(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 295 971 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **A 23 C 15/00**
A 23 C 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 23 C / 342 179 3	(22)	28.06.90	(44)	21.11.91
(31)	8908730	(32)	29.06.89	(33)	FR

(71) siehe (73)
(72) Graille, Jean; Pioch, Daniel; Serpelloni, Michel; Mentink, Léon, FR
(73) ROQUETTE FRERES Société anonyme, 62136 Lestrem, FR
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Molkereierzeugnissen mit vermindertem Gehalt an Sterinen

(55) Verfahren; Herstellung; Molkereierzeugnisse; Sterine; Cholesterin; Milchrahm; Fett; Cyclodextrin; Öl-in-Wasser-Emulsion

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Molkereierzeugnissen mit vermindertem Gehalt an Sterinen und insbesondere an Cholesterin, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Ausgangsprodukt zumindest teilweise aus Milchrahm besteht und in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt, und daß es im wesentlichen darin besteht:

- das Ausgangsprodukt mit einer ausreichenden Menge Cyclodextrin in Kontakt zu bringen, damit Einschlußkomplexe mit den im Fett enthaltenen Sterinen entstehen, so daß diese extrahiert werden können;
- die ursprünglich vorhandene Öl-in-Wasser-Emulsion in eine Wasser-in-Öl-Emulsion umzukehren;
- die entstandenen Komplexe ganz oder teilweise zu extrahieren.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Molkereierzeugnissen mit vermindertem Gehalt an Sterinen und insbesondere an Cholesterin, **dadurch gekennzeichnet,** daß das verwendete Ausgangsprodukt zumindest teilweise aus Milchrahm besteht und in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt und daß es im wesentlichen darin besteht:
   - das Ausgangsprodukt mit einer ausreichenden Menge Cyclodextrin zu versetzen, damit Einschlußkomplexe mit dem im Fett enthaltenen Sterinen entstehen, um diese extrahieren zu können;
   - die Öl-in-Wasser-Ausgangsemulsion in eine Wasser-in-Öl-Emulsion umzukehren;
   - die entstandenen Komplexe ganz oder teilweise zu extrahieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Fettgehalt des verwendeten Milchrahms zwischen 10 und 70 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 35 und 45 Gew.-% liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß es für die Herstellung von Butter verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß es für die Herstellung von wasserfreiem Milchfett (MGLA) verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei welchem Milchrahm als Ausgangsprodukt verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Phasenumkehr der Emulsion, welche es umfaßt, mit Hilfe von Geräten herbeigeführt wird, die es ermöglichen, nach der Abscheidung eines großen Teils der wäßrigen Phase Butteröl zu gewinnen, und daß letzteres zum Schluß nach einer eventuellen vorherigen Waschung mit Wasser getrocknet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das verwendete Cyclodextrin substituiertes oder nichtsubstituiertes Alpha-, Beta- oder Gamma-Cyclodextrin ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Cyclodextrin in polymerisierter Form vorliegt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß das betreffende Cyclodextrin Beta-Cyclodextrin ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Einsatzdosis dieses Cyclodextrins 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Rahmfett, beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3 und 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet,** daß es folgende aufeinanderfolgende Phasen umfaßt:
    - gegebenenfalls eine Phase der Wärmebehandlung des Rahms in der Art einer Pasteurisierung oder Sterilisierung durch Ultrahocherhitzung,
    - gegebenenfalls eine Reifungsphase,
    - eine Phase der Emulsionsphasenumkehr, die zur Entstehung von Butter und Buttermilch führt,
    - eine Phase des Knetens der Buttermasse, vorzugsweise in Verbindung mit einem Waschen mit Wasser, so daß Butter und Buttermilch voneinander getrennt werden,

    und daß das Cyclodextrin dem Rahm zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Phasenumkehr der Emulsion zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Emulsionsphasenumkehr durch einen Butterungsvorgang, d. h. durch ein maschinelles Rühren, das bei kontrollierter Temperatur stattfindet, hervorgerufen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 und 11, **dadurch gekennzeichnet,** daß es darin besteht, dem Rahm Cyclodextrin in einer Konzentration zuzusetzen, die vorzugsweise zwischen 0,5 und 18 Gew.-% und besser noch zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Rahmfett, liegt, und besagten Rahm zumindest einige Sekunden lang und vorzugsweise wenigstens 120 Sekunden bei einer Temperatur, die deutlich der Butterungstemperatur entspricht, mäßig zu rühren.
13. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet,** daß es eine Phase der Rahmreifung umfaßt, die darin besteht, daß der Rahm mit ansäuernden und aromatisierenden Säureweckern versetzt wird, um ihn auf einen optimalen *p*H-Wert einzustellen und mit geeigneten Lebensmittelaromen zu versehen.
14. Verfahren nach Anspruch 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet,** daß es eine Phase der „physikalischen" Rahmreifung umfaßt, die in einer mehrere Stunden dauernden Lagerung bei einer Temperatur zwischen 4 und 8°C besteht, und daß beim Kneten in die Buttermasse ein Gemisch aus aromatisierenden Milchsäurebakterien und einem sauren Kulturkonzentrat eingesät wird.

15. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß es im wesentlichen darin besteht, die Butter, die nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 6 bis 14 hergestellt wurde, zum Schmelzen zu bringen, die Fettphase von der wäßrigen Phase durch ein Mittel von der Art des doppelten Zentrifugierens zu trennen und dann das Restwasser aus der Fettphase vorzugsweise unter Vakuum verdampfen zu lassen, so daß der Wassergehalt auf einen Wert unter 0,2 Gew.-% gesenkt wird.

Hierzu 1 Seite Tabelle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Molkereierzeugnissen mit vermindertem Gehalt an Sterinen.
Unter diesen Erzeugnissen wird im folgenden näher auf den Fall der Butter eingegangen, ohne daß dies eine Beschränkung für die vorliegende Erfindung sein kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekanntlich sind die Sterine und dabei insbesondere das Cholesterin Verbindungen, die in Fettstoffen tierischen Ursprungs enthalten sind, die in einer Vielzahl von Lebensmitteln, darunter auch der Butter, vorkommen.
Nun steht seit langer Zeit fest, daß eine direkte Beziehung zwischen einem erhöhten Cholesteringehalt des Blutes (LDL-Cholesterin) und dem Auftreten schwerer Herz- und Gefäßerkrankungen besteht.
Die wichtigste dieser Krankheiten ist die Arteriosklerose, die sich in einer Schädigung der Arterienwände bemerkbar macht und unter anderem dadurch verursacht wird, daß sich auf der Innenfläche einer Arterienwand lokal anormal große Mengen Cholesterin ablagern. Das so entstehende Atherom kann tragische Folgen haben, wie den Herzinfarkt. Es kann zur Erläuterung gesagt werden, daß eine Verringerung des Gesamtcholesterinspiegels des Blutes um 1% eine Verringerung des Herzinfarktrisikos um 2% bewirkt. Auch kann ein Überschuß an Cholesterin die Ursache für Gallensteine sein.
Um solchen krankhaften Veränderungen entgegenzuwirken, stellen vorbeugende Maßnahmen nach wie vor die wirksamsten Mittel dar. Sie können darin bestehen, daß die Aufnahme stark cholesterinhaltiger Nahrungsmittel möglichst herabgesetzt wird oder solche Nahrungsmittel verzehrt werden, die einen geringen Cholesteringehalt haben.
Anliegen der Nahrungsmittelhersteller ist es daher, das Cholesterin aus solchen Produkten wie tierischen Fetten zu eliminieren. So wurden bereits verschiedene Verfahren zur Extraktion der Sterine aus den Fetten vorgeschlagen.
Eines dieser Verfahren besteht darin, daß das Fett tierischer Herkunft mit Digitonin in Kontakt gebracht wird, welches die Eigenschaft hat, mit dem Cholesterin unter Bildung eines Niederschlages zu reagieren. Die Ergebnisse und Leistungen dieses Verfahrens können jedoch deshalb nicht zufriedenstellen, weil es schwer ist, den Niederschlag vom Medium zu trennen. In jedem Falle läßt sich dieses Verfahren insbesondere bei Nahrungsmitteln nicht industriemäßig anwenden.
Das Cholesterin kann aus Fett auch durch Mitreißen mittels Lösungsmittel extrahiert werden. Der große Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die dabei im allgemeinen zur Anwendung kommenden Lösungsmittel toxisch sind und daß immer Lösungsmittelspuren in den betreffenden Fetten zurückbleiben.
Bekannt sind auch Mikrodestillationsverfahren, die aber nicht industriemäßig anwendbar sind, oder aber die Säulenadsorption, wie sie zum Beispiel in den europäischen Patentschriften EP-PS 0174848 und 0318326 beschrieben ist. In diesen Anmeldungen geht es um ein Verfahren, bei welchem das flüssig gehaltene Fett durch eine Adsorptionssäule geht, die im vorliegenden Falle mit Aktivkohle arbeitet. Natürlich läßt sich ein solches Verfahren nur mit großen Schwiergkeiten anwenden, und die damit mögliche Extraktion ist nicht sehr selektiv.
Ein weiteres physikalisch-chemisches Verfahren zur Extraktion des Cholesterins aus Fett ist Gegenstand der japanischen Patentschrift JP-PS 59-140299. Es besteht darin, daß eine cholesterinhaltige Trockenmasse, wie zum Beispiel Milchpulver, bei einer Temperatur zwischen 35 und 45°C und unter einem Druck zwischen 130 und 200 at mit überkritischem CO_2 in Berührung gebracht wird. Zur Schaffung dieser physikalischen Bedingungen sind komplizierte und kostenaufwendige Anlagen erforderlich. Die Durchführung des Verfahrens ist daher sehr problematisch. Wie aus der Patentschrift hervorgeht, werden vom überkritischem CO_2 zudem auch noch andere Lipidverbindungen mitgerissen. Dieses Verfahren ist also nicht selektiv.
Um Sterine aus Fetten zu entfernen, wurde auch ein biologisches Abbauverfahren der besagten Sterine erdacht, das Gegenstand der Patentschrift EP-PS 0278794 ist, und bei welchem Bakterien zur Anwendung kommen, die beim Kontakt mit dem Fett in der Lage sind, zumindest eines der in diesem enthaltenen Sterine umzusetzen. Wie alle Verfahren, die auf Fermentierungsprozesse beruhen, ist auch dieses biologische Abbauverfahren aufgrund der Veränderlichkeit der lebenden Materie schwer durchzuführen. Die zur Anwendung kommenden Anlagen und die verhältnismäßig langen Durchführungszeiten sind unter anderem Faktoren, die ein solches Verfahren kostenaufwendig gestalten. Und schließlich ist bis zum heutigen Tage noch nichts über die Natur und die Toxizität der bei diesen Fermentierungsprozessen entstehenden Stoffwechselprodukte bekannt, welche in jedem Falle in dem so behandelten Fett vorhanden sind.
Bekannt ist auch durch die europäische Patentschrift EP-PS 0256911 ein Verfahren zur Eliminierung des in einem Fett tierischen Ursprungs enthaltenen Cholesterins. Es beruht auf der schon nachgewiesenen Fähigkeit der Cyclodextrine (ringförmige Polyglucosen mit einer kegelstumpf-röhrenförmigen Konfiguration zu 6, 7 bzw. 8 Glucosebausteinen, die als Alpha-, Beta- bzw. Gamma-Cyclodextrin bezeichnet werden), in ihrem hydrophoben zentralen Hohlraum Sterin- und insbesondere Cholesterinmoleküle aufzunehmen, wobei wasserlösliche Einschlußkomplexe entstehen. Bei diesem Verfahren wird das flüssig gehaltene Fett unter Rühren für eine Zeit von 30 Minuten bis 10 Stunden mit einem Cyclodextrin in Kontakt gebracht, so daß

Komplexe entstehen können. Die Abscheidung letzter erfolgt anschließend durch die Einführung von Wasser in das Reaktionsmedium, wodurch diese Komplexe gelöst werden. Die auf diese Weise hergestellte wäßrige Lösung wird dann nach einem Dekantiervorgang aufgefangen.
Die Ausbeute der Cholesterin-Extraktion ist bei diesem Verfahren nur gering. Bestenfalls beträgt sie 41 %, und dies nach drei aufeinanderfolgenden Extraktionen, wie in Beispiel 3 der Beschreibung dieser europäischen Patentschrift angegeben ist.
Abgesehen von diesen wenig befriedigenden Leistungen stellt dieses Verfahren eine Aufeinanderfolge von zusätzlichen Etappen bei der Herstellung eines Nahrungsmittels dar. Würde dieses Verfahren beispielsweise bei Butter zur Anwendung gebracht werden, so wäre es zunächst einmal notwendig, das Fettprodukt in freier Form herzustellen, es dann der Behandlung zum Extrahieren des Cholesterins zu unterziehen und ihm dann die Beschaffenheit zu geben, die das fertige Nahrungsmittel haben soll, d.h. die Beschaffenheit rekonstituierter Butter. Dieses Verfahren würde daher zeit-, material- und energieaufwendig sein.
Zudem ist darauf hinzuweisen, daß bei diesem Verfahren das Fett in einer sauerstofffreien Atmosphäre flüssig zu halten ist. Diese technischen Besonderheiten verlangen den Einsatz einer spezifischen Anlagentechnik für das Konstanthalten der Temperatur und die Versorgung mit neutralem Gas. Und schließlich dauert allein die Zeit für die erste Phase der Komplexbildung mindestens 30 Minuten, in der Praxis aber, wie aus den Beispielen hervorgeht, 2 bis 3 Stunden.
Aus den genannten Gründen geht hervor, daß keine der Lösungen des bekannten Standes der Technik bislang in der Lage war, die Herstellung von Nahrungsmittelfetten mit vermindertem Gehalt an Sterinen – und insbesondere an Cholesterin – zufriedenstellend zu bewerkstelligen, das heißt unter Berücksichtigung industriemäßiger Kriterien der wirtschaftlichen Rentabilität, der flexiblen Anwendung und der Qualität des Endproduktes.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen Schlußstrich unter die genannten Nachteile des bekannten Standes der Technik zu ziehen und dem Bedürfnis nach gesunder Ernährung entsprechend Nahrungsmittel mit einem geringeren Cholesteringehalt bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt eine Aufgabe zugrunde, deren technische Problemstellung durch die antragstellende Firma auf neue Weise formuliert wurde.
So erschien es der Antragstellerin sinnvoller, sich auf Verfahren zur Herstellung von Molkereierzeugnissen für den Verzehr zu konzentrieren, die wie zum Beispiel Butter aus Milchrahm hergestellt werden und Fette enthalten, wobei sie so verbessert werden, daß sie die Herstellung von Produkten mit vermindertem Steringehalt gestatten. Es ist zu bemerken, daß dieses erste Herangehen nicht auf der Hand lag, da es trotz aller bereits vorliegenden Überlegungen zur Cholesterinproblematik noch niemals zuvor in Betracht gezogen worden war.
In einer zweiten Phase führte der Antragsteller eine ganze Reihe von Untersuchungen und Forschungsarbeiten, und zwar insbesondere in der Division des Corps Gras (Abteilung Fette) des IRHO-CIRAD, über Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen aus Rahm durch, die ihn in die Lage versetzten nachzuweisen, daß überrachenderweise und unerwartet das Cyclodextrin, wenn es mit Rahm in Kontakt kommt, der in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt, das vorhandene Cholesterin zur Komplexbildung anregt, und daß es dann genügt, die Öl-in-Wasser-Emulsion, die zu Beginn vorliegt, in eine Wasser-in-Öl-Emulsion umzukehren, und daß es dann, da die Einschlußkomplexe keinerlei Affinität gegenüber der Fettphase zeigen, einfach ist, sie durch jedes geeignete, an sich bekannte Mittel zu eliminieren.
Entgegen allen Erwartungen hemmt der Rahm die Erscheinung der Komplexbildung nicht.
Erfindungsgemäß wird die genannte Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Molkereierzeugnissen mit vermindertem Steringehalt gelöst, bei welchem das verwendete Ausgangsprodukt zumindest teilweise aus Rahm besteht und die Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion aufweist und welches im wesentlichen darin besteht:
- daß das Ausgangsprodukt mit einer ausreichenden Menge Cyclodextrin in Berührung gebracht wird, damit mit den im Fett vorhandenen Sterinen Einschlußkomplexe gebildet werden, so daß sie aus diesem entfernt werden können;
- daß die ursprünglich vorhandene Öl-in-Wasser-Emulsion in eine Wasser-in-Öl-Emulsion umgekehrt wird;
- daß die gebildeten Komplexe ganz oder teilweise extrahiert werden.

Die beiden letztgenannten Etappen können nacheinander oder gleichzeitig ablaufen.
Bei einem solchen Verfahren können die Herstellungsphasen ausgezeichnet eingeordnet werden. Es stört in keiner Weise bei der Herstellung der aus Rahm gewonnenen Molkereierzeugnisse. Zudem erhöhen sich dabei die Selbstkosten des Erzeugnisses nur wenig, da es zum einen keine zusätzlichen schweren Anlagen und keine übermäßige Erhöhung des Energieverbrauchs erfordert und da es zum anderen die Dauer des herkömmlichen Herstellungsverfahrens praktisch nicht verlängert. Schließlich gestattet es eine beträchliche Senkung des Steringehaltes.
Im Rahmen der Erfindung ist der Begriff „Cyclodextrin" so zu verstehen, daß er die ringförmigen Oligosaccharide, die aus 6, 7 oder 8 Glucopyranose-Bausteinen bestehen, von denen zumindest einer mono- oder polysubstituiert sein kann, sowie die Polymere, deren Monomere aus diesen ringförmigen Oligosacchariden bestehen, sowie diese Stoffe, die auf einen inerten Träger aufpolymerisiert bzw. darauf fixiert sind, umfaßt.
Ohne daß dies eine Einschränkung bedeutet, bezieht sich die vorliegende Erfindung insbesondere auf die Herstellung von Butter mit vermindertem Cholesteringehalt.
Es ist nunmehr angebracht, einige Bemerkungen zur traditionellen Butterherstellung zu machen.
Der verwendete Ausgangsstoff bei diesen Verfahren ist Rahm. Letzterer ist eigentlich mit Fett angereicherte Milch, die man durch Aufrahmen durch Stehenlassen der Milch oder Zentrifugenentrahmen gewinnt. Der Rahm besteht aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion oder einer kolloidalen Suspension von Teilchen (Fettkügelchen und Proteinmicellen) in einer dispergierenden wäßrigen Phase, die 30 bis 90% des Gesamtgewichts ausmachen kann und im allgemeinen um 55 bis 65% liegt.

Bei den herkömmlichen Verfahren erfolgt dann eine Pasteurisierung dieses Rahms, die bei einer Temperatur von 90°C 30 bis 90 Sekunden dauert und folgende Zielstellungen verfolgt:
- Vernichtung der pathogenen Keime;
- Vernichtung des größten Teils der ursprünglichen Mikroflora;
- Zerstörung der Lipasen, die beim Ranzigwerden eine Rolle spielen;
- Bildung von schwefelkhaltigen Reduktionsmitteln, die der Oxydation des Fettes entgegenwirken.

Die nächste Phase ist die der Rahmreifung. Sie besteht in einer Fermentierung, um zum einen durch Umwandlung von Lactose in Milchsäure den *p*H-Wert zu senken und um zum anderen Aromastoffe, vor allem das Diacetyl, zu entwickeln. Dieser Arbeitsgang erlaubt eine Optimierung des Herstellungsprozesses und der Lagerqualitäten der Butter und verbessert deren organoleptische Eigenschaften.
Es ist darauf hinzuweisen, daß diese „biologische" Reifung wegfallen oder durch eine „physikalische" Reifung (Nizo-Verfahren) ersetzt werden kann. In diesem Falle wird der *p*H-Wert des Rahms, der dann als „süß" bezeichnet wird, nicht herabgesetzt.
Dieser gereifte oder nicht gereifte Rahm ist der Ausgangsstoff für die Herstellung von Butter, d. h. für die Verbutterung. Letztere beruht auf einer Umwandlung der Fettkügelchensuspension mit Phasenumkehr der Emulsion. Je nach Verfahren wird durch maschinelles Rühren ein mehr oder minder großer Anteil der Fettkügelchen zerstört.
Aus der Öl-in-Wasser-Emulsion in flüssigem Zustand, wie sie der Rahm anfänglich darstellt, entwickelt sich ein Zwei-Phasen-Medium, welches zum einen aus Butter, einer Wasser-in-Öl-Emulsion mit etwa 80% Fettgehalt, und zum anderen aus Buttermilch, der wäßrigen Phase besteht, in der Lactose, Proteine, Mineralsalze und Lipide enthalten sind.
Bei den herkömmlichen diskontinuierlichen sowie bei den verbreitetsten kontinuierlichen Butterungsverfahren wird diese Umwandlung durch Rührwirkung hervorgerufen. Diese Verfahren arbeiten mit einer Rahm mittleren Fettgehalts von 30 bis 40% und bei einer Temperatur von 6 bis 7°C bei „süßem" Rahm bzw. 9 bis 13°C bei „saurem" Rahm. Die Temperatur hängt von der Zusammensetzung des Fetts ab, die je nach Jahreszeit unterschiedlich ist. Die Phasenumkehr der Emulsion ist in Wirklichkeit auf das gemeinsame Wirken der mechanischen Rührvorgänge und der folgenden Faktoren zurückzuführen: Säuregrad des Rahms, Fettgehalt, Temperatur.
Die Destabilisierung der Emulsion ist die Folge der Zerstörung des Häutchens um die Fettkügelchen, das sich an der Grenzfläche zwischen der wäßrigen Phase und der Fettphase befindet: Das Fett sorgt dann für eine kontinuierliche Verbindung zwischen den ursprünglich nur benachbarten Kügelchen. Diese Umwandlung zeigt sich durch das Auftreten von Butterkörnern, deren mittlerer Durchmesser zwischen einigen Zehntelmillimetern bis zu einigen Millimetern – am Ende des Butterungsvorganges – schwanken kann. Die Fettphase wird so eine kontinuierliche Phase, die die wäßrige Phase tropfenweise in sich einschließt, wobei deren Gewichtsanteile jeweils mindestens 82% und höchstens 16% (Anteile entsprechend der französischen Gesetzgebung) ausmachen müssen. Die fettfreie Trockenmasse beträgt etwa 2% des Gewichtes der Butter. Die Größe der verschiedenen Teilchen (Wassertröpfchen, Fettkügelchen, Luftblasen), die in der Butter vorkommen, ist je nach Temperatur, Butterungsgeschwindigkeit und -dauer unterschiedlich.
Zum Abschluß erfolgt noch die Abscheidung der überschüssigen wäßrigen Phase oder Buttermilch, und zwar durch Kneten der Butter. Auf diese Weise wird der größte Teil der wäßrigen Phase, welche ursprünglich im Rahm die kontinuierliche Phase war, aus den Nestern zwischen den Butterkörnern herausgedrückt. Das Kneten erfolgt vorzugsweise in Verbindung mit einem Waschen mit Wasser.
Es ist darauf hinzuweisen, daß bei einem alternativen Herstellungsverfahren von Butter, dem sogenannten Nizo-Verfahren (Holland), von dem weiter oben bereits die Rede war, die Gärungsreifung des Rahmes durch eine „physikalische" Reifung (5h bei 6°C) ersetzt wird. In diesem Falle erfolgt das Einsäen von aromatisierenden und ansäurenden Bakterienstämmen erst beim Kneten.
Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei seiner Anwendung für die Butterherstellung zeigt sich, daß das Cyclodexrin eine bemerkenswerte Affinität gegenüber der Sterinfraktion hat, die zu 98% aus Cholesterin besteht. Der Komplexbildungsertrag ist ausgezeichnet. Das Cholesterin in Komplexform hat seine Affinität gegenüber den Fettkügelchen der Fettphase verloren. So wird es in Wasser dispergierbar und kann infolgedessen leicht von der Butter getrennt werden.Die so hergestellte Butter weist einen extrem niedrigen Cholesteringehalt auf.
Sinnvollerweise liegt der Fettgehalt des verwendeten Rahms zwischen 10 und 75Gew.-% und dabei vorzugsweise zwischen 35 und 45Gew.-%.
Das verwendete Cyclodextrin ist substituiertes oder nichtsubstituiertes Alpha-, Beta- oder Gamma-Cyclodestrin, vorzugsweise jedoch Beta-Cyclodextrin. Die Mono- oder Polysubstitutionsgruppen des Cyclodextrins können Alkyle wie das Hydroxypropyl oder auch Saccharide des Typs Glycosyl, Maltosyl o. a. sein. Seine Konzentration liegt zwischen 0,01 bis 25Gew.-%, bezogen auf das Fett, vorzugsweise zwischen 0,5 und 18 und noch besser zwischen 1 und 10Gew.-%, beispielsweise in der Größenordnung von 8Gew.-%.
Im erfindungsgemäßen Verfahren erfährt der Rahm gegebenenfalls eine Wärmebehandlung in der Art einer Pasteurisierung oder einer Sterilisierung bei ultrahohen Temperaturen, eventuell entweder eine biologische Reifung zur Entwicklung von Säuregehalt und Aroma oder aber eine „physikalische" Reifung und dann notwendigerweise eine Phasenumkehr der Emulsion wie zum Beispiel Butterung bei einer weitgehend konstantgehaltenen und geregelten Temperatur, gefolgt von einem Knetvorgang, der vorzugsweise mit einem Waschvorgang mit Wasser verbunden ist.
Im Falle einer physikalischen Reifung des Rahmes erfolgen die Ansäuerung und Aromatisierung während des Knetvorganges.
Das Cyclodextrin kann dem Rahm jederzeit vor der Phasenumkehr der Emulsion, vorzugsweise jedoch unmittelbar davor, zugesetzt werden.
Nach einer bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einen industriemäßig hergestellten, wärmebehandelten oder nicht wärmebehandelten Rahm, der einen Fettgehalt zwischen 35 und 45Gew.-% besitzt, Beta-Cyclodextrin in Pulverform mit einer Konzentration zwischen 1 und 10Gew.-%, vorzugsweise aber um 8Gew.-%, bezogen auf das Fett, gegeben. Das verwendete Beta-Cyclodextrin kann zum Beispiel von der Art sein, wie es von der Firma ROQUETTE FRERES unter der Markenbezeichnung KLEPTOSE® gehandelt wird, das die Form eines weißen feinen Pulvers hat und etwa 13 bis 14% Wasser enthält. Dann wird der Rahm mindestens einige Sekunden lang, vorzugsweise aber mindestens 120 Sekunden, bei einer Temperatur vorzugsweise zwischen 5 und 20°C, die der normalen Butterungstemperatur entspricht, mäßig gerührt.

Anschließend wird der Rahm mechanisch bei besagter Temperatur gerührt, und zwar ausreichend lange, damit sich Butterkorn bilden kann. Letzteres wird anschließend von der Buttermilch getrennt und erfährt einen Knetvorgang, der vorzugsweise mit einem Waschen mit Wasser verbunden ist.
Gemäß einer Variante der Erfindung werden vor der Einführung des Cyclodextrins dem Rahm etwa 2% Milch zugesetzt, die mit Säurewecker beimpft wurden, so daß es zu einer Fermentierung mit einer Dauer um 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 30°C kommt.
Gemäß einer weiteren Variante der Erfindung erfährt der Rahm vor der Einführung des Cyclodextrins eine physikalische Reifung, die in einer Lagerung bei einer Temperatur zwischen 4 und 8°C, vorzugsweise aber bei 6°C, für die Dauer von etwa 6 Stunden besteht. Im Laufe des Knetvorganges wird in die Buttermasse zudem ein Gemisch aus Milchsäurebakterien und einem sauren Kulturkonzentrat eingesät.
Diese Variante zeigt, daß der *p*H-Wert nur wenig Einfluß auf die Komplexbildung der Cyclodextrine mit den Sterinen und vor allem mit dem Cholesterin zu haben scheint.
Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine Senkung des Cholesteringehaltes der Butter. Außerdem hat das Zusetzen von Beta-Cyclodextrin keinerlei schädliche Auswirkung auf die Butterherstellung, und das sowohl in bezug auf die Qualität als auch auf die Quantität.
Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch für die Herstellung von wasserfreiem Milchfett (MGLA) direkt aus Rahm oder auch indirekt aus einer Butter, die durch die Anwendung des erfindungsgemäßen und vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt wurde, angewendet werden.

Ausführungsbeispiele

Auf jeden Fall wird die Erfindung mit Hilfe der folgenden Beispiele, die keine Beschränkung bedeuten, besser verständlich.

Bespiel 1
Herstellung von Butter durch Anwendung eines herkömmlichen Butterungsverfahrens ohne vorherige Reifung
In diesem Beispiel ist das Ausgangsprodukt pasteurisierter industriell hergestellter Rahm mit 40 Gew.-% Fett, welches seinerseits 0,13 Gew.-% Cholesterin, d. h. 394 mg Cholesterin je 300 g Rahm, enthält.
Die Butterung erfolgt im Labor mit Hilfe einer Vorrichtung, bestehend aus einem Butterfertiger (Philips, Modell HR 1480) mit Schlagwerk, der über einem Becher aus Polypropylen angebracht ist, in welchem sich der Rahm befindet. Der Becher ist in ein Wasserbad getaucht, das bei gleichbleibender Butterungstemperatur gehalten wird, d. h. bei 10°C im Sommer und bei 13°C im Winter.
Der elektrische Butterfertiger wird über einen Spartransformator an das Netz angeschlossen, damit die Drehzahl verändert werden kann. Eine geeignete Beleuchtung, die über diesem Aufbau angebracht ist, erleichtert die Beobachtung des Vorganges, insbesondere während der Destabilisierung der Emulsion. Die Ausrüstung wird durch einen Zeitmesser vervollständigt.
Für den Butterungsvorgang wird das Rührwerk (Schlagwerk) auf 90 bis 100 Umdrehungen je Minute eingestellt. Durch visuelle Beobachtung kann der Stand der Phasenumkehr der Emulsion festgestellt werden. Nach etwa fünfzehn Minuten bildet sich der Schaum bei Zunahme des Volumens (Auflockerung).
Die Austreibung des Fetts erfolgt dann durch Scherkräfte zwischen den Schlagelementen und an der Wand des Bechers. Eine geeignete Beleuchtung erlaubt es einem Becher, das Erscheinen kleiner Körner (Durchmesser unter 1 mm) zu verfolgen, das nach etwa dreißig Minuten das „Brechen des Schaumes" einleitet. Das ist der Moment, wo sich die Buttermilch vom Butterkorn trennt. Die Farbe der festen Phase ändert sich und wird plötzlich gelb. Die Butterung ist etwa vierzig Minuten nach Beginn des Vorgangs beendet; die Butterkörner haben dann die Größe von Reiskörnern.
Das Waschen und die Abscheidung der wäßrigen Phase (Buttermilch + Waschwasser) erfolgen in einem Filter, das über einem Auffangbecher angebracht ist. Dieses Filter wurde im Labor aus einem Stahlzylinder (13 cm hoch, Durchmesser 8 cm) und einem Metallsieb der Maschenweite 80, die fest miteinander verbunden worden sind, aufgebaut.
Das nach der Butterung entstandene heterogene Gemisch kommt in das Filter, und die Buttermilch läuft unter dem Einfluß der Schwerkraft in den Auffangbecher. Das Waschen erfolgt mit Hilfe einer Waschflasche mit entsalztem Wasser, das auff 10°C oder 13°C abgekühlt wurde, und zwar mit einer Menge, die dreimal so groß ist wie das Volumen des Rahmes. Beim Umrühren mit einem Spatel nimmt das Volumen der Butterkörner zu; sie verbinden sich miteinander zu Klümpchen.
Die Butter kommt dann in einen geeichten Becher, wo sie durch Verreiben mit dem Spatel geknetet wird, damit die Butter kompakter wird und damit so die Eliminierung der überschüssigen wäßrigen Phase erleichtert wird; letztere wird dem entstandenen Filtrat zugefügt. Am Ende dieser letzten Etappe wird der Becher gewogen, um die Buttermenge zu bestimmen und eine Fertigungsbilanz aufzustellen.
In diesem Beispiel liegt die gewichtsmäßige Produktionsausbeute, ausgedrückt durch die Beziehung:

$$\frac{\text{Gewicht der hergestellten Butter}}{\text{theoretisches Buttergewicht}} \times 100, \text{ in der Größenordnung von } 88\,\%$$

Das theoretische Buttergewicht wird unter der Voraussetzung berechnet, daß das Rahmfett zu 100% in die Butter eingearbeitet wurde, mit der Kenntnis, daß Butter entsprechend den gesetztlichen Vorschriften folgendermaßen zusammengesetzt ist:

Fettgehalt	82%
Wassergehalt	16%
fettfreie Trockenmasse	2%

Die gewonnene Buttermenge hat einen Gesamtcholesteringehalt von 0,17 Gew.-%.

Zur Bestimmung des Gesamtcholesteringehaltes wird die Dünnschichtchromatographie auf Silikagel 60 mit direkter Ablagerung der solubilisierten Butterprobe, die zuvor eine Methanolysebehandlung in saurem Medium erfahren hat, angewandt. Die Entwicklung erfolgt mit Hilfe eines Vanillinreagens in Anwesenheit von Orthophosphorsäure. Anschließend erfolgt eine kolorimetrische Bestimmung mit dem Photodensitometer.

Beispiel 2

Herstellung von Butter bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Butterung ohne Rahmreifung

Das angewandte Ausgangsprodukt ist wie in Beispiel 1 pasteurisierter, industriell hergestellter Rahm mit 40% Fett, welcher ungereift ist und einen Cholesteringehalt von 0,13 Gew.-% hat.

Erfindungsgemäß werden direkt in diesen Rahm 10 g, d.h. 8,3 Gew.-% bezogen auf das Fett, pulverförmiges Beta-Cyclodextrin mit einem Wassergehalt zwischen 13 und 14%, das von der antragstellenden Firma unter der Bezeichnung KLEPTOSE® gehandelt wird, gegeben. Das so gewonnene Medium wird dann bei mäßigem Rühren bei einer Temperatur, die der Butterungstemperatur entspricht, d.h. 10 °C im Sommer und 13 °C im Winter, eine halbe Stunde lang homogenisiert.

Das anschließende Vorgehen stimmt genau mit dem weiter oben für das Beispiel 1 beschriebenen überein.

Die festgestellte gewichtsmäßige Ausbeute an Butter liegt in der Größenordnung von 90%.

Durch das Versetzen mit Beta-Cyclodextrin haben sich weder die quantitativen noch die organoleptischen Eigenschaften bei der Butterherstellung verändert.

Die hergestellte Butter hat einen Gesamtcholesteringehalt von 0,045 Gew.-%, was eine Verminderung um 73,5% im Vergleich zum Cholesteringehalt der Butter darstellt, die nach dem herkömmlichen Verfahren von Beispiel 1 erzeugt wurde.

Beispiel 3

Herstellung von Butter bei Anwendung eines herkömmlichen Verfahrens durch Butterung mit Rahmreifung

In diesem Beispiel erfolgt zunächst eine Reifung von 300 g pasteurisierten, industriell hergestellten Rahms, dessen Fettgehalt 40 Gew.-% beträgt. Sein Cholesteringehalt beträgt etwa 0,13 Gew.-% (392 mg Cholesterin bei 300 g). Die Reifung erfolgt durch Beimpfen mit Milch mit hohem Säureweckergehalt in einer Dosis von 2%, bezogen auf das Rahmfett und durch eine Fermentierung ohne Rühren von 16 Stunden Dauer bei 30 °C.

Die Säurewecker wurden vorher durch Einsäen gefriergetrockneter Milchsäurebakterien (0,70 g, Laboratoires G. Roger – 77260 La Ferté-sous-Jouarre) in einen Liter durch Ultrahocherhitzung sterilisierte Vollmilch und durch Fermentierung ohne Rühren von 24 Stunden bei 30 °C erzeugt.

Der bis zu einem *p*H-Wert in der Größenordnung von 5 gereifte Rahm durchläuft dann die herkömmlichen Etappen des Butterns, des Knetens und des Waschens, die weiter oben beschrieben wurden.

Die gewichtsmäßige Produktionsausbeute an Butter liegt in der Größenordnung von 90%. Sie ist mit der Ausbeute bei dem Verfahren, dessen Ausgangsprodukt ungereifter Rahm war, vergleichbar.

Der Cholesteringehalt dieser Butter beträgt etwa 0,17 Gew.-%.

Beispiel 4

Herstellung von Butter bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Butterung mit Rahmreifung

Die Reifung bis zur Erreichung eines *p*H-Wertes von 5, das Zusetzen von Beta-Cyclodextrin und die abschließenden Fertigungsschritte erfolgen unter denselben Bedingungen wie in den vorigen Beispielen.

Als Ausgangsprodukt werden 300 g pasteurisierter, industriell hergestellter Rahm verwendet, der mit dem übereinstimmt, der in Beispiel 3 verwendet wurde.

Die gewichtsmäßige Produktionsausbeute an Butter liegt in der Größenordnung von 86%, was weitgehend mit der Ausbeute von Beispiel 3 übereinstimmt, in welchem das herkömmliche Verfahren ohne Zugabe von Beta-Cyclodextrin beschrieben wird.

Der Gehalt der erzeugten Butter an freiem Cholesterin beträgt etwa 0,05 Gew.-%. Die 70%ige Verminderung des Cholesteringehaltes der Butter gegenüber dem bei Butter, die mit dem Verfahren von Beispiel 3 erzeugt wurde, gemessenen Gehalt liegt in der gleichen Größenordnung wie die, welche bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 festgestellt wurde.

Diese Beispiele machen die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahren bei zwei von diesen Anwendungsarten deutlich.

So zeigt sich, daß mit diesem Verfahren auf reproduzierbare Weise Butter hergestellt werden kann, die zum einen, was Quantität und Qualität anbelangt, mit der durch herkömmliche Verfahren erzeugten Butter vergleichbar ist, und die zum anderen einen extrem niedrigen Cholesteringehalt aufweist.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren bei allen bekannten Butterherstellungsverfahren eingesetzt werden, unabhängig davon, ob es sich um diskontinuierliche oder kontinuierliche Butterungsmethoden (Fritz-Verfahren) oder aber um Methoden mit Doppelzentrifugierung wie die ALFA- oder GOLDEN FLOW-Verfahren handelt.

Beispiel 5

Einfluß des Gehaltes des Rahms an Beta-Cyclodextrin auf den Wirkungsgrad der Cholesterinextraktion bei Butter, die unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 hergestellt wurde

Tabelle 1 im Anhang (Tafel 1/1) stellt die verschiedenen Resultate dar, die bei wachsenden Konzentrationen von pulverförmigem Beta-Cyclodextrin, das von der Firma ROQUETTE FRERES unter dem eingetragenen Warenzeichen KLEPTOSE® auf den Markt gebracht wurde und 13 bis 14% Wasser enthält, erzielt wurden.

Die Extraktionsausbeute an Cholesterin wird folgendermaßen berechnet

$$R = 100 - \frac{\text{Cholesteringehalt der Butter in Gew.-\% bei einer Konzentration von X\% β-Cyclodextrin}^{1}}{\text{Cholesteringehalt der Butter in Gew.-\% ohne Zusatz von β-Cyclodextrin}} \times 100$$

Diese Tabelle weist nach, daß die Verminderung des Buttercholesterins direkt von der dem Rahm zuesetzten Menge des Beta-Cyclodextrins KLEPTOSE® abhängig ist.

[1] x wird in Gew.-%, bezogen auf das Rahmfett angegeben.

Beispiel 6

Herstellung von wasserfreiem Milchfett (MGLA) mit vermindertem Cholesteringehalt nach einem indirekten Verfahren aus Butter, die durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Beispiele 2, 4 und 5) hergestellt wurde

Bei diesem indirekten Verfahren wird die Butter mit vermindertem Cholesteringehalt von Beispiel 2 zunächst durch Erhitzen auf eine Temperatur unter 80 °C, die in der Größenordnung von 65 °C liegt, zum Schmelzen gebracht. Anschließend wird sie einer solchen Behandlung wie beispielsweise dem doppelten Zentrifugieren, die von einem Waschen mit Wasser ergänzt wird, unterzogen, so daß die nichtfettige Phase von der Fettphase oder dem Butteröl getrennt wird. Letztere wird vakuumgetrocknet, so daß das restliche Wasser eliminiert werden kann, das schließlich eine Konzentration unter 0,2 Gew.-% erreicht. Das so erhaltene MGLA ist sehr cholesterinarm.

Beispiel 7

Herstellung von wasserfreiem Milchfett (MGLA) mit vermindertem Cholesteringehalt nach einem direkten Verfahren

Beim direkten Verfahren wird als Ausgangsprodukt Milchrahm verwendet. Nach Versetzen desselben mit Cyclodextrin wird die Phasenumkehr der Emulsion mit Hilfe an sich bekannter Geräte in der Art eines Homogenisators, eines „Klärapparates" oder anderer Geräte maschinell herbeigeführt.

Das nach der Abscheidung eines großen Teils der wäßrigen Phase gewonnene Butteröl wird auf eine Temperatur um 60 °C erhitzt, um ein Waschen mit warmem Wasser durchzuführen, und wird zuletzt vakuumgetrocknet, um einen Wassergehalt von 0,20 Gew.-% zu erreichen. Der Cholesteringehalt des so hergestellten wasserfreien Milchfettes ist stark vermindert.

Die Butter und das wasserfreie Milchfett mit vermindertem Cholesteringehalt, die mit den in den vorigen Beispielen beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, können natürlich als solche verzehrt oder aber als Bestandteile verschiedener Nahrungsmittel, wie Konditorei- und Backwaren, Eiskrem, Dessertkrem, rekonstituierte Milch oder Käse, Tortenböden, Kaffeeweißmittel oder andere Erzeugnisse, Anwendung finden.

TABELLE I

Konzentration an β-Cyclodextrin KLEPTOSE		Gewicht der Butter (g)		Produktionsausbeute an Butter (Gew.-Anteile in %)	Gewicht des Cholesterins in der Butter (mg)	Cholesteringehalt der Butter (Gew.-Anteile in %)	Wirkungsgrad der Cholesterinextraktion (%)
(g)	Anteil Fett im Rahm (Gew.-Anteile in %)	hergestellt	theoretisch				
0	0	128	146	88	229	0,18	0
2,5	2,08	127	146	87	172	0,135	25
5	4,16	133	146	91	133	0,10	44
10	8,33	126	146	86	67	0,053	71

2295971