

Institut für Lebensmitteltechnologie  
Universität Hohenheim

**Hydrostatisch, thermisch, säure- und labinduzierte  
Casein- und Molkenprotein-Gele  
– Stabilisierende Bindungen und Textureigenschaften –**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

der Fakultät Naturwissenschaften  
der Universität Hohenheim

vorgelegt von

**Susanne Keim**

aus Karlsruhe

**2004**

Die vorliegende Arbeit wurde am 03.09.2004 von der Fakultät I der Universität Hohenheim als „Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften“ angenommen.

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2005

Dekan: Prof. Dr. K. Bosch

1. Bericht, 1. Prüfer: Prof. Dr. J. Hinrichs
  2. Bericht, 2. Prüfer: Prof. Dr. H.-D. Isengard
- Weiterer Prüfer: Prof. Dr. V. Kottke

Sigel „D100“

ISBN: 3-8322-4645-2

ISSN: 1614-273X

Berichte aus der Lebensmitteltechnologie

**Susanne Keim**

**Hydrostatisch, thermisch, säure- und labinduzierte  
Casein- und Molkenprotein-Gele**

– Stabilisierende Bindungen und Textureigenschaften –

D 100 (Diss. Universität Hohenheim)

Shaker Verlag  
Aachen 2005

**Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Hohenheim, Univ., Diss., 2005

Copyright Shaker Verlag 2005

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-4645-2

ISSN 1614-273X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen  
Telefon: 02407/95 96 - 0 • Telefax: 02407/95 96 - 9  
Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

**Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1999 bis 2004 auf Anregung von Prof. Dr.-Ing. Jörg Hinrichs am Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik und Molkereitechnologie der Technischen Universität München sowie am Institut für Lebensmitteltechnologie, Fachgebiet Lebensmittel tierischer Herkunft der Universität Hohenheim.

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kulozik danke ich für die Betreuung in Weihenstephan. Prof. Dr.rer.nat. Heinz-Dieter Isengard danke ich, dass er sich als zweiter Berichter zur Verfügung stellte sowie für sein Interesse an der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Jörg Hinrichs, der mit vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Auch möchte ich mich bei ihm für die kollegiale Zusammenarbeit bedanken. „Meinen“ Diplomanden, Praktikanten und wissenschaftlichen Hilfskräften danke ich für die Unterstützung bei den Versuchen, insbesondere bei der Bindungsanalyse. Mareile Müller-Merbach und Andrej Heilig danke ich für die Durchsicht des Manuskripts.

Weiterhin danke ich Prof. Dr.rer.nat. Anette Preiß und Dr.rer.nat Dieter Maier für die Unterstützung bei den CSLM-Aufnahmen am Institut für Genetik der Universität Hohenheim. Ingolf Krause (TU München) danke ich für die Hilfe bei der Auswahl der Puffer für die Bindungsanalyse.

Abschließend danke ich allen Mitarbeitern in Weihenstephan und besonders in Hohenheim für die Hilfestellungen bei der Arbeit, die sachlichen Diskussionen sowie für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die gemeinsamen Unternehmungen und die nette Atmosphäre.

Stuttgart, September 2004

Susanne Keim

Es ist besser,  
hohe Grundsätze zu haben,  
die man befolgt  
als noch höhere,  
die man außer Acht lässt.

*Albert Schweitzer*

---

## VERÖFFENTLICHUNGEN, POSTER UND VORTRÄGE

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung des Betreuers in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht.

### Veröffentlichungen

- Keim, S. & Hinrichs, J. (2000). Stabilisierende Bindungen in hochdruckinduzierten Proteingelen, *Wissenschaftlicher Jahresbericht FML Weihenstephan*, 152-153.
- Keim, S. & Hinrichs, J. (2001). Stabilisierung der Struktur von Milchproteingelen durch kovalente und nichtkovalente Bindungen, *Wissenschaftlicher Jahresbericht FML Weihenstephan*, 177-178.
- Keim, S. & Hinrichs, J. (2004). Influence of stabilizing bonds on the texture properties of high pressure induced whey protein gels, *International Dairy Journal* 14(4), 355-363.

### Veröffentlichungen in Tagungsbänden

- Keim, S. & Hinrichs, J. (2003). Rheological characteristics of milk protein gels – influence of stabilising bonds, *Proceedings of the 3rd International Symposium on Food Rheology and Structure (ISFRS)*, Zürich (Schweiz).
- Keim, S. & Hinrichs, J. (2004). Milk protein gels – stabilizing bonds and texture properties, *Proceedings of ICEF 9 (CD-Rom)*, Montpellier (Frankreich).

### Poster

- Keim, S. & Hinrichs, J. (2003). Rheological characteristics of milk protein gels – influence of stabilising bonds, *3rd International Symposium on Food Rheology and Structure (ISFRS)*, Zürich (Schweiz), 9.-13. Februar 2003.
- Keim, S. & Hinrichs, J. (2003). Influence of stabilising bonds on the rheological characteristics of milk protein gels, *3rd NIZO Dairy Conference: Dynamics of Texture, Process & Perception*, Papendal (Niederlande), 11.-13. Juni 2003.
- Keim, S. & Hinrichs, J. (2004). Milk protein gels – stabilizing bonds and texture properties, *ICEF 9*, Montpellier (Frankreich), 7.-11. März 2004.

**Vorträge**

- Keim, S. (Vortragende), Krause, I. & Hinrichs, J. (2001). Beitrag der kovalenten und nicht-kovalenten Bindungen zur Stabilisierung der Struktur von Milchproteingelen, *Milchkonferenz*, Berlin, 20.-21. September 2001.
- Hinrichs, J. (Vortragender) & Keim, S. (2002). Stabilisierende Bindungen und rheologische Eigenschaften von hydrostatisch-, thermisch-, säure- und labinduzierten Milchgelen im Vergleich, *GVC-Tagung Fachausschuss Lebensmittelverfahrenstechnik*, Weimar, 6.-7. März 2002.
- Hinrichs, J. (Vortragender) & Keim, S. (2002). Chemical bonds and texture properties of dairy gels made by hydrostatic pressure, thermal, acid or rennet enzyme based process, *Technology Seminar Weihenstephan: Design of Nano- and Microstructures in Food and Pharmaceutical Systems*, Freising, 7.-8. Oktober 2002.
- Keim, S. (Vortragende) & Hinrichs, J. (2002). Stabilisierende Bindungen und Textureigenschaften von hydrostatisch, thermisch, säure- und labinduzierten Milchgelen, *Weihenstephaner Technologieseminar: Nano- und Mikrostrukturen in Lebensmitteln und Pharmazeutika*, Freising, 14.-15. Oktober 2002.
- Mérel, E. (Vortragende), Keim, S. & Hinrichs, J. (2002). Bindungsanalyse und rheologische Eigenschaften von Milchgelen, *Hochdruck-Forschungsgruppe-Seminar*, Freising, 22. November 2002.
- Keim, S. (Vortragende) & Hinrichs, J. (2003). Einfluss der Technologie, der Prozessparameter und Proteinkonzentration auf die induzierten Bindungen und Textur von Milchproteingelen, *GVC-Tagung Fachausschuss Lebensmittelverfahrenstechnik*, Freising, 12.-14. März 2003.
- Rademacher, B. (Vortragende), Keim, S., Lauber, S. (2003). Use of ultra-high pressure for structure engineering in milk products, *IDF Pre-summit symposium*, Brügge (Belgien), 8.-9. September 2003.
- Keim, S. (Vortragende) & Hinrichs, J. (2003). Lab- und säureinduzierte Milchproteingele – Stabilisierende Bindungen und Textureigenschaften, *Milchkonferenz*, Osnabrück, 18.-19. September 2003.

---

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 EINFÜHRUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	2
<b>2 GRUNDLAGEN UND KENNTNISSTAND</b>	<b>3</b>
2.1 Stabilisierende Wechselwirkungen	3
2.1.1 Milchproteine	8
2.1.2 Wirkung äußerer Einflüsse auf die stabilisierenden Bindungen zwischen Proteinen und auf die Struktur von Milchproteinen	13
2.1.2.1 Proteindenaturierung	13
2.1.2.2 Zustandsgrößen Temperatur und Druck	13
2.1.2.3 Chemische Einflüsse und Reaktionen von Milchproteinen	16
2.1.3 Gelbildung von Milchproteinen	20
2.1.3.1 Hitzeinduzierte Molkenprotein-Gele	20
2.1.3.2 Druckinduzierte Molkenprotein-Gele	22
2.1.3.3 Druckinduzierte Casein-Gele	23
2.1.3.4 Säureinduzierte Casein-Gele	23
2.1.3.5 Labinduzierte Casein-Gele	25
2.1.4 Destabilisierung von Bindungen durch Puffer	26
2.2 Rheologie zur Strukturbeschreibung	29
<b>3 MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>33</b>
3.1 Substrate	33
3.1.1 Magermilch	33
3.1.2 Protein-Pulver	33
3.1.3 Protein-Konzentrate	34
3.2 Induzieren definierter Modell-Gele	35
3.2.1 Hochdruckinduzierte Gele	35
3.2.2 Hitzeinduzierte Gele	35
3.2.3 Labinduzierte Gele	35
3.2.4 Säureinduzierte Gele	36
3.3 Milchprodukte	36

3.4	Analysen	36
3.4.1	Chemikalien	36
3.4.2	Proteinbestimmung	36
3.4.3	Molkenproteindenaturierung	36
3.4.4	Bindungsanalyse	37
3.4.5	Textur und Rheologie	40
	3.4.5.1 Fließkurve und Viskosität	40
	3.4.5.2 Oszillatorische Rheologie	41
	3.4.5.3 Texturprofilanalyse	43
3.4.6	Mikroskopie	43
3.5	Statistik	43
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>44</b>
4.1	Entwickeln einer Methode zur semiquantitativen Analyse von stabilisierenden Bindungen in Milchprotein-Gelen	44
4.1.1	Stabilisierende Bindungen in Magermilch-Konzentrat-Gelen	44
4.1.2	Verbesserte Methode	47
4.1.3	Stabilisierende Bindungen in Casein-Gelen	49
4.1.4	Stabilisierende Bindungen in Molkenprotein-Gelen	50
4.1.5	Einfluss der Analysentemperatur	51
4.1.6	Diskussion der Bindungsanalyse	54
4.1.7	Diskussion der stabilisierenden Bindungen	54
4.2	Textureigenschaften von Milchprotein-Gelen	57
4.2.1	Magermilch-Konzentrat-Gele	57
4.2.2	Casein-Gele	58
4.2.3	Molkenprotein-Gele	59
4.2.4	Diskussion der Textureigenschaften	60
4.3	Protein-Konzentrat – Einfluss der Proteinkonzentration und Zusammensetzung	61
4.3.1	Stabilisierende Bindungen	61
4.3.2	Viskosität	63
4.3.3	Diskussion – Protein-Konzentrat	64

4.4	Druckinduzierte Molkenprotein-Gele – Einfluss der Druckhaltezeit	65
4.4.1	Molkenproteindenaturierung	65
4.4.2	Stabilisierende Bindungen	67
4.4.3	Textureigenschaften	69
4.4.4	Beziehung zwischen den stabilisierenden Disulfidbindungen und den Textureigenschaften	70
4.4.5	Diskussion – Druckinduzierte Molkenprotein-Gele	71
4.5	Hitzeinduzierte Molkenprotein-Gele – Einfluss der Erhitzungszeit	74
4.5.1	Molkenproteindenaturierung	74
4.5.2	Stabilisierende Bindungen	75
4.5.3	Textureigenschaften	77
4.5.4	Beziehung zwischen den kovalent gebundenen Proteinen und den Textureigenschaften	78
4.5.5	Diskussion – Hitzeinduzierte Molkenprotein-Gele	79
4.6	Labinduzierte Protein-Gele – Einfluss der Proteinkonzentration und Zusammensetzung	81
4.6.1	Synärese	81
4.6.2	Stabilisierende Calciumbrücken	82
4.6.3	Textureigenschaften	83
4.6.4	Mikrostruktur	85
4.6.5	Beziehung zwischen den stabilisierenden Calciumbrücken und den Textureigenschaften	85
4.6.6	Diskussion – Labinduzierte Protein-Gele	86
4.7	Säureinduzierte Protein-Gele – Einfluss der Protein-Konzentration und Zusammensetzung	90
4.7.1	Synärese	90
4.7.2	Stabilisierende hydrophobe Wechselwirkungen	91
4.7.3	Textureigenschaften	92
4.7.4	Mikrostruktur	93
4.7.5	Beziehung zwischen den stabilisierenden hydrophoben Wechselwirkungen und den Textureigenschaften	93
4.7.6	Diskussion – Säureinduzierte Protein-Gele	94

4.8	Vergleich der Modell-Gele	97
4.8.1	Einfluss der dominierenden Bindungen auf die Festigkeit	97
4.8.2	Einfluss der dominierenden Bindungen auf die Elastizität	103
4.8.3	Interaktionen der stabilisierenden Bindungen und der Textur	106
4.8.4	Diskussion – Stabilisierende Bindungen und Textureigenschaften	109
<b>5</b>	<b>MILCHPRODUKTE – APPLIKATION DER METHODE</b>	<b>114</b>
5.1	Milch	114
5.2	Joghurt	115
5.3	Käse	115
5.4	Textureigenschaften von Milchprodukten	117
5.5	Diskussion – Milchprodukte	118
<b>6</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>SUMMARY</b>	<b>126</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b>	<b>129</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>143</b>