

Fortschritte für die Produktentwicklung im Food-Bereich

## Emulsionen mit maßgeschneiderten Eigenschaften

G. Muschiolik

*Die Emulsions-Forschung konzentriert sich zur Zeit auf die Entwicklung von Emulsionen mit bestimmten Grenzflächen-, Verkapselungs- und Freisetzungseigenschaften sowie auf die Nutzung der Wechselwirkungen zwischen Biopolymeren zur Erzeugung von Emulsionen mit vorgegebenen rheologischen oder Textureigenschaften, überwiegend unter Einsatz natürlicher Komponenten.*

Neben den bekannten und gut regulierbaren Einflussgrößen auf die Aufrahmstabilität von Emulsionen (Viskosität, Tropfengröße, Dichteunterschied zwischen den Phasen, Schwerfeld) wird die Koaleszenzstabilität der Tropfen und die kleinste Tropfengröße bei gleichem Energieeintrag durch den Emulgator bestimmt, der die Grenzschicht zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase bildet. Auf diese Grenzschicht, die sich zwischen nieder- und hochmolekularen Emulgatoren erheblich in der Schichtdicke, sowie den rheologischen und den Barriere-Eigenschaften unterscheiden kann, konzentriert sich die Forschung bei der Entwicklung neuer Emulsionssysteme.

Derzeit besteht die Aufgabe, unter Einsatz natürlicher Biopolymere (insbesondere Proteine und ionische Polysaccharide), die Tropfengrenzschichten in der Weise zu gestalten, dass diese ein bestimmtes elektrisches Ladungspotential aufweisen, zum Stoffeinschluss oder zur gezielten Stofffreisetzung sowie zur Einstellung der Fließ- und Konsistenzseigenschaften geeignet sind. Die Freisetzungseigenschaften beziehen sich z.B. auf geschmacksgebende Komponenten beim Verzehr oder auf bioaktive Inhaltsstoffe im Verdauungstrakt.

Eine hohe Koaleszenzstabilität der Emulsionstropfen (Verhinderung des „Verschmelzens“ sich berührender Tropfen) wird bisher durch den Einsatz hochmolekularer amphiphiler Emulgatoren (Proteine) realisiert. Diese bilden gegenüber niedermolekularen Emulgatoren kompaktere Grenzschichten mit einer höheren Grenzflächenviskosität und -elastizität.

Durch Säurezugabe wird in proteinstabilisierten Emulsionen (am isoelektrischen Punkt des Proteins) jedoch das Ladungspotential an der Grenzfläche reduziert, was allgemein zur Tropfenannäherung (Bildung von Tropfen-Aggregaten) und zur Verringerung der Wasserbindung des Systems führt. In niedrigviskosen Emulsionen erfolgt dadurch eine Phasentrennung, bei hochviskosen Emulsionen wird dies auch zur Konsistenzgebung bzw. -verbesserung genutzt. In proteinstabilisierten Emulsionen hängt die Tropfenaggregation zusätzlich vom Elektrolytgehalt und der Hitzedenaturierung des Proteins ab.

Schwerpunkt der derzeitigen Forschung ist nicht nur die Verbesserung der Aggregations- und Hitzestabilität proteinstabiler Emulsionen, sondern auch die Nutzung der verschiedenen Ladungszustände von ionischen Biopolymeren (Emulgatoren, Stabilisatoren) zur Erzielung maßgeschneiderter Emulsionseigenschaften, wie z.B. Säurestabilität, verbesserte Hitzestabilität, Gefrier-Tau-Stabilität, Scherstabilität, Einschluss- und Freisetzungseigenschaften, Oxidationsschutz, Viskosität, Fließseigenschaften und Textur. Hierzu gehört auch, dass mit hochmolekularen natürlichen Emulgatoren sehr kleine Tropfengrößenbereiche realisiert werden sollen.

### Nutzung von Protein-Polysaccharid-Wechselwirkungen

#### *Varianten des Biopolymereinsatzes bei der Emulsionsherstellung*

Neben den niedermolekularen Emulgatoren werden zur Emulsionsherstellung amphiphile Biopolymere eingesetzt, je nach gewünschter Emulsionseigenschaft. Hierfür bestehen u.a. folgende Möglichkeiten:

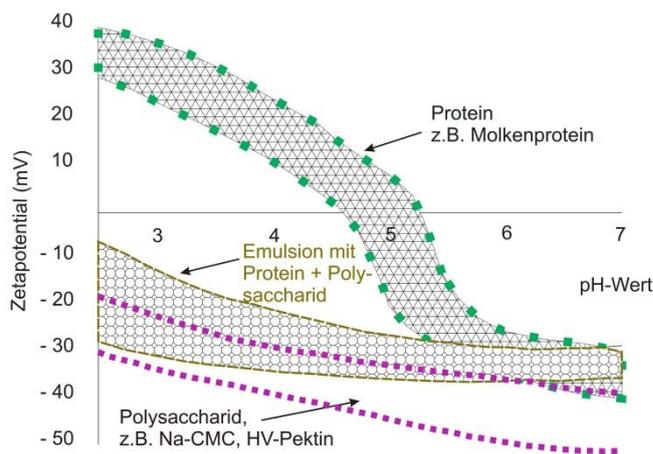
- Emulsionsbildung mit Proteinen
- Viskositätsgebung mit neutralen Hydrokolloiden

- Einsatz von Proteinen als Emulgator, Zugabe von ionischen oder neutralen Polysacchariden zur Emulsion
- Gemeinsamer Einsatz von Proteinen mit ionischen Polysacchariden zur Emulsionsbildung
- Einsatz von Proteinen als Emulgator, schichtenweiser Aufbau der Grenzflächen an den Emulsionstropfen mit ionischen Polysacchariden und Protein
- Einsatz von Protein-Polysaccharid-Konjugaten als Emulgatoren

Schwerpunkt der nachfolgenden Ausführungen bildet die Darstellung der Nutzungsmöglichkeiten der Protein-Polysaccharid-Wechselwirkungen.

### Verbesserung der Säurestabilität von Emulsionen

Werden Proteine (gut lösliche, tierische oder pflanzliche) zur Emulsionsbildung eingesetzt, erfolgt die Emulsionsbildung überwiegend im neutralen pH-Bereich. Hier sind die Proteine negativ geladen (Abb. 1), die damit hergestellten Emulsionen sind nicht nur durch die kompakte Grenzfläche sterisch gegenüber Koaleszenz stabilisiert, vielmehr führt die hohe negative Ladung auch zur elektrostatischen Tropfenstabilisierung infolge Abstoßung und verhindert so eine Tropfenaggregation. Bei Säurezugabe nimmt das Ladungspotential der Grenzfläche am isoelektrischen Punkt (IP) der Proteine ab, wodurch die gebildeten Tropfenaggregate eine Phasentrennung (Wasserabsatz) begünstigen. Im pH-Bereich unterhalb des IP ist die Grenzfläche positiv geladen, die elektrostatische Abstoßung der proteinstabilisierten Tropfen steigt mit weiterer pH-Senkung.

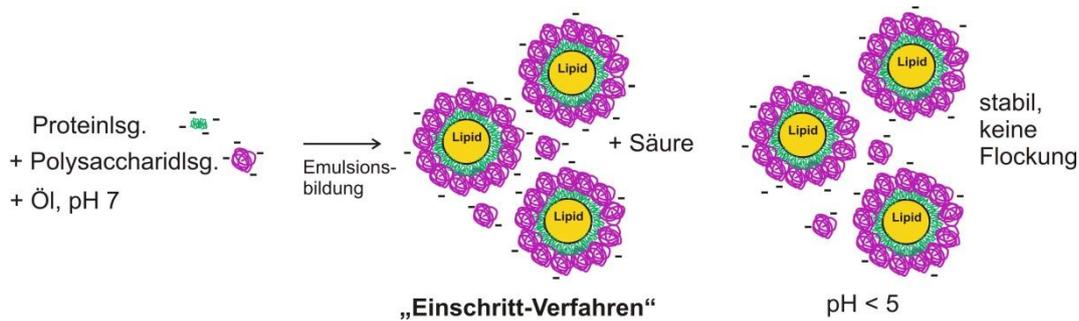


**Abb. 1:** Annähernde Bereiche für den pH-abhängigen Ladungszustand (Zetapotential) von Proteinen und ionischen Polysacchariden sowie von Emulsionen, hergestellt nach dem „Einschritt-Verfahren“ (Emulsion mit Protein + Polysaccharid), HV-Pektin, hochverestertes Pektin; Na-CMC, Na-Carboxymethylzellulose

Soll am IP des Proteins eine höhere Säurestabilität realisiert werden, ist dies durch Kombination mit ionischen Polysacchariden (z.B. Na-Carboxymethylzellulose, Pektin, Na-Alginat) möglich. Hierbei ist zu beachten, dass eine Wechselwirkung der Polysaccharide (NV-Pektin, Alginat) mit Kalziumionen ausgeschlossen wird.

Werden Proteine gemeinsam mit geladenen Polysacchariden zur Emulsionsbildung eingesetzt (Einschritt-Verfahren), so können bei höheren Biopolymerkonzentrationen Unverträglichkeiten zwischen den Polymeren auftreten (z.B. erfolgt eine Trennung in eine proteinreiche und eine polysaccharidreiche Phase). Weiterhin ist im sauren pH-Bereich und bei verschiedenen Protein-Polysaccharid-Verhältnissen die Bildung unlöslicher oder löslicher Protein-Polysaccharid-Komplexe möglich.

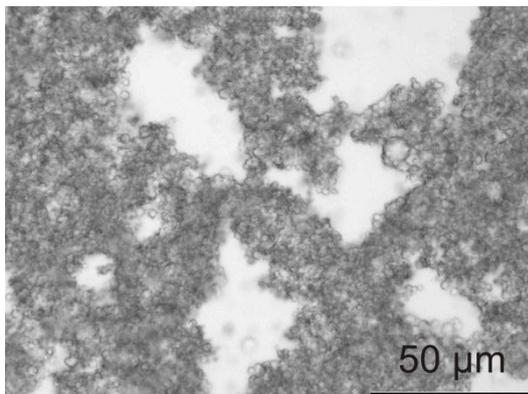
Wird zur Emulsionsbildung ein geeignetes Protein-Polysaccharid-Verhältnis ausgewählt, bei dem die Biopolymere löslich sind oder ein löslicher Komplex gebildet wird, so weist die damit hergestellte Emulsion eine höhere Ladung (Zetapotential) im säurehaltigen pH-Bereich auf (Abb. 1) und neigt weniger zur Aggregatebildung (Abb. 2).



**Abb. 2:** Verbesserung der Säurestabilität von proteinstabilisierten Emulsionen mittels „Einschritt-Verfahren“

Auf diese Weise ist es möglich, säurehaltige Proteingetränke mit guter Aggregationsstabilität und einstellbaren rheologischen Eigenschaften (Fließverhalten, Mundgefühl) oder auch Aufstrich-Emulsionen mit unterschiedlicher Konsistenz bzw. gutem Streichverhalten herzustellen [1-3].

Erfolgt die Zugabe eines ionischen Polysaccharids zur proteinstabilisierten Emulsion (Zweischritt-Verfahren), werden die Proteingrenzflächen am Tropfen nicht völlig mit dem Polysaccharid belegt. Bei sinkendem pH-Wert bleiben freie Proteingrenzflächen erhalten, zwischen denen das negativ geladene Polysaccharid mit dem schwach positiv geladenen Protein (Abb. 1) Brücken bilden kann, wodurch die Aggregatebildung gefördert wird. Derartige entgegengesetzte Ladungen zwischen Proteinen und Polysacchariden können jedoch zur Strukturgebung von Emulsionen (Abb. 3) oder zur Bildung von Multischichten an Emulsionstropfen genutzt werden.



**Abb. 3:** Nutzung der Tropfenaggregation zur Strukturgebung von Emulsionen, Einstellung einer bestimmten Aggregatebildung durch Zugabe eines ionischen Polysaccharids zur proteinstabilisierten Emulsion und pH-Regulierung

#### *Bildung von Mehrfachgrenzschichten an Öltropfen*

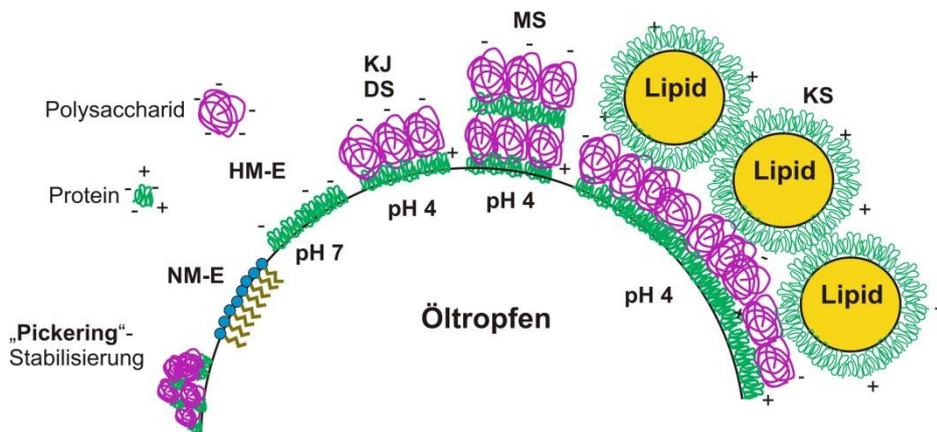
Während beim „Zweischritt-Verfahren“ das Polysaccharid zur Emulsion zugegeben wird und pH-abhängig ( $\text{pH} < \text{IP}$ ) eine Tropfenaggregation stattfindet, soll bei der Mehrschichtenbildung eine Aggregatebildung vermieden werden. Auf die erste Grenzschicht (Protein) kann eine weitere Schicht (z.B. Pektin) aufgetragen werden („layer-by-layer“), nachdem das in Lösung befindliche Protein oder Polysaccharid durch einen Waschprozess abgetrennt wurde.

Praktisch erfolgt die Anlagerung einer zweiten Grenzschicht (z.B. Pektin) durch Einbringen der gewaschenen proteinstabilisierten Emulsion (z.B. pH 4) in eine Polysaccharidlösung. Nach weiterem „Waschen“ wird die Emulsion in einer positiv geladenen Proteinlösung (pH 4) und danach wieder in einer Pektinlösung verdünnt. Zudem ist eine zusätzliche Verdichtung der äußeren Pektingrenzschicht mittels Laccase möglich [4].

Ein derartiger mehrfacher Schichtenaufbau erhöht die Barrierewirkung, verbessert den Oxidationsschutz und ermöglicht eine kontrollierte Stoff-Freisetzung bzw. eine kontrollierte Verdaulichkeit der Emulsion [5].

Derartige Schichten an den Öltropfen können bei pH 7 auch mit Proteinen, die einen unterschiedlichen IP aufweisen ( $\beta$ -Laktoglobulin IP = ~ 5, Laktoferrin IP ~ 8) realisiert werden [6].

Eine weitere Erhöhung der Barrierewirkung an Tropfen wird durch die Anlagerung von 0,2- $\mu\text{m}$ -Tropfen (Protein-Grenzschicht) an 0,6- $\mu\text{m}$ -Tropfen (Protein-Pektin-Grenzschicht) bei Einstellung unterschiedlicher Ladungszustände erzielt (Abb. 4 „Kolloidosome“) [7].



**Abb. 4:** Varianten der Grenzflächenbelegung bzw. -modifizierung in Emulsionen  
 DS, Doppelschicht; HM-E, hochmolekularer Emulgator, Protein;  
 KS, Kolloidosom; KJ, Konjugat; MS, Multischicht; NM-E, niedermolekularer Emulgator

Die Einstellung von kontrollierter Stofffreisetzung und gleichzeitig verbessertem Mundgefühl ist durch Vermischen von mit  $\beta$ -Laktoglobulin und Laktoferrin beschichteten Öltropfen ( $\varnothing \sim 0,14 \mu\text{m}$ ) bei pH 7 und nachfolgendem Homogenisieren möglich (Bildung von „Microclustern“) [8].

Auf ähnliche Weise werden mit Sojalezithin hergestellte Liposome, die bei pH 3 anionisch sind, durch Vermischen mit einer kationischen Chitosanlösung bei pH 3 hinsichtlich Aggregations- und Phasenstabilität verbessert. Die Partikelgröße der Liposome ( $\varnothing \sim 100 \text{ nm}$ ) erhöht sich durch die Anlagerung von Chitosan auf etwa 1.000 nm [9].

#### *Protein-Polysaccharid-Konjugate als Emulgatoren*

Während obige Ausführungen die Nutzung elektrostatischer Wechselwirkungen beinhalten, werden nachfolgend Emulgatoren beschrieben, die durch „MAILLARD-ähnliche Reaktionen“ zwischen Proteinen und Polysacchariden gebildet und als „Konjugate“ bezeichnet werden. Derartige Konjugate (auch „Addukte“) sind hochmolekulare Protein-Polysaccharid-Verbindungen bzw. Glykoproteine [10].

Zur Konjugatbildung werden Protein- mit Polysaccharid-Lösungen gemischt (z.B. 1 Mol Protein pro 2 Mole Polysaccharid, z.B. Dextran, Pektin), gefriergetrocknet und mehrere Stunden bis Wochen bei 50 bis 75 °C (rel. Luftfeuchte etwa 80 %) aufbewahrt. Im Vergleich zum eingesetzten Protein (insbesondere Milchproteine) weisen die höhermolekularen Konjugate bessere Emulgierereigenschaften auf. Die Emulsionen zeigen eine gute Säure- und Hitzestabilität und z.T. auch eine bessere Salzstabilität [11,12].

## Partikelstabilisierung von Grenzschichten

Die durch Pickering bereits 1907 aufgezeigte Möglichkeit zur Stabilisierung von Öltröpfen mittels unlöslicher Partikel [13] (siehe Abb. 4) findet derzeit Beachtung zur Stabilisierung von größeren Emulsionstropfen (20 bis 30  $\mu\text{m}$ ) und von Schäumen [14]. Hierfür eignen sich hydrophobisierte Amylosestärke ( $\sim 9 \mu\text{m}$  [15]), hydrophobisierte Zellulosepartikel und Flavonoid-Pulver [16] sowie denaturierte Protein-Nanopartikel und Nano-Protein-Polysaccharid-Komplexe [17].

## Zusammenfassung

Die gegenwärtige Emulsionsforschung konzentriert sich auf den Einsatz von Naturstoff-Polymeren als Emulgatoren und Stabilisatoren zur Erzielung von Tropfengrenzflächen, die insbesondere zur sterischen und elektrostatischen Stabilisierung der dispergierten Phase, zum Schutz oxidationsempfindlicher Inhaltsstoffe, zur Erzielung bestimmter Viskositäts- und Textureigenschaften sowie zur einstellbaren Stoff-Freisetzung beitragen. Hierfür werden insbesondere Proteine als Emulgatoren eingesetzt und unterschiedlich mit ionischen Polysacchariden kombiniert.

## Literaturverzeichnis

1. Muschiolik G, Knoth A, Kobow K, Scherze I, Härtel D, Kämmerling H, Schrödter R, Kramer M, Schilling B, Proteine und Polysaccharide enthaltende Emulsion mit hoher Wasserbindung für Lebensmittel, insbesondere Getränke, cremiger Konsistenz und Verfahren zur Herstellung einer solchen Emulsion. DE 10 2006 019 241 B4.
2. Muschiolik G, Öl-in-Wasser-Emulsion für Bio-Lebensmittel sowie deren Herstellung und Verwendung. DE 10 2007 057 258 B4.
3. Grzeschik E, Muschiolik G, Süßwarenemulsion mit Kaffeegeschmack. DE 10 2009 048 534 A1.
4. Zeeb B, Gibis M, Fischer L, Weiss J, Crosslinking of interfacial layers in multilayered oil-in-water emulsions using laccase: Characterization and pH-stability. Food Hydrocolloids 27, 2012, 126-136.
5. McClements DJ, Decker EA, Biopolymer encapsulation and stabilization of lipid systems and methods for utilization thereof. WO 2005/086976 A2.
6. Schmelz T, Lesmes U, Weiss J, McClements DJ, Modulation of physicochemical properties of lipid droplets using  $\beta$ -lactoglobulin and/or lactoferrin interfacial coatings. Food Hydrocolloids 25, 2011, 1181-1189.
7. Gu YS, Decker EA, McClements DJ, Formation of colloidosomes by adsorption of small charged oil droplets onto the surfaces of large oppositely charged oil droplets. Food Hydrocolloids 21, 2007, 516-526.
8. Mao Y, McClements DJ, Fabrication of functional micro-clusters by heteroaggregation of oppositely charged protein-coated lipid droplets. Food Hydrocolloids 27, 2012, 80-90.
9. Laye C, McClements DJ, Weiss J, Formation of biopolymer-coated liposomes by electric deposition of chitosan. J. Food Sci. 73, 2008, N7-N15.
10. Dickinson E, Galazka VB, Emulsion stabilization by ionic and covalent complexes of  $\beta$ -lactoglobulin with polysaccharids. Food Hydrocolloids 5, 1991, 281-296.
11. O'Regan J, Mulvihill DM, Heat stability and freeze-thaw stability of oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate-maltodextrin conjugates. Food Chem. 119, 2010, 182-190.
12. Dickinson E, Mixed biopolymers at interface: Competitive adsorption and multilayer structures. Food Hydrocolloids 25, 2011, 1966-1983.

13. Pickering SU, Emulsions. *J. Chem. Soc.* 91, 1907, 2001-2021.
14. Murray BS, Durga K, Yusoff A, Stoyanov SD, Stabilization of foams and emulsion by mixtures of surface active food-grade particles and proteins. *Food Hydrocolloids* 25, 2011, 627-638.
15. Yusoff A, Murray BS, Modified starch granules as particle-stabilizers of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* 25, 2011, 42-55.
16. Luo Z, Murray BS, Yusoff A, Morgan MRA, Powey MJW, Day AJ, Particle-stabilizing effects of flavonoids at the oil-water interface. *J. Agric. Food Chem.* 59, 2011, 2636-2645.
17. Dickinson E, Food emulsions and foams: Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid and Interf. Sci.* 15, 2010, 40-49.