H.) pp 1-48, 3. Auflage, Kluwer Academic/Plenum, New York (2003).

- Fox, P.F., Condon, J.J.:** Food Proteins. Applied Science Publishers LTD, England (1982).
- Fox, P.F., McSweeney, P.L.H.:** Advanced dairy chemistry: 1. Proteins. 3. Auflage, Kluwer Academic/Plenum, New York (2003).
- García-Risco, M.R., Ramos, M., López-Fandiño, R.:** Modifications in milk proteins induced by heat treatment and homogenization and their influence on susceptibility to proteolysis. *Int. Dairy J.* **12**, 679-688 (2002).
- German, J.B., O'Neill, T., Kinsella, J.E.:** Film forming and foaming behavior of food proteins. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **62** (9), 1358-1366 (1985).
- German, J.B., Phillips, L.:** Protein interactions in foams: Protein-Gas phase interactions. In: Protein functionality in food system. (Eds. Hettiarachchy, N.S., Ziegler, G.R.) pp. 181-208, Marcel Dekker, New York (1994).
- Geyer, S.:** Zur Flockungsstabilität homogenisierter UHT-Sahne in Kaffee und deren technologische Bedeutung. Dissertation Technische Universität München-Weihenstephan, München (1987).
- Goff, H.D.:** Colloidal aspects of ice cream - a review. *Int. Dairy J.* **7**, 363-373 (1997).
- Goff, H.D.:** Formation and stabilisation of structure in ice-cream and related products. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7**, 432-437 (2002).
- Goff, H.D., Verespej, A.K., Smith, A.K.:** A study of fat and air structures in ice cream. *Int. Dairy J.* **9**, 817-829 (1999).
- Graf, E., Müller, H.R.:** Fine structure and whippability of sterilized cream. *Milchwissenschaft* **20**, 302-308 (1965).
- Graham, D.E., Phillips, M.C.:** The conformation of proteins at the air-water interface and their role in stabilizing foams. In: Foams. (Ed.: Akers, R.J.) pp. 237-256, Academic Press, London (1976).
- Graham, D.E., Phillips, M.C.:** Proteins at liquid interfaces. 1. Kinetics of adsorption and surface denaturation. *J. Coll. Interface Sci.* **70** (3), 403-414 (1979a).
- Graham, D.E., Phillips, M.C.:** Proteins at liquid interfaces. 3. Molecular-Structure of adsorbed films. *J. Coll. Interface Sci.* **70** (3), 427-439 (1979b).
- Grant, M.C., Webb, C., Pandiella, S.S., Niranjan, K.:** Bubbles in Food. American Association of Cereal Chemists, USA (1999).
- Greenspan, P., Fowler, S.D.:** Spectrofluorometric studies of the lipid probe, Nil Red. *J. Lipid Res.* **26**, 781-789 (1985).
- Grufferty, M.B., Fox, P.F.:** Factors affecting the release of plasmin activity from casein micelles. *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.* **23** (2), 153-163 (1988).

Halling, P.J.: Protein-stabilized foams and emulsions. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **15** (2), 155-203 (1981).

Hambling, S.G., McAlpine, A.S., Sawyer, L.: β -lactoglobulin. In: *Advanced Dairy Chemistry – 1. Proteins.* (Ed. Fox, P.F.) pp. 141-190, 2. Auflage, Elsevier Applied Science, London (1992).

Harwalkar, V.R.: Age gelation of sterilized milks. In: *Advanced Dairy Chemistry - 1. Proteins.* (Ed. Fox, P.F.) pp. 691-734, 2. Auflage, Elsevier Applied Science Publishers, London (1992).

Harwalkar, V.R., Vreeman, H.J.: Effect of added phosphates and storage on changes in ultra-high temperature short-term sterilized concentrated skim-milk. 1. Viscosity, gelation, alcohol stability, chemical and electrophoretic analysis of proteins. *Neth. Milk Dairy J.* **32**, 94-111 (1978).

Hettiarachchy, N.S., Ziegler, G.R.: Protein functionality in food systems. Marcel Dekker, New York (1994).

Hinrichs, J.A.: Die mechanische Stabilität von Fettkugeln mit kristallinem Fettanteil im Strömungsfeld – Verfahrenstechnische Einflussgrößen und technologische Veränderungen. Fortschrittsberichte VDI Reihe 3 Verfahrenstechnik Nr. 368, VDI Verlag Düsseldorf (1994).

Hoffmann, W.: Cream. In: *Encyclopedia of Dairy Science.* (Eds. Roginski, H., Fuquay, J.W., Fox, P.F.) pp. 545–557, Academic Press, Elsevier Science (2003).

Hoffmann, W., Wiczorek, A., Borcherdig, K.: Untersuchungen zur Bildung und Stabilität von Milchschaum. *Kieler Milchw. Forsch.* **54**, 243-255 (2002).

Holt, C.: The milk salts and their interaction with casein. In: *Developments in dairy chemistry.* (Eds. Fox, P.F.) pp. 233-254, Chapman & Hall, London (1997).

Houlihan, A.V., Goddard, P.A., Kitchen, B.J., Masters, J.: Changes in structure of the bovine milk fat globule-membrane on heating whole milk. *J. Dairy Res.* **59** (3), 321-329 (1992).

Houška, M., Adam, M., Celba, J., Havlíček, Z., Jeschke, J., Kubešová, A., Neumannová, J., Pokorný, D., Šesták, J., Šrámek, P.: Milk, milk products and semiproducts. Thermo-physical and rheological properties of foods. Institute of Agricultural and Food Information, Prag (1994).

Howell, N.K., Taylor, C.: Effect of ascorbic-acid on the foaming and gelling of globular-proteins. *Int. J. Food Sci. Tech.* **30** (3), 312-334 (1995).

Husband, F.A., Wilde, P.J.: Foaming and thin behaviour of commercial caseinate: The effect of lipid content and temperature. In: *Bubbles in Food.* (Eds. Grant, M.C., Webb, C., Pandiella, S.S., Niranjan, K.) pp. 153-160, American Association of Cereal Chemists, USA (1999).

Ipsen, R., Hansen, G.H., Otte, J., Qvist, K.B.: Understanding how milk proteins behave the air-water interface: Interfacial rheometry. Posterpräsentation, Royal Veterinary- and Agricultural University, Department of Dairy and Food Science, Dänemark (2000).

Jelen, P., Rattray, W.: Thermal denaturation of whey proteins. In: Heat-induced changes in milk. (Ed. Fox, P.F.) pp. 66-80, 2. Auflage, International Dairy Federation, Brüssel (1995).

Jeness, R., Koops, J.: Preparation and properties of a salt solution which simulates milk ultrafiltrate. *Neth. Milk Dairy J.* **16** (3), 153-164 (1962).

Jensen, R.G.: Handbook of milk composition. Academic Press INC, London, 1. Auflage (1995).

Kaindl, H.: Untersuchungen von Schäumen von Molkenprotein-Fett-Emulsionen. Technische Universität München, Lehrstuhl für Milchwissenschaft, München (1992).

Kaláb, M.: Electron microscopy of milk products: A review of techniques. *Scanning Electron Microscopy*, 453-472 (1981).

Kato, A., Osaka, Y., Matsudomi, Y., Kobayashi, K.: Changes in the emulsifying and foaming properties of proteins during heat denaturation. *Agr. Biol. Chem.* **47** (33), 37 (1983).

Kella, N.K., Kinsella, J.E.: Enhanced thermodynamic stability of β -lactoglobulin at low pH - a possible mechanism. *Biochem. J.* **255** (1), 113-118 (1988).

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik/Molkereitechnologie. Technische Universität München, 4. Auflage, Verlag A. Kessler, München (1996).

Kim, H.H.Y., Jimenez-Flores, R.: Heat-induced interactions between the proteins of milk fat globule membrane and skim milk. *J. Dairy Sci.* **78** (1), 24-35 (1995).

Kim, S.H., Kinsella, J.E.: Surface activity of food proteins: Relationships between surface pressure development, viscoelasticity of interfacial films and foam stability of BSA. *J. Food Sci.*, **50** (6), 1526-1530 (1985).

King, N.: Fluorescence microscopy of fat in milk and milk powder. *J. Dairy Res.* **22**, 205-210 (1955).

King, N.: The milk fat globule membrane and some associated phenomena. Commonwealth Agricultural Bureau, Farnham Royal, England (1956).

Kinsella, J.E.: Functional properties of proteins: Possible relationships between structure and functions in foams. *Food Chemistry*, **7** (4), 273-288 (1981).

Kinsella, J.E.: Milk Proteins: Physicochemical and functional properties. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **21**, 197-262 (1984).

Kinsella, J.E., Phillips, L.G.: Structure function relationships in food proteins. In: Food Proteins. (Eds. Kinsella, J.E. Soucie, W.G.) pp. 52 -77, Glenview, New York (1989).

- Konieczny, P., Uchman, W.:** Comparative characterization of surface hydrophobicity and other physico-chemical properties of selected protein preparations. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Food Science and Technology* (<http://www.ejpau.media.pl>) **5** (2) (2002).
- Krog, N., Barfod, N.M.:** Interfacial properties of emulsifier. Protein films related to Food emulsions. In: Food emulsions and foams: Theory and Practice. (Ed. Wan, P.J.) pp. 1-6, Vol. 86, American Institute of Chemical Engineers, New York (1990).
- Lauber, S., Klostermeyer, H., Henle, Th.:** On the influence of non-enzymatic crosslinking of caseins on the strength of yoghurt. *Nahrung* **45** (3), 215-217 (2001).
- Lee, S.J.E., Sherbon, J.W.:** Chemical changes in bovine milk fat globule membrane caused by heat treatment and homogenization of whole milk. *J. Dairy Res.* **69**, 555-567 (2002).
- Leviton, A., Leighton, A.:** The action of milk fat as foam depressant. *J. Dairy Sci.* **19**, 105-112 (1935).
- Leviton, A., Pallansch, M.J.:** High temperature short-time sterilised evaporated milk. IV. The retardation of gelation with condensed phosphates, manganese ions, polyhydric compounds and phosphatides. *J. Dairy Sci.* **45**, 1045-1056 (1962).
- Liang, H.-J., Murray, B.S.:** Effects of sugars on the foaming of native and dried proteins. In: Bubbles in food. (Eds. Grant, M.C., Webb, C., Pandiella, S.S., Niranjan, K.) pp. 161-170, American Association of cereal chemists, USA, (1999).
- Lieske, B., Konrad, G.:** A new approach to estimate surface hydrophobicity of proteins. *Milchwissenschaft* **49** (12), 663-666 (1994).
- Lorenzen, P. Chr.:** Verfahren zur Modifizierung von Milcheiweiß. *Kieler Milchw. Forsch.* **52** (1), 47-59 (2000).
- Lutton, E.S., Stauffer, C.E., Martin, J.B., Fehl, A.J.:** Solid and liquid monomolecular film at oil/water interfaces. *J. Coll. Interface Sci.* **30** (3), 283-284 (1969).
- Malysa, K.:** Wet foams: Formation, properties and mechanism of stability. *Adv. Colloid Interface Sci.* **40**, 37-85 (1992).
- Mather, I.H.:** A review and proposed nomenclature for major proteins of the milk-fat globule membrane. *J. Dairy Sci* **83** (2), 203-247 (2000).
- McKenzie, H.A., Sawyer, W.H.:** Effect of pH on β -lactoglobulins. *Nature* 214 (5903), 1101-1102 (1967).
- McPherson, A., Kitchen, B.J.:** Reviews of the progress of Dairy Science: The bovine milk fat globule membrane – its formation, composition, structure and behaviour in milk and dairy products. *J. Dairy Res.* **50**, 107-133 (1983).
- Meisel, H.:** Neuronale Netze zur Mermalsextraktion analytischer Ergebnisse. Tagungsband der Milchkonferenz 2001 in Berlin, Kurzfassung der Vorträge (2001).

Meisel, H., Lorenzen, P. Chr., Martin, D., Schlimme, E.: Chemometric identification of butter types by analysis of compositional parameters with neural networks. *Nahrung* **41** (2), 75-80 (1997).

Milchverordnung: Verordnung über Hygiene- und Qualitätsanforderungen an Milch und Erzeugnisse auf Milchbasis. In der Fassung der Bekanntmachung vom 20.07.2000.

Mita, T.E., Nikai, K., Hiraoka, T., Matsao, S., Matsumoto, H.: Physicochemical studies on wheat protein foams. *J. Coll. Interface Sci.*, **59** (1), 172-178 (1977).

Mitchell, J.R.: Foaming and emulsifying properties of proteins. In: Developments in food proteins - 4. Band. (Ed. Hudson, B.J.F.) pp. 291 –338, Elsevier, London (1986).

Mohammad, K.S., Fox, P.F.: Heat induced microstructural changes in caseins micelles before and after heat coagulation. *N.Z.J. Dairy Sci. Technol.*, **22**, 191-203 (1987).

Mohanty, B., Mulvihill, D.M., Fox, P.F.: Emulsifying and foaming properties of acidic caseins and sodium caseinate. *Food chemistry*, **28**, 17-30 (1988).

Morrissey, P.A.: Lactose: Chemical and physicochemical properties. In: Developments in Dairy Chemistry – 3. Lactose and minor constituents. (Ed. Fox, P.F.) pp. 1-67, Elsevier Applied Science, London (1985).

Mulder, H., Walstra, P.: The milk fat globule. Emulsion science as applied to milk products and comparable foods. PUDOC, Wageningen, Netherlands, Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, England (1974).

Mulhilvill, D.M., Fox, P.F.: Physico-chemical and functional properties of milk proteins. In: Developments in Dairy Chemistry – 4. Functional Milk Proteins. (Ed. Fox, P.F.) pp. 131-172, Elsevier Applied Science, London (1989).

Murray, B.S., Liang, H.-J.: Enhancement of the foaming properties of protein dried in the presence of trehalose. *J. Agric. Food Chem.* **47** (12), 4984-4991 (1999).

Murray, B.S., Nelson, P.V.: A novel Langmuir trough for equilibrium and dynamic measurements oil air-water and oil-water monolayers. *Langmuir*, **12** (25), 5973-5976 (1996).

Nieuwenhuijse, J.A., van Boekel, M.A.J.S.: Protein stability in sterilised milk and milk products. In: Advanced Dairy Chemistry - Volume 1: Proteins. (Eds. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H.) pp. 947-974, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003).

O'Connell, J.E., Fox, P.F.: Heat stability of milk. In: Encyclopedia of Dairy Science. (Eds. Roginski, H., Fuquay, J.W., Fox, P.F.) pp. 1321-1326, 3. Auflage, Academic Press, Elsevier Science (2003).

Oldfield, D.J., Singh, H., Taylor, M.W.: Association of β -lactoglobulin and α -lactalbumin with the casein micelles in skim milk heated in an ultra-high temperature plant. *Int. Dairy J.* **8**, 765-770 (1999).

- Patino, J.M.R., Delgado, M.D.N., Fernandez, J.A.L.:** Stability and mechanical strength of aqueous foams containing food proteins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **99** (1), 65-78 (1995).
- Phillips, L.G.:** Relationship between structural, interfacial and foaming properties of β -lactoglobulin. Dissertation, Cornell University, Ithaca, New York (1992).
- Phillips, L.G., Haque, Z., Kinsella, J.E.:** A method for the measurement of foam formation and stability. *J. Food Sci.*, **52** (4), 1074-1077 (1987).
- Phillips, L.G., Hawks, S.E., German, J.B.:** Structural characteristics and foaming properties of β -lactoglobulin: effects of shear rate and temperature. *Agric. Food Chem.*, **43** (3), 613-619 (1995).
- Phillips, L.G., Schulman, W., Kinsella, J.E.:** pH and heat treatment effects on foaming of whey protein isolate. *J. Food Sci.*, **55** (4), 1116-1119 (1990).
- Phillips, L.G., Yang, S.T., Kinsella, J.E.:** Neutral salt effects on stability of whey protein isolate foams. *J. Food Sci.*, **56** (2), 588-589 (1991).
- Phillips, M.C.:** Protein conformation at liquid interfaces and its role in stabilizing emulsions and foams. *Food Technology*, **35** (1), 50-57 (1981).
- Pilhofer, G.M., Lee, H.-C., McCarthy, M.J., Tong, P.S., German, J.B.:** Functionality of milk fat in foam formation and stability. *J. Dairy Sci.* **77** (1), 55-63 (1994).
- Prins, A.:** Some physical aspects of aerated milk-products. *Neth. Milk Dairy J.* **40**, 203-215 (1986).
- Prins, A.:** Theory and practice of formation and stability of food foams. In: Food emulsions and foams. (Eds. Dickinson, E.) pp. 30-39, The Royal Society of Chemistry, London (1987).
- Prins, A.:** Principles of foam stability. In: Advances in food Emulsions and foams, (Eds. Dickinson, E., Stainsby, G.) pp. 91 –122, Elsevier Applied Science, London (1988).
- Prins, A.:** Foam stabilizing by milk proteins. Food ingredients Europe: conference proceedings. Expoconsult Publishers, Maarssen, Niederlande, 82-85 (1991).
- Rahn, O.:** Die Bedeutung der Oberflächenspannungserscheinungen für den Molkereibetrieb. *Kolloid-Zeitschrift* **15** (5), 341-346 (1922).
- Ralet, M.-C., Gueguen, J.:** Foaming properties of potato raw proteins and isolated fractions. *Lebensm. -Wiss u. Technologie* **34**, 266-269 (2001).
- Reimerdes, E.H., Herlitz, E.:** Formation of γ -caseins during cooling of raw milk. *J. Dairy Res.* **46** (2), 219-221 (1979).
- Richert, S.H., Morr, V.C., Cooney, M.C.:** Effect of heat and other factors upon foaming properties of whey protein concentrates. *J. Food Sci.* **39**, 42-48 (1974).

Roginski, H., Fuquay, J.W., Fox, P.F.: Encyclopedia of Dairy Science. 3. Auflage, Academic Press, Elsevier Science (2003).

Rusanov, A.I., Krotov, V.V., Nekrasov, A.G.: New methods for studying foams: Foaminess and foam stability. *J. Coll. Interface Sci.* **206** (2), 392-396 (1998).

Samel, R., Weaver, R.W.V., Gammack, D.B.: Changes on storage in milk processed by ultra-high sterilization. *J. Dairy Res.* **38**, 323-332 (1971).

Sanmann, F.P., Ruehe, H.A.: Some factors influencing the volume of foam milk. *J. Dairy Sci.* **13**, 48-63 (1929).

Sarker, D.K., Bertrand, D., Chtioui, Y., Popineau, Y.: Characterisation of foam properties using image analysis. *Journal of Texture Study* **29** (1), 15-42 (1998).

Sawyer, L.: β -lactoglobulin. In: Advanced dairy chemistry: 1. Proteins. (Eds. Fox, P.F., McSweeney, P.L.H.) pp. 320-386, 3. Auflage, Kluwer Academic/Plenum, New York (2003).

Scheludko, A.: Colloid Chemistry. Elsevier Publishing Company (1966).

Schlimme, E., Buchheim, W.: Milch und ihre Inhaltsstoffe - Chemische und physikalische Grundlagen, Verlag Th. Mann, Gelsenkirchen (1995).

Schmidt, D.G., Both, P.: Location of α_{S1} , β - and κ -Casein in artificial casein micelles. *Milchwissenschaft* **37** (6), 336-337 (1982).

Schmidt, D.G., Buchheim, W.: The application of electron microscopy in dairy research. *Journal of Microscopy* **167**, 105-121 (1992).

Schmidt, D.G., Walstra, P., Buchheim, W.: The size distribution of casein micelles in cow's milk. *Neth. Milk Dairy J.* **27**, 128-142 (1999).

Schokker, E.P., Bos, M.A., Kuijpers, A.J., Wijnen, M.E., Walstra, P.: Spreading of oil from protein stabilised emulsions at air/water interfaces. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* **26** (4), 315-327 (2002).

Schubert, H., Behrend, O.: Emulsionen und Schäume: Gemeinsamkeiten und Unterschiede. Tagungsband DECHEMA/VDI-GVC-Symposium, Baden-Baden (2001).

Sharma, S.K., Dagleish, D.G.: Interaction between milk serum proteins and synthetic fat globule membrane during heating of homogenized whole milk. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 1407-1412 (1993).

Sharp, P.F., Myers, R.P., Guthrie, E.S.: Accumulation of protein in the foam of skim milk. *J. Dairy Sci.* **19**, 655-662 (1936).

Shimizu, M., Saito, M., Yamauchi, K.: Emulsifying and structural properties of β -lactoglobulin at different pHs. *Agric. Biol. Chem.* **49** (1), 189-194 (1985).

Siedel, J., Hesse, A.: Über das Schäumen der Milch bei der Entrahmung mittels Zentrifugen. *Molkerei-Zeitung* **14**, 637-638, 654-656 (1900).

Singh, H.: Heat-induced changes in casein, including interactions with whey proteins. In: Heat-induced changes in milk. (Ed. Fox, P.F.) pp. 86-99, 2. Auflage, International Dairy Federation, Brüssel (1995).

Singh, H., Latham, J.M.: Heat stability of milk: Aggregation and dissociation of protein at ultra-high temperatures. *Int. Dairy J.* **3**, 225-237 (1993).

Smith, A.K., Goff, H.D., Kakuda, Y.: Whipped cream structure measured by quantitative stereology. *J. Dairy Sci.* **82**, 1635-1642 (1999).

Smith, A.K., Kakuda, Y., Goff, H.D.: Changes in protein and fat structure in whipped cream caused by heat treatment and addition of stabilizer to the cream. *Food Res. Int.* **33** (8), 697-706 (2000).

Snoeren, T.H.M., Both, P.: Proteolysis during storage of UHT-sterilised whole milk. 2. Experiments with milk heated by the indirect system for 4 seconds at 142 °C. *Neth. Milk Dairy J.*, **35**, 113-119 (1981).

Snoeren, T.H.M., van Riel, J.A.M., Both, P.: Proteolysis during storage of UHT-sterilised whole milk. 1. Experiments with milk heated by the direct system for 4 seconds at 142 °C. *Neth. Milk Dairy J.*, **33**, 31-39 (1979).

Stanley, D.W., Goff, H.D., Smith, A.K.: Texture-structure relationships in foamed dairy emulsions. *Food Res. Int.* **29** (1), 1-13 (1996).

Swaigood, H.E.: Chemistry of milk protein. In: Developments in Dairy Chemistry: 1. Proteins (Ed. Fox, P.F.) pp. 1 –59, Applied Science Publishers, London (1982).

Timashef, S.N.: Infrared spectra and protein conformation in aqueous solutions. *J. Biol. Chem.* **242**, 5467-5473 (1967).

Tolstoguzov, V.B.: Protein-Polysaccharide interactions. In: Food proteins and their applications. (Eds. Damodaran, S., Paraf, A.) pp. 171-223, Marcel Dekker, New York (1997).

Townend, R., Kumosins, T.F., Tiamshef, S.N.: Circular dichroism of variants of β -lactoglobulin. *J. Biol. Chem.* **242** (19), 4538-4545 (1967).

Townsend, A.A., Nakai, S.: Relationships between hydrophobicity and foaming characteristics of food proteins. *J. Food Sci.* **48** (2), 588-594 (1983).

Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten: Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) Band VI, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 4. Auflage, 1985.

Vries, A.J.: Foam stability - a fundamental investigation of the factors controlling the stability of foams. Rubber-Stichting, Niederlande (1957).

Walstra, P.: Principles of foam formation and stability. In: Foams: physics, chemistry and structure, (Eds. Wilson, A.J.) pp. 1 –15, Springer-Verlag, London (1989).

Walstra, P.: On the stability of casein micelles. *J. Dairy Sci.* **73** (8), 1965-1979 (1990).

Walstra, P.: Physical, chemistry of milk fat globules. In: *Advanced Dairy Chemistry: 2. Lipids.* (Eds. Fox, P.F.) pp. 131–178, 2. Auflage, Chapman & Hall, London (1994).

Walstra, P.: Casein submicelles: do they exist? *Int. Dairy J.* **9**, 189-192 (1999).

Walstra, P., DeRoos, A.L.: Proteins at air-water and oil-water interfaces - static and dynamic aspects. *Food Rev. Inter.* **9** (4), 503-525 (1993).

Walstra, P., Geurts, T.J., Noomen, A., Jellema, A., van Boekel, M.A.J.S.: Dairy technology - Principles of milk properties and processes. Marcel Dekker, New York (1999).

Walstra, P., Jenness, R., Badings, H.T.: Dairy chemistry and physics. Wiley, New York (1984).

Walstra P., Oortwijn, H.: Effect of globule size and concentration on creaming in pasteurised milk. *Neth. Milk Dairy J.* **36**, 103-113 (1975).

Walstra, P., Oortwijn, H.: The membranes of recombined fat globules III. Mode of formation. *Neth. Milk Dairy J.*, **36**, 103-113 (1982).

Walstra, P., van Vliet, T., Kloek, W.: Crystallization and rheological properties of milk fat. In: *Advanced Dairy Chemistry – Lipids.* (Ed. Fox, P.F.) pp. 179-211, 2. Auflage, Chapman & Hall, London (1995).

Waniska, R.D., Kinsella, J.E.: Foaming properties of proteins: evaluation of a column aeration apparatus using ovalbumin. *J. Food Sci.* **44**, 1398-1411 (1979).

Waniska, R.D., Kinsella, J.E.: Surface properties of β -lactoglobulin: Adsorption and rearrangement during film formation. *J. Agric. Food Chem.*, **33** (6), 1143-1152 (1985).

Waniska, R.D., Kinsella, J.E.: Foaming and emulsifying properties of glycosylated-lactoglobulin. *Food Hydrocolloids* **2** (6), 439-449 (1988).

Ward, A.F.H., Tordai, J.: Time-dependence of boundary tensions of solutions: 1. The role of diffusion in time effects. *J. Chem. Phys.* **39**, 453 (1946).

Ward, B.R., Goddard, S.J., Augustin, M.A., McKinnon, I.R.: EDTA-induced dissociation of casein micelles and its effect on foaming properties of milk. *J. Dairy Res.* **64** (4), 495-504 (1997).

Webb, B.H.: The production and use of concentrated skim milk foam. *J. Dairy Sci.* **24** (10), 829-834 (1941).

Weaire, D.L., Hutzler, S.: The physics of foams. Clarendon Press, Oxford (1999).

Wieczorek, A.: Charakterisierung von Milchschaum und Einflussfaktoren auf seine Bildung und Stabilität. Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Chemie und Technologie der Milch, Standort Kiel (2002).

Wilde, P.J.: Interfaces: their role in foam and emulsion behaviour. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **5** (3-4), 176-181 (2000).

-
- Wilson, A.J.:** Foams: Physics, Chemistry and Structure. Springer-Verlag, London (1989).
- Wilson, A.J., Robards, A.W.:** Application of cryo-microscopical techniques to the investigation of protein stabilised foams. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **93**, 53-54 (1988).
- Wong, D.W.S., Camirand, W.M., Pavlath, A.E.:** Structures and functionalities of milk proteins. *CRC Cri. Rev. Food Sci. Nutrition* **36**, 807-844 (1996).
- Ye, A., Singh, H., Oldfield, D.J., Anema, S.:** Kinetics of heat induced association of β -lactoglobulin and α -lactalbumin with milk fat globule membrane in whole milk. *Int. Dairy J.* **14**, 389-398 (2004).
- Yu, M.A.; Damodaran, S.:** Kinetics of protein foam destabilization: Evaluation of a method using bovine serum albumin. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 1563- (1991).
- Zayas, J.F.:** Functionality of proteins in food. Springer-Verlag, New York (1997).
- Zhang, Z., Dalgleish, D.G., Goff, H.D.:** Effect of pH and ionic strength on competitive adsorption to air/water interfaces in aqueous foams made with mixed milk proteins. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **34**, 113-121 (2004).
- Zhu, H., Damodaran, S.:** Heat-induced conformational changes in whey protein isolate and its relation to foaming properties. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 846-855 (1994).
- Zin El-Din, M., Aoki, T., Kako, Y.:** Polymerisation and degradation of casein in UHT milk during storage. *Milchwissenschaft* **46**, 284-287 (1991).

Anhang

A.1 Berechnungen

1. Berechnung der Oberflächenspannung (γ) nach Houška et al. [1994]:

Für Vollmilch:

$$\gamma = 4,74 * 10^{-2} - 9,02 * 10^{-5} * t - 3,79 * 10^{-7} * t^2$$

Für Magermilch:

$$\gamma = 5,21 * 10^{-2} - 1,52 * 10^{-4} * t - 1,97 * 10^{-7} * t^2$$

s = 0,002 N/m

t = Temperatur

Gilt im Temperaturbereich von 0 bis 80 °C

2. Berechnung des Proteingehaltes an der Grenzfläche in Schäumen aus Milch (s. Kap. 4.3.3)

$$\text{Spezifische volumenbezogene Oberfläche } S_V = \frac{6}{d_{32}}$$

d_{32} ist der oberflächenbezogene arithmetische Durchmesser. Wird d in μm gemessen, so erhält man S_V in m^2 pro ml.

Bei einem Proteingehalt von 0,5 % betrug der durchschnittliche d_{32} -Wert 0,4 mm bzw. 400 μm .

$$\Rightarrow S_V = \frac{6}{400} = 0,015 \text{ m}^2 / \text{ml Schaum}$$

Die Dichte bei Schäumen aus Retentat-Permeat-Gemisch mit 0,5 % Protein betrug 0,1 g/cm^3 .

\Rightarrow In 200 ml Schaum sind 20 ml Flüssigkeit enthalten. 180 ml (200 ml – 20 ml) sind Luft.

$$\Rightarrow 180 \text{ ml} \times 0,015 \text{ m}^2 / \text{ml} = 2,7 \text{ m}^2$$

Die Oberfläche der im Schaum enthaltenen Luftblasen (180 ml) beträgt bei einem d_{32} -Wert von 0,5 mm insgesamt 2,7 m^2 .

Unter der Voraussetzung, dass die Proteinkonzentration im Schaum mit der Proteinkonzentration der Ausgangsmilch übereinstimmt sind bei Schäumen aus Retentat-Permeat-Gemischen mit 0,5 % Protein und einer Dichte von 0,1 g/cm^3 0,1 g Protein im Schaum enthalten. Somit stehen zur Stabilisierung von 2,7 m^2 Oberfläche 0,1 g Protein zur Verfügung. Dies bedeutet, dass ungefähr **37 mg Protein/ m^2** an die Grenzfläche adsorbieren können.

$$\Rightarrow \frac{100 \text{ mg}}{2,7 \text{ m}^2} = 37 \text{ mg} / \text{m}^2$$

A.2 Zusätzliche Abbildungen

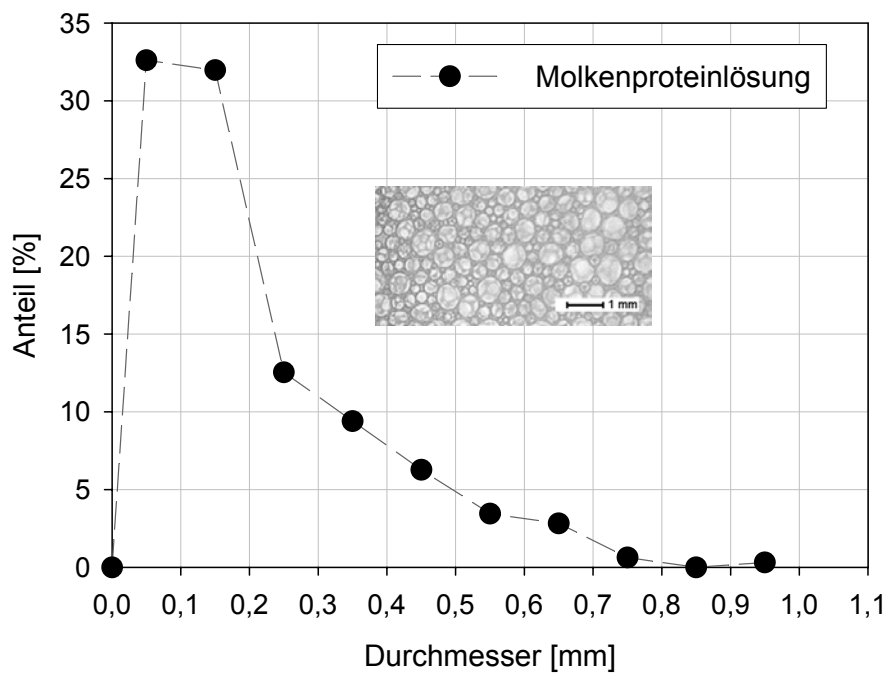


Abb. A 1: Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Molkenproteinlösung nach 20 Minuten Standzeit

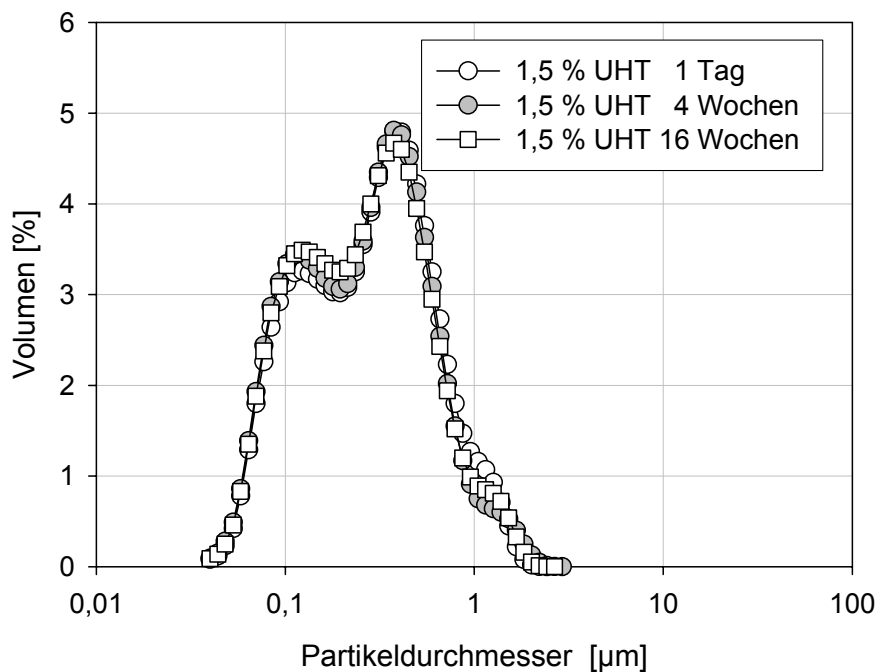


Abb. A 2: Partikelverteilung [μm] von ultrahocherhitzter fettarmer Milch (1,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

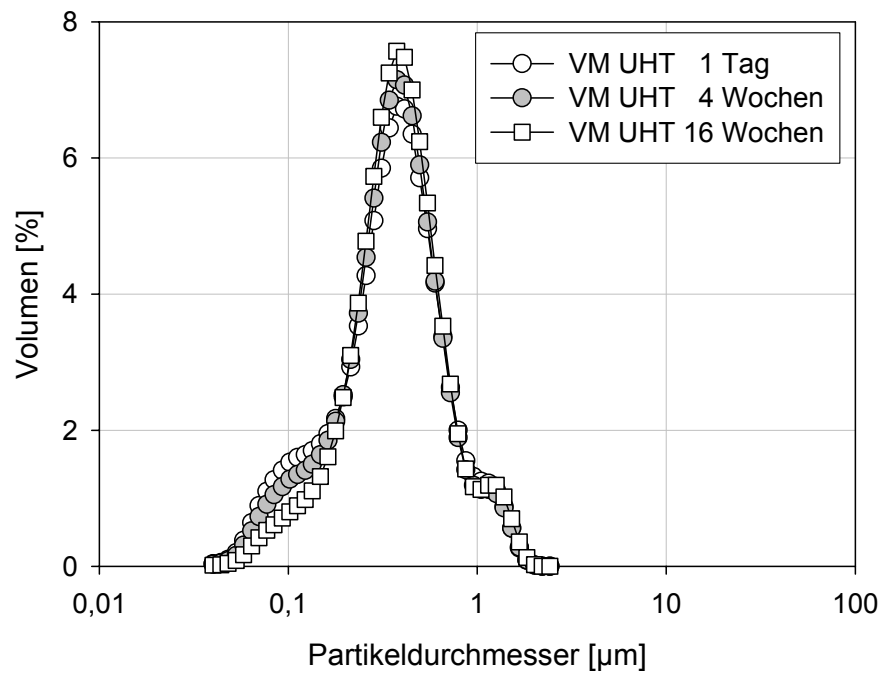


Abb. A 3: Partikelverteilung [µm] von ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

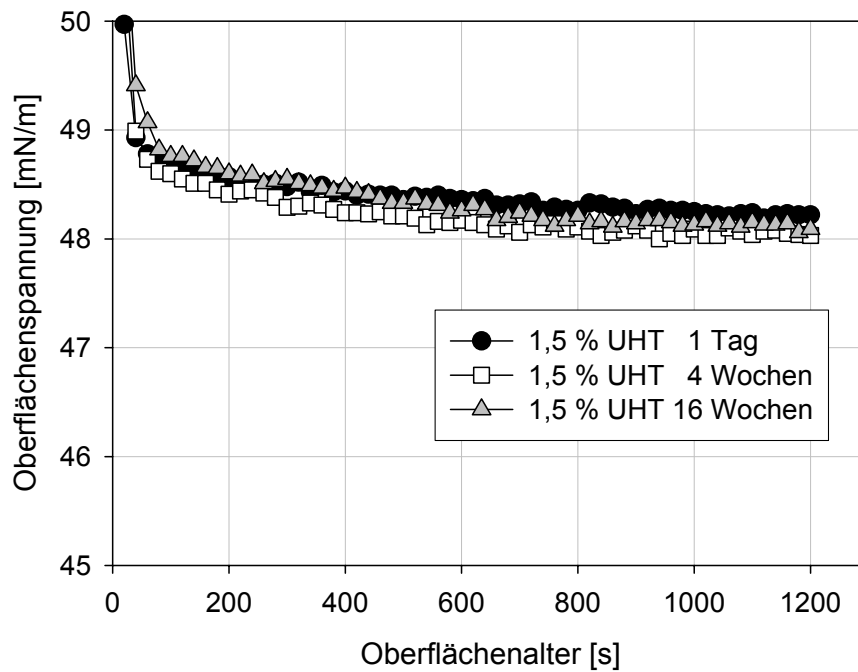


Abb. A 4: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von ultrahocherhitzter fettarmer Milch (1,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

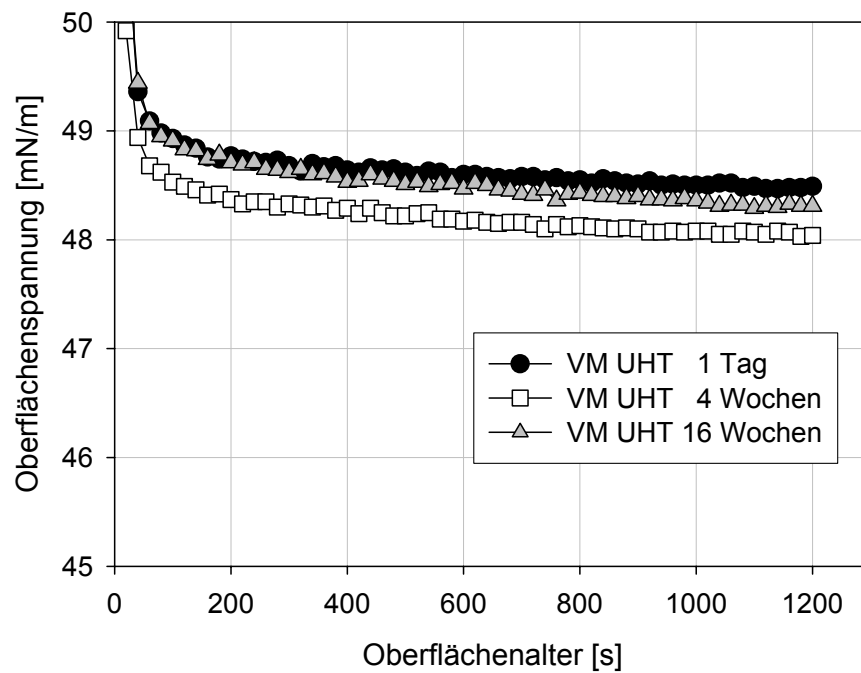


Abb. A 5: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

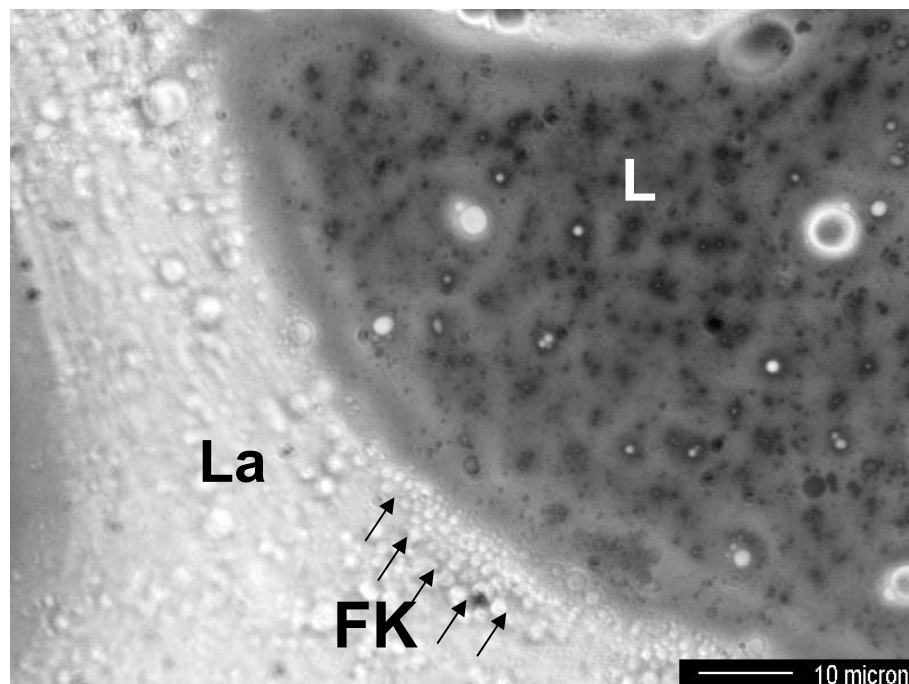


Abb. A 6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Lamelle und angrenzender Luftblase eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit (FK = Fettkugeln, L = Luftblase, La = Lamelle)

A.3 Zusätzliche Tabellen

Tab. A 1: Oberflächenspannung nach 20 Minuten Messzeit (kein Gleichgewicht) sowie Viskosität [mPa*s] von pasteurisierter in Abhängigkeit des Proteingehaltes der Versuchsreihen 1 und 2 (s. Kap. 4.3.3)

Proteingehalt [%]	Oberflächenspannung [mN/m]	Viskosität mPa*s	Proteingehalt [%]	Oberflächenspannung [mN/m]	Viskosität mPa*s
MM V2	48,4	1,10	MM V1	49,0	1,12
0,5	45,4	0,73	4,0	47,2	1,14
1,0	45,4	0,73	4,5	47,1	1,32
1,5	45,6	0,75	5,0	47,1	1,34
2,0	45,5	0,74	5,5	47,1	1,49
2,5	45,4	0,79	6,0	47,1	1,10
3,0	45,5	0,87			

Tab. A 2: Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1 Minute Standzeit

Proteingehalt [%]	d ₅₀ [mm]	± SD	Spannweite [mm]	± SD
0,5	0,35	0,02	1,03	0,30
1,0	0,24	0,01	0,58	0,06
1,5	0,21	0,01	0,58	0,02
2,0	0,22	0,01	0,62	0,03
2,5	0,24	0,03	0,61	0,10
3,0	0,21	0,03	0,65	0,09
4,0	0,17	0,01	0,41	0,03
4,5	0,17	0,01	0,57	0,07
5,0	0,19	0,01	0,51	0,07
5,5	0,19	0,01	0,45	0,004
6,0	0,18	0,01	0,39	0,04

Tab. A 3: Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 20 Minuten Standzeit

Proteingehalt [%]	d ₅₀ [mm]	± SD	Spannweite [mm]	± SD
0,5	0,51	0,03	2,05	0,04
1,0	0,39	0,02	0,91	0,003
1,5	0,31	0,02	1,03	0,07
2,0	0,41	0,07	0,95	0,06
2,5	0,43	0,03	1,09	0,03
3,0	0,39	0,001	0,94	0,04
4,0	0,25	0,03	0,89	0,07
4,5	0,26	0,03	0,78	0,02
5,0	0,26	0,01	0,76	0,08
5,5	0,25	0,01	0,72	0,07
6,0	0,22	0,02	0,75	0,09

Tab. A 4: Trockenmasse und Mineralstoffgehalt von mikrofiltrierter Magermilch sowie von ultrafiltriertem Retentat aus der Mikrofiltration der Magermilch

Probe	TM [%]	Mineralstoffgehalt [%]	Calcium [%]
Retentat MF ¹⁾	13,41	1,09	0,37
Retentat UF ²⁾	1,81	0,05	0,01
Permeat UF ³⁾	5,03	0,41	0,035

¹⁾ Aufkonzentrierung von Caseinen („Caseinlösung“)

³⁾ Aufkonzentrierung von Molkenproteinen („Molkenproteinlösung“)

⁴⁾ Lactosegehalt 4,04 %

Tab. A 5: Viskosität membranfiltrierter Magermilch in Abhängigkeit vom Casein-Molkenprotein-Verhältnis

Probe	Viskosität [mPa*s]
Caseinlösung	0,76
Casein:MP 80:20	0,72
Casein:MP 60:40	0,73
Casein:MP 40:60	0,75
Casein:MP 20:80	0,75
Molkenproteinlösung	0,69

Tab. A 6: Größenverteilungparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwerte ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 Minute Standzeit in Abhängigkeit vom Lactosegehalt

Probe	Lactosegehalt [%]	Spannweite [mm]	± SD	d_{10} [mm]	± SD	$d_{50,0}$ [mm]	± SD
MM PAST	5,0	0,50	0,07	0,23	0,02	0,23	0,02
MM PAST	5,5	0,47	0,04	0,20	0,01	0,20	0,01
MM PAST	6,0	0,46	0,14	0,22	0,02	0,21	0,02
MM PAST	6,5	0,47	0,05	0,20	0,01	0,19	0,02
MM PAST	7,0	0,44	0,02	0,21	0,02	0,19	0,03
VM PAST	4,9	0,58	0,05	0,27	0,01	0,26	0,01
VM PAST	5,5	0,53	0,06	0,26	0,02	0,25	0,02
VM PAST	6,0	0,72	0,14	0,28	0,02	0,25	0,02
VM PAST	6,5	0,70	0,21	0,28	0,04	0,28	0,04
VM PAST	7,0	0,57	0,05	0,29	0,03	0,28	0,04

Tab. A 7: Größenverteilungsparameter (Spannweite, mittlerer Blasendurchmesser (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom Lactosegehalt

Probe	Lactosegehalt [%]	Spannweite [mm]	± SD	d_{10} [mm]	± SD	$d_{50,0}$ [mm]	± SD
MM PAST	5,0	0,95	0,07	0,32	0,02	0,28	0,02
MM PAST	5,5	0,82	0,10	0,29	0,01	0,25	0,01
MM PAST	6,0	0,78	0,03	0,30	0,02	0,28	0,02
MM PAST	6,5	0,77	0,06	0,31	0,02	0,28	0,02
MM PAST	7,0	0,73	0,04	0,28	0,002	0,25	0,01
VM PAST	4,9	1,25	0,45	0,39	0,04	0,35	0,04
VM PAST	5,5	1,62	0,26	0,45	0,04	0,36	0,03

Tab. A 8: Zusammensetzung der Milchsatzlösung [nach Jennes & Koops, 1962]

Salz	Einwaage g/l	Na	K	Ca	Mg	P	Cl	Citr.	SO ₄	CO ₂
- mg/l -										
KH ₂ PO ₄	1,58		45,4			36,0				
K ₃ citrat H ₂ O	1,20		43,4					70		
Na ₃ citrat 5H ₂ O	2,12	42,0						115,1		
K ₂ SO ₄	0,18		8,0						9,9	
CaCl ₂ 2H ₂ O	1,32			35,9			63,8			
MgCl ₂ 6H ₂ O	0,65				7,8		22,7			
K ₂ CO ₃	0,30		17							9,5
KCl	0,60		31,4				28,5			
KOH für pH 6,6	2,25		8,8							
Total	mg/100ml	42,0	154,0	35,9	7,8	36,0	115,0	185,1	9,9	9,5
	mmol/l	18,3	39,4	9,0	3,2	11,6	32,4	9,6	1,0	2,2

Tab. A 9: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom Salzgehalt

Probe	Standzeit [min]	Salzgehalt [%]	Spannweite [mm]	± SD	$d_{50,0}$ [mm]	± SD	d_{10} [mm]	± SD
MM PAST	1	0,8	0,45	0,06	0,18	0,02	0,19	0,01
MM PAST	1	1,0	0,48	0,04	0,19	0,01	0,19	0,01
MM PAST	1	1,5	0,50	0,05	0,19	0,01	0,19	0,01
MM PAST	1	2,0	0,42	0,04	0,18	0,02	0,19	0,02
MM PAST	20	0,8	0,83	0,03	0,32	0,03	0,31	0,02
MM PAST	20	1,0	0,98	0,11	0,29	0,03	0,33	0,03
MM PAST	20	1,5	0,86	0,03	0,25	0,02	0,29	0,02
MM PAST	20	2,0	0,87	0,06	0,25	0,03	0,29	0,03

Tab. A 10: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}), und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit in Abhängigkeit des Salzgehaltes

Probe	Salzgehalt [%]	Spannweite [mm]	± SD	$d_{50,0}$ [mm]	± SD	d_{10} [mm]	± SD
VM PAST	0,8	0,58	0,04	0,26	0,01	0,27	0,04
VM PAST	1,0	0,57	0,07	0,23	0,02	0,24	0,07
VM PAST	1,5	0,50	0,03	0,23	0,01	0,24	0,03
VM PAST	2,0	0,57	0,04	0,23	0,02	0,24	0,04

Tab. A 11: Viskosität und mittlerer volumenbezogener Durchmesser (d_{43}) von Rohmilch (RM), pasteurisierter Vollmilch (VM) sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck (Der Fettgehalt der Rohmilch (RM) und der Vollmilch (VM) betrug 3,5 %)

Probe	Druck [bar]	Erhitzungsverfahren	Viskosität [mPa*s]	$d(4,3)$ [µm]
RM		-	1,31	3,07
VM	50	-	1,12	1,52
VM	100/50	-	1,14	0,85
VM	200/50	-	1,17	0,52
VM	250/50	-	1,23	0,48
VM		PAST	1,15	3,06
VM	50	PAST	1,27	1,50
VM	100/50	PAST	1,28	0,76
VM	200/50	PAST	1,39	0,44
VM	250/50	PAST	1,41	0,39

Tab. A 12: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwerte ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 1 Minute Standzeit

Probe	Spannweite [mm]	± SD	d_{10} [mm]	± SD	$d_{50,0}$ [mm]	± SD
VM *	0,69	0,08	0,19	0,01	0,17	0,01
VM 50 bar	0,55	0,04	0,21	0,01	0,21	0,01
VM 100/50 bar	0,54	0,04	0,23	0,01	0,20	0,01
VM 200/50 bar	0,50	0,04	0,20	0,003	0,18	0,002
VM 250/50 bar	0,58	0,04	0,22	0,01	0,19	0,01

* Pasteurisiert nicht homogenisiert

Tab. A 13: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 20 Minuten Standzeit

Probe	Spannweite [mm]	± SD	d_{10} [mm]	± SD	$d_{50,0}$ [mm]	± SD
VM*	0,98	0,08	0,34	0,02	0,28	0,01
VM 50 bar	0,86	0,06	0,30	0,003	0,30	0,01
VM 100/50 bar	0,88	0,06	0,29	0,02	0,26	0,02
VM 200/50 bar	0,87	0,06	0,30	0,01	0,27	0,02
VM 250/50 bar	0,94	0,05	0,31	0,02	0,31	0,01

Tab. A 14: Viskosität [mPa*s] von pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH-Wert	Viskosität [mPa*s]
6,40	1,17
6,50	1,38
6,70	1,29
6,90	1,28
7,00	1,46

Tab. A 15: Spannweiten der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1 Minute Standzeit

pH-Wert	Spannweite [mm]	Spannweite [mm]
	VM 1 Minute	VM 20 Minuten
6,40	0,57	1)
6,50	0,59	1,66
6,70	0,65	1)
6,90	0,65	2)
7,00	0,65	1)

- 1) Für eine statistische Auswertung waren zu wenig Blasen (< 200) vorhanden
- 2) Das Schaumvolumen nahm innerhalb von 10 Minuten überproportional ab, so dass eine digitale Bildaufnahme der Verteilung der Blasendurchmesser nicht möglich war

Tab. A 16: Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwerte ($d_{50,0}$) der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch nach 1 Minute Standzeit in Abhängigkeit der Lagerungsdauer der Milch

Probe	Lagerungsdauer	Spannweite [mm]	d_{10} [mm]	$d_{50,0}$ [mm]
MM UHT	1 Tag	0,49	0,21	0,19
MM UHT	4 Wochen	0,48	0,18	0,15
1,5 % UHT	1 Tag	0,58	0,19	0,16
1,5 % UHT	4 Wochen	0,43	0,16	0,15
1,5 % UHT	16 Wochen	0,43	0,18	0,17
3,5 % UHT	1 Tag	0,52	0,20	0,19
3,5 % UHT	4 Wochen	0,42	0,16	0,15
3,5 % UHT	16 Wochen	0,68	0,23	0,20

Tab. A 17: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit

Probe	18	19	20	21
Proteinfraktion*	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]
α_S -Casein (a)	45	45	37	42
β -Casein (b)	27	28	34	31
κ -Casein (c)	9	9	11	9
β -Lactoglobulin (d)	15	13	14	15
α -Lactalbumin (e)	4	5	5	4
γ_3 -Casein (f)				
Casein	81	82	82	81
MP	19	18	18	19

Probe 18: Magermilch pasteurisiert

Probe 19: pH-Wert von 6,5

Probe 20: pH-Wert von 6,7

Probe 21: pH-Wert von 7,0

*) a,b,c,d,e,f s. Abb. 4.72

Tab. A 18: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit

Probe	22	23	24	25
Proteinfraktion*	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]
α_S -Casein (a)	48	47	46	44
β -Casein (b)	25	26	28	28
κ -Casein (c)	9	9	10	10
β -Lactoglobulin (d)	13	14	12	14
α -Lactalbumin (e)	4	3	4	4
γ_3 -Casein (f)				
Casein	83	82	84	82
MP	17	18	16	18

Probe 22: Vollmilch pasteurisiert

Probe 23: pH-Wert von 6,5

Probe 24: pH-Wert von 6,7 nach

Probe 25: pH-Wert von 7,0

*) a,b,c,d,e,f s. Abb. 4.72

Tab. A 19: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus erhitzter Magermilch (90 °C, 120 °C, UHT) mit unterschiedlichen pH-Werten nach 1 Minute Standzeit

Probe	10	11	12
Proteinfraktion*	Anteil [%]	Anteil [%]	Anteil [%]
α_S -Casein (a)	41	40	40
β -Casein (b)	19	22	19
κ -Casein (c)	10	10	11
β -Lactoglobulin (d)	18	15	16
α -Lactalbumin (e)	9	10	10
γ_3 -Casein (f)	3	3	3
Casein	73	75	74
MP	27	25	26

Probe 10: Schaum aus Magermilch (90 °C) nach 1 Minute Standzeit

Probe 11: Schaum aus Magermilch (120 °C) nach 1 Minute Standzeit

Probe 12: Schaum aus ultrahocherhitzter Magermilch nach 1 Minute Standzeit

*) a,b,c,d,e,f s. Abb. 4.72

A.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung in Kapitel 2: Theoretischer Teil

Abb. 2.1:	Modell der nativen Fettkugelmembran [nach Singer & Nicholson, 1972 sowie McPherson & Kitchen, 1983, zit. n. Hinrichs, 1994]	4
Abb. 2.2:	Submicellen-Modell einer Caseinmicelle [Walstra et al., 1999]	6
Abb. 2.3:	Vereinfachtes Schema der wichtigsten dynamischen Gleichgewichte zwischen Caseinmicellen und Milchserum [Walstra et al., 1999]	7
Abb. 2.4:	Modellhafte Darstellung der Fettkugelmembran einer homogenisierten Milch [nach Walstra, 1994]	10
Abb. 2.5:	Denaturierungsgrade von β -Lactoglobulin [nach Dannenberg, 1986]	12
Abb. 2.6:	Einfluss des Gasanteils auf die Makrostruktur von Schäumen	16
Abb. 2.7:	Grenzflächenverhalten von Emulgatoren verschiedener Stoffklassen [Damodaran, 1997]	17
Abb. 2.8:	Schematische Darstellung von adsorbierten Proteinen an einer Grenzfläche [Dickinson, 1992]	18
Abb. 2.9:	Modellvorstellung der Ostwald-Reifung [nach Bals, 2002]	19
Abb. 2.10:	Modellvorstellung des Gibbs-Marangoni-Effektes	20
Abb. 2.11:	Modellvorstellung der Schaumbildung und Stabilisierung von Schäumen aus nicht homogenisierter Sahne [nach Hoffmann, 2003]	22
Abb. 2.12:	Schematische Darstellung proteinstabilisierter Grenzflächen in Abhängigkeit der Tertiärstruktur der Proteine	25

Abbildungen in Kapitel 3: Material und Methoden

Abb. 3.1:	Bestimmung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate	36
Abb. 3.2:	Messung der dynamischen Oberflächenspannung und der Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m]	37
Abb. 3.3:	Bearbeitung digitaler Bilder zur Auswertung der Blasengrößenverteilung	40
Abb. 3.4:	Histogramm und daraus abgeleitete annähernde Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen	41
Abb. 3.5:	Aufbau des CIR 100 Interfacial Tensiometer	44
Abb. 3.6:	Herstellung eines Sandwich-Präparates	46
Abb. 3.7:	Gefrierbruchtechnik	47

Abbildungen in Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4.1:	Aufschäumen von Milch mit Luft durch eine Glasfritte	50
Abb. 4.2:	Bestimmung der Drainageflüssigkeit und Blasengrößenverteilung	50
Abb. 4.3:	Dichte von Schäumen aus Versuchsreihe 1 bis 4	51
Abb. 4.4:	Wiederholgrenze (r) der Drainage in Abhängigkeit der Zeit [s] von Schäumen der Versuchsreihen 1 bis 4	53
Abb. 4.5:	Drainage [%] in Abhängigkeit von der Zeit [s]	54
Abb. 4.6:	Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur (Vollmilch bildete bei 20 °C keinen Schaum)	56
Abb. 4.7:	Bildausschnitte der Schäume (4 °C, 10 °C, 30 °C und 60 °C), sowie arithmetische Mittelwerte (d_{10} [mm]) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur	57
Abb. 4.8:	Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit der Aufschäumtemperatur nach 1 Minute Standzeit	58
Abb. 4.9:	Bildausschnitte der Schäume (30 °C, 40 °C und 60 °C), sowie arithmetische Mittelwerte (d_{10} [mm]) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur	60
Abb. 4.10:	Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 1 Minute Standzeit	61
Abb. 4.11:	Drainage [%] von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 1 und 20 Minuten Standzeit	62
Abb. 4.12:	Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur nach 20 Minuten Standzeit	63
Abb. 4.13:	Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] unterschiedlich erhitzter Magermilchproben	66
Abb. 4.14:	Dichte von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren	67
Abb. 4.15:	Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit von den Erhitzungsverfahren nach 1 Minute Standzeit	68
Abb. 4.16:	Drainage von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit	69
Abb. 4.17:	Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Magermilch in Abhängigkeit vom Erhitzungsverfahren nach 20 Minuten Standzeit	70
Abb. 4.18:	Dichte von Schäumen [g/cm^3] aus pasteurisierter Magermilch und Mischungen von Retentat und Permeat aus ultrafiltrierter Milch mit unterschiedlichen Proteingehalten	74

- Abb. 4.19: Arithmetischer Mittelwert (d_{10}) der Blasendurchmesser von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1 und 20 Minuten Standzeit **75**
- Abb. 4.20: Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Mischungen von Retentat und Permeat aus ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1 Minuten Standzeit **76**
- Abb. 4.21: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 20 Minuten Standzeit **77**
- Abb. 4.22: Drainage von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit **78**
- Abb. 4.23: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von Milchproteinlösungen in Abhängigkeit des Casein-Molkenprotein-Verhältnis **82**
- Abb. 4.24: Oberflächenspannung [mN/m] (nach 20 Minuten Messzeit), sowie Dichte von Schäumen [g/cm³] aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen und daraus hergestellten Mischungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen **83**
- Abb. 4.25: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen nach 1 Minute Standzeit **84**
- Abb. 4.26: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus Mischungen von pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen nach 1 Minute Standzeit **85**
- Abb. 4.27: Drainage von Schäumen aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen und daraus hergestellten Mischungen mit unterschiedlichen Casein-Molkenprotein-Verhältnissen nach 1 und 10 Minuten Standzeit **86**
- Abb. 4.28: Partikelgrößenverteilungen ultrahocherhitzter Magermilch, sowie ultrahocherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5; 3,5 % und 10 % **88**
- Abb. 4.29: Partikelgrößenverteilungen pasteurisierter Magermilch, sowie pasteurisierter Milch mit Fettgehalten von 3,5; 10 und 15 % Fett **89**
- Abb. 4.30: Dichte von Schäumen [g/cm³] aus ultrahocherhitzter Magermilch und ultrahocherhitzter fetthaltiger Milch (UHT - 1,5; 3,5 und 10 % Fett), sowie pasteurisierter und Magermilch und pasteurisierter fetthaltiger Milch (PAST - 3,5; 10; 15 %) **91**
- Abb. 4.31: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch und ultrahocherhitzter fetthaltiger Milch (1,5 %, 3,5 %, 10 %), sowie digitale Bildaufnahmen nach 1 Minute Standzeit **92**
- Abb. 4.32: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und fetthaltiger Milch (3,5, 10 und 15 % Fett) nach 1 Minute Standzeit **94**
- Abb. 4.33: Drainage [%] von Schäumen aus ultrahocherhitzter und pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 1 und 20 Minuten Standzeit **95**
- Abb. 4.34: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5, 3,5 und 10,0 % nach 20 Minuten Standzeit **96**

- Abb. 4.35: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Milch mit Fettgehalten von 10 und 15 % nach 20 Minuten Standzeit **98**
- Abb. 4.36: Adsorbiertes Casein und Molkenprotein [%] an der Fettkugel in Abhängigkeit von der Fettkugeloberfläche [m²] **101**
- Abb. 4.37: Dichte von Schäumen [g/cm³] aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt **105**
- Abb. 4.38: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 1 Minute Standzeit **106**
- Abb. 4.39: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 1 Minute Standzeit **107**
- Abb. 4.40: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 20 Minuten Standzeit **108**
- Abb. 4.41: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt nach 20 Minuten Standzeit **109**
- Abb. 4.42: Drainage der Schäume aus pasteurisierte Magermilch und Vollmilch nach 1,10 und 20 Minuten Standzeit **110**
- Abb. 4.43: Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Salzkonzentration **113**
- Abb. 4.44: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 1 Minute Standzeit **114**
- Abb. 4.45: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 1 Minute Standzeit **115**
- Abb. 4.46: Drainage [%] von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit des Salzgehaltes nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit **116**
- Abb. 4.47: Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 20 Minuten Standzeit **117**
- Abb. 4.48: Digitale Bildaufnahmen der Blasengrößenverteilung von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Salzgehalt nach 20 Minuten Standzeit **118**
- Abb. 4.49: Partikelgrößenverteilungen und mittlerer volumenbezogener Durchmesser (d_{43}) von pasteurisierter Vollmilch, sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck **121**
- Abb. 4.50: Dichte von Schäumen aus Rohmilch (3,5 % Fett), pasteurisierter Vollmilch sowie pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom mittleren Volumendurchmesser (d_{43}) [μm] der Milchproben **123**
- Abb. 4.51: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 1 Minute Standzeit **123**

- Abb. 4.52: Drainage von Schäumen aus Rohmilch (3,5 % Fett), pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom d_{43} -Wert [μm] nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit **125**
- Abb. 4.53: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 20 Minuten Standzeit **126**
- Abb. 4.54: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit des pH-Wertes **129**
- Abb. 4.55: Dichte von Schäumen aus pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert **130**
- Abb. 4.56: Digitale Bildaufnahmen der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und die Spannweiten der Verteilungen der Blasendurchmesser in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1 Minute Standzeit **131**
- Abb. 4.57: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1 Minute Standzeit **133**
- Abb. 4.58: Digitale Bildaufnahmen der Schäume aus pasteurisierter Magermilch und die Spannweite der Größenverteilung der Blasendurchmesser in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 20 Minuten Standzeit **134**
- Abb. 4.59: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 20 Minuten Standzeit **135**
- Abb. 4.60: Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1,10 und 20 Minuten Standzeit **136**
- Abb. 4.61: Drainage von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1,10 und 20 Minuten Standzeit **137**
- Abb. 4.62: Partikelverteilung [μm] ultrahocherhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **140**
- Abb. 4.63: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von ultrahocherhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **141**
- Abb. 4.64: Dichte von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch, sowie fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 %) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **142**
- Abb. 4.65: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer nach 1 Minute Standzeit **143**
- Abb. 4.66: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 %, die 1 Tag, 4 und 16 Wochen gelagert wurde, nach 1 Minute Standzeit **144**
- Abb. 4.67: Größenverteilung der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus ultrahocherhitzter Vollmilch (3,5 % Fett), die 1 Tag, 4 und 16 Wochen gelagert wurde, nach 1 Minute Standzeit **145**

- Abb. 4.68: Drainage von Schäumen aus ultrahocherhitzter Magermilch und ultrahocherhitzter Milch mit Fettgehalten von 1,5 % und 3,5 % in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer nach 1 und 20 Minuten Standzeit **146**
- Abb. 4.69: Bildausschnitte der Blasengrößenverteilungen von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch mit einem Fettgehalt von 1,5 % und 3,5 % Fett, die 1 Tag, 4 und 16 Wochen gelagert wurde, nach 20 Minuten Standzeit **147**
- Abb. 4.70: Größenausschlußchromatographie (FPLC) von ultrahocherhitzten Magermilchproben in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **148**
- Abb. 4.71: Struktur eines verknüpften neuronalen Netzwerkes aus drei Schichten **150**
- Abb. 4.72: Elektropherogramme von unerhitzter Magermilch und Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch **155**
- Abb. 4.73: Partikelgrößenverteilung von pasteurisierter Vollmilch und Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1, 10 und 20 Minuten Standzeit **158**
- Abb. 4.74: Lichtmikroskopische Aufnahme (400x) einer Luftblase (L) und angrenzender Lamelle in einem Schaum aus Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit **159**
- Abb. 4.75: Lichtmikroskopische Aufnahmen (400x) von Aggregaten in der innerlamellaren Flüssigkeit eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit **160**
- Abb. 4.76: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (400x) von Aggregaten in der innerlamellaren Flüssigkeit eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch (200/50 bar homogenisiert) nach 20 Minuten Standzeit (Fett: Hellgelbe Farbe) **161**
- Abb. 4.77: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme (1000x) von einem Aggregat in der innerlamellaren Flüssigkeit eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch (50 bar homogenisiert) nach 20 Minuten Standzeit (Fett: Hellgelbe Farbe) **161**
- Abb. 4.78: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus unerhitzter Magermilch **164**
- Abb. 4.79: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Magermilch **165**
- Abb. 4.80: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Magermilch **166**
- Abb. 4.81: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Magermilch **167**
- Abb. 4.82: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Lamelle und angrenzender Luftblasen eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit **169**
- Abb. 4.83: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme einer Lamelle und angrenzende Luftblasen eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit **170**
- Abb. 4.84: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett) Präparation direkt nach dem Aufschäumen **171**

- Abb. 4.85: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett)
Präparation nach 20 Minuten Standzeit **172**
- Abb. 4.86: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter und homogenisierter Vollmilch (3,5 % Fett), Vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 4.85 **172**
- Abb. 4.87: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche Luftblase/Milch eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett)
Präparation nach 20 Minuten Standzeit **173**
- Abb. 4.88: Grenzflächenelastizität (G') [$\mu\text{N}/\text{m}$] von pasteurisierten, hochoverhitzten (90 °C) und ultrahochoverhitzten Magermilchproben in Abhängigkeit von der Messdauer (20 Minuten) **175**
- Abb. 4.89: Grenzflächenelastizität (G') [$\mu\text{N}/\text{m}$] von unterschiedlich erhitzten Magermilchproben in Abhängigkeit der Messdauer (6 Stunden) **176**

Abbildungen Anhang

- Abb. A 1: Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus Molkenproteinlösung nach 20 Minuten Standzeit **2**
- Abb. A 2: Partikelverteilung [μm] von ultrahochoverhitzter fettarmer Milch (1,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **2**
- Abb. A 3: Partikelverteilung [μm] von ultrahochoverhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **3**
- Abb. A 4: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von ultrahochoverhitzter fettarmer Milch (1,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **3**
- Abb. A 5: Dynamische Oberflächenspannung [mN/m] von ultrahochoverhitzter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer **4**
- Abb. A 6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Lamelle und angrenzender Luftblase eines Schaums aus pasteurisierter Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit **4**

A.5 Tabellenverzeichnis

Tabellen in Kapitel 2: Theoretischer Teil

Tab. 2.1:	Die Zusammensetzung von Milch [Schlimme & Buchheim, 1995]	3
Tab. 2.2:	Molmassen der Milchproteine	5
Tab. 2.3:	Übersicht der durchschnittlichen Konzentration von Salzen in Milch [nach Holt, 1997]	9

Tabellen in Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.1:	Versuchsreihen zur Bestimmung der Präzision der Aufschäummethode	51
Tab. 4.2:	Präzisionsdaten (Mittelwert (MW), Wiederhol-Standardabweichung (SD), Wiederholgrenze (r) und Wiederhol-Variationskoeffizient (V(x)), der Messungen der Dichte von Schäumen [g/cm ³] der Versuchsreihen V1 bis V4	52
Tab. 4.3:	Wiederhol-Standardabweichung (SD), Wiederholgrenze (r) und Wiederhol-Variationskoeffizient (V(x)) der Drainagemessungen [%] der Versuchsreihen 1 bis 4	53
Tab. 4.4:	Viskosität, pH-Wert und Oberflächenspannung pasteurisierter Mager- und Vollmilch in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur	55
Tab. 4.5:	Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser [mm] von Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit	68
Tab. 4.6:	Gehalte an säurelöslichen Molkenproteinen in unterschiedlich erhitzten Magermilchproben und daraus hergestellten Schäumen (Angaben in mg/100 ml)	72
Tab. 4.7:	Gesamtprotein-, Casein-, Molkenprotein- (MP) und NPN-Gehalte von mikrofiltrierter Magermilch („Caseinlösung“), sowie von ultrafiltriertem Retentat aus dem Permeat der Mikrofiltration der Magermilch („Molkenproteinlösung“)	81
Tab. 4.8:	Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierten Casein- und Molkenproteinlösungen und Mischungen der zwei Lösungen nach 1 Minute Standzeit	85
Tab. 4.9:	Volumenbezogener Durchmesser (d ₄₃) [μm], Viskosität [mPa*s] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von ultrahoherhitzter und pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt	90
Tab. 4.10:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d ₁₀) und Medianwert (d _{50,0})) der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 1 Minute Standzeit	93
Tab. 4.11:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d ₁₀) und Medianwert (d _{50,0})) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch in Abhängigkeit des Fettgehaltes nach 1 Minute Standzeit	94
Tab. 4.12:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d ₁₀) und Medianwert (d _{50,0})) der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahoherhitzter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 20 Minuten Standzeit	97

Tab. 4.13:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Verteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Milch in Abhängigkeit vom Fettgehalt nach 20 Minuten Standzeit	98
Tab. 4.14:	Berechnete Fettkugeloberfläche [m^2/kg] und notwendige Proteinmenge [%] zur Stabilisierung der Fettkugel	101
Tab. 4.15:	Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit vom Lactosegehalt	104
Tab. 4.16:	Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] und Oberflächenspannung im Gleichgewicht [mN/m] von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch in Abhängigkeit von der Salzkonzentration	112
Tab. 4.17:	Arithmetischer Mittelwert (d_{10}) der Größenverteilung der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom pH-Wert	132
Tab. 4.18:	Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] ultrahoherhitzter Magermilch und fetthaltiger Milch (1,5; 3,5 %) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer	139
Tab. 4.19:	Neuronale Netzanalyse (Artificial Neural Networks (ANN)) zur Bewertung der Einflussfaktoren, die die Stabilität von Milchsäumen bestimmen	151
Tab. 4.20:	Proteingehalte [%] von Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch (3,41 % Protein) nach 1 und 20 Minuten Standzeit	153
Tab. 4.21:	Proteingehalte [%] von pasteurisierter Magermilch und Vollmilch und daraus hergestellte Schäume nach 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit von der Aufschäumtemperatur	154
Tab. 4.22:	Proteingehalte [%] von Mischungen aus Retentat und Permeat ultrafiltrierter Magermilch (pasteurisiert) und daraus hergestellten Schäumen nach 20 Minuten Standzeit	154
Tab. 4.23:	Proteinzusammensetzung von unerhitzter Magermilch und Schäumen aus unterschiedlich erhitzter Magermilch nach densitometrischer Auswertung	155
Tab. 4.24:	Proteinzusammensetzung von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch bei unterschiedlichen Aufschäumtemperaturen nach 20 Minuten Standzeit	156
Tab. 4.25:	Oberflächenhydrophobizität [%] von pasteurisierter Magermilch	178

Tabelle in Kapitel 5: Abschließende Diskussion

Tab. 5.1:	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der Makrostruktur von Milchsäumen Veränderung der Oberflächenspannung (γ), Viskosität (η), pH-Wert, Schaumdichte und Stabilität in Abhängigkeit von chemischen und technologischen Parametern	182
-----------	--	------------

Tabellen im Anhang

Tab. A 1:	Oberflächenspannung nach 20 Minuten Messzeit (kein Gleichgewicht) sowie Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$] von pasteurisierter in Abhängigkeit des Proteingehaltes der Versuchsreihen 1 und 2 (s. Kap. 4.3.3)	5
Tab. A 2:	Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 1 Minute Standzeit	5

Tab. A 3:	Größenverteilungsparameter der Blasendurchmesser von Schäumen aus Retentat-Permeat-Mischungen ultrafiltrierter Magermilch mit unterschiedlichen Proteingehalten nach 20 Minuten Standzeit	5
Tab. A 4:	Trockenmasse und Mineralstoffgehalt von mikrofiltrierter Magermilch sowie von ultrafiltriertem Retentat aus der Mikrofiltration der Magermilch	6
Tab. A 5:	Viskosität membranfiltrierter Magermilch in Abhängigkeit vom Casein-Molkenprotein-Verhältnis	6
Tab. A 6:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwerte ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 1 Minute Standzeit in Abhängigkeit vom Lactosegehalt	6
Tab. A 7:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, mittlerer Blasendurchmesser (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch und Vollmilch nach 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom Lactosegehalt	7
Tab. A 8:	Zusammensetzung der Milchsatzlösung [nach Jennes & Koops, 1962]	7
Tab. A 9:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch nach 1 und 20 Minuten Standzeit in Abhängigkeit vom Salzgehalt	7
Tab. A 10:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}), und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch nach 1 Minute Standzeit in Abhängigkeit des Salzgehaltes	8
Tab. A 11:	Viskosität [mPa*s] und volumenbezogener Durchmesser (d_{43}) von Rohmilch (RM), pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck (Der Fettgehalt der Rohmilch (RM) und der Vollmilch (VM) betrug 3,5 %)	8
Tab. A 12:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwerte ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 1 Minute Standzeit	8
Tab. A 13:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwert ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch sowie homogenisierter und pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom Homogenisierdruck nach 20 Minuten Standzeit	9
Tab. A 14:	Viskosität [mPa*s] von pasteurisierter Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom pH-Wert	9
Tab. A 15:	Spannweiten der Größenverteilungen der Blasendurchmesser von Schäumen aus Vollmilch (3,5 % Fett) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach 1 Minute Standzeit	9
Tab. A 16:	Größenverteilungsparameter (Spannweite, arithmetischer Mittelwert (d_{10}) und Medianwerte ($d_{50,0}$)) der Blasendurchmesser von Schäumen aus ultrahocherhitzter Milch nach 1 Minute Standzeit in Abhängigkeit der Lagerungsdauer der Milch	10

-
- Tab. A 17: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus pasteurisierter Magermilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit **10**
- Tab. A 18: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus pasteurisierter Vollmilch mit unterschiedlichen pH-Werten nach 20 Minuten Standzeit **10**
- Tab. A 19: Proteinzusammensetzung von Schäumen aus erhitzter Magermilch (90 °C, 120 °C, UHT) mit unterschiedlichen pH-Werten nach 1 Minute Standzeit **11**

Danksagung

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit danke ich

Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Chr. Lorenzen für die Themenstellung, die vielen hilfreichen Diskussionen und die Betreuung der Arbeit.

Frau Prof. Dr. K. Schwarz für die Übernahme der Berichterstattung.

Frau Dr. K. Schrader für die hervorragende Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Herrn Prof. Dr. H. Meisel für die Hilfe bei den Auswertungen der neuronalen Netzwerkanalysen.

Herrn Dr. W. Hoffmann für die Unterstützung, die zahlreichen sachkundigen Gespräche und die Korrekturen.

den Herren N. Johannsen, G. Schubert und E. Johannsen, die mich bei allen Versuchen und technischen Fragestellungen tatkräftig unterstützt haben.

Nadine und Johanna für die viele Hilfe im Labor, das Zuhören und immer da sein.

Antonia für ihre Unterstützung bei den Versuchen, ihrer einzigartigen Motivation und als Freundin.

Herrn Prof. Dr. R. Ipsen und Jes für die Unterstützung bei den rheologischen Messungen.

Uschi für die Hilfe bei den technischen Zeichnungen.

Berit und Sönke für die Unterstützung bei den Korrekturen und die vielen beruhigenden Gespräche.

Anja und Anders für die Unterstützung bei der englischen Übersetzung.

allen an der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, die mich unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner lieben Familie, Nadine, Berit, Simone, Kaddi, Britta und Helga für ihr Verständnis und einfach für alles.

Sven, dafür das du immer für mich da bist, es dich gibt und du mich auffängst.

Lebenslauf

Katja Borchering
Falkenstr. 30
23564 Lübeck
geb.: 22.10.1973 in Minden
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

08/1984 - 04/1993 Ratsgymnasium in Minden
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Berufliche Ausbildung

10/1993 - 09/1995 Ausbildung zur Diätassistentin am Klinikum Minden

Studium

10/1995 - 05/2001 Studium der Ökotrophologie an der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Schwerpunkt Lebensmitteltechnologie

Tätigkeiten

01/1998 - 06/1998 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Humanernährung in Kiel

08/1998 - 01/1999 Praktikum bei Humana Milchunion eG im Produktentwicklungslabor

06/1999 - 02/2000 Diplomarbeit an der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und
Lebensmittel, Institut für Chemie und Technologie der Milch,
Standort Kiel
Thema: „Dispergier- und wärmetechnische Eigenschaften von porösen
Sintermetallen bei der Herstellung von Emulsionen“

07/2001 - 12/2003 Wissenschaftliche Angestellte an der Bundesforschungsanstalt für
Ernährung und Lebensmittel, Institut für Chemie und Technologie der
Milch, Standort Kiel

Koordination und Durchführung des Forschungsvorhaben: „Einfluss
der Art bzw. Herstellung von Milchprodukten und Kaffee auf
Geruchs- und Geschmacksstoffe milchhaltiger Kaffeegetränke“

Anfertigung der Dissertation: „Untersuchungen zur Charakterisierung
der Makro- und Mikrostruktur von Milchsäumen“

Seit 08/2004 Rohwarenspezialistin im Bereich Forschung und Entwicklung bei
G.C. HAHN & Co. Stabilisierungstechnik GmbH in Lübeck