

Grenzflächenaktive Biopolymere

Emulgatoren als „green ingredients“

Gerald Muschiolik

Die allgemeine Forderung nach „green ingredients“ in Lebensmitteln bedeutet, dass künftig in der Produktentwicklung „künstliche“ und „nicht natürliche“ Emulgatoren ausgeschlossen werden. Somit sind Naturstoffe erforderlich, die den niedermolekularen Emulgatoren (auch den Lecithinen und Biotensiden) hinsichtlich Grenzflächenaktivität in nichts nachstehen [1]. Darüber hinaus sollten diese eine wesentlich höhere Grenzflächenbelegung bzw. Barrierewirkung (gegenüber Koaleszenz, Stofftransport) aufweisen und je nach Anforderung sensibel oder nicht sensibel auf Änderungen im pH-Wert und in der Ionenkonzentration reagieren. Weiterhin sollten die grenzflächenaktiven „green ingredients“ gleichzeitig zur Einstellung von Viskosität und Konsistenz der Emulsionen geeignet sein und neben der Bildung feindisperser Emulsionen auch das Stabilisieren von Emulsionen mit Tropfengrößen oberhalb 5 bis 10 µm ermöglichen.



Prof. Dr. rer. nat. habil.
Gerald Muschiolik

›› Zur Person

Lebensmitteltechnologie; langjährige Forschungs- und Lehrtätigkeit, derzeit Consultant und wiss. Gutachter, Schwerpunkte Proteinapplikation und neuartige Emulsionen ‹‹

Die hier aufgeführten Ansprüche werden teilweise von Protein-Emulgatoren (tierische und pflanzliche Proteine) erfüllt. Deren Polyelektrolytcharakter (native Proteine), der durch das Milieu (pH-Wert, Ionenkonzentration) bestimmt wird, sowie die Temperatursensitivität verhindern jedoch die Erfüllung aller genannten Anforderungen. Lösungswege bieten z. B. die Proteinmodifizierung und die Nutzung von Interaktionen mit ionischen Polysacchariden. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick gegeben, inwieweit durch Proteinmodifizierung und Nutzung von Interaktionen die oben genannten Anforderungen an Emulsionen auf der Basis von „green ingredients“ erfüllt werden können.

Auswahl geeigneter Konsistenzgeber

Bei der Einstellung gewünschter Phasenstabilität oder rheologischer Eigenschaften von

dünn- oder dickflüssigen Emulsionen oder trüben Getränken sowie bei der Findung des geeigneten Konsistenzprofils von Aufstrichen auf Emulsionsbasis besteht das Problem, die geeigneten „Verdickungsmittel“ und „Stabilisatoren“ bzw. Hydrokolloide auszuwählen. Oft werden nach der „Trial-and-Error-Methode“ unterschiedliche Biopolymere eingesetzt, zu denen die neutralen und ionischen Polysaccharide (z. B. modifizierte Stärken, Pflanzengummis, allein oder kombiniert) und auch Proteine (z. B. Gelatine, Milch-, Leguminosen-, Ölsamen- und Getreideproteine) gehören. Dies ist mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden, zumal bei Rezepturänderungen die Entwicklungsarbeit wieder von vorn beginnt. Die Lösung ist oft der Einsatz spezieller Compounds für vorgegebene Endprodukte.

Der Aufwand in der Produktentwicklung könnte verringert werden, wenn bekannte Effekte von Hydrokolloiden und deren Gemischen auf unterschiedliche Lebensmittelsysteme übertragbar wären.

Insbesondere beim Einsatz und Vermischen von ionischen Polysacchariden (wie Alginate, Carrageene, Xanthan, Pektine, Natriumcarboxymethylcellulose) und natürlichen Polysacchariden, die Minor-Proteinanteile enthalten (z. B. Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl, *Gummi arabicum*), treten beim Vermischen mit Proteinen vielseitige Interaktionen auf. Diese sind vom Lebensmittelmilieu abhängig (z. B. pH-Wert, Ionenkonzentration, Art anwesender Metallsalze).

Die milieuhängigen Effekte von einzelnen ionischen Polysacchariden und Proteinen auf die rheologischen Eigenschaften einfacher Emulsionen sind überwiegend gut bekannt und überschaubar. Schwieriger wird es bei Anwesenheit weiterer Polyelektrolyte (Proteine, Polysaccharide). Daraus leitet sich die Forderung ab, möglichst nur wenige ionische Hydrokolloide zu kombinieren. Die gewünschten Eigenschaften der Emulsionen sollten jedoch gut einstellbar sein und Rezepturen den Milieuveränderungen (z. B. bei pH-Wert, Ionenkonzentration) angepasst werden können.

Bei der Findung geeigneter Biopolymer-Emulgatoren konzentrieren sich die Untersuchungen darauf, diese zur Beeinflussung mehrerer Produkteigenschaften zu nutzen. Hierzu gehören neben der Grenzflächenaktivität die rheologischen Eigenschaften, die Konsistenz sowie die sensorischen Eigenschaften. Weiterhin geht es darum, mit den ausgewählten Biopolymeren eine Fettreduktion ohne sensorische Nachteile zu ermöglichen, die Freisetzung verkapselter Inhaltsstoffe im Verdauungstrakt einzustellen und das Sättigungsgefühl zu beeinflussen.

Proteine als Emulgatoren

Die Emulgatoreigenschaften gut löslicher Proteine werden schon lange genutzt. Eine

Übersicht über bisher hierfür eingesetzte Proteine und den Einfluss von Polysacchariden auf proteinstabilisierte Emulsionen wird in [2,3] gegeben.

Die Grenzflächenaktivität der Proteine hängt vom Anteil an hydrophoben Aminosäureendgruppen ab und wird insbesondere durch den Entfaltungszustand der Proteine und die Molekülflexibilität bestimmt. Letztere kann durch eine thermische Behandlung (Molkenprotein z. B. < 60 °C, Leguminosenproteine < 90 °C), die zur Molekülfaltung und Freilegung der hydrophoben Aminosäurereste führt, gefördert werden.

Auch mittels begrenzter tryptischer Hydrolyse kann bei den weniger flexiblen globulären Proteinen (Leguminosen, Ölsamen) die Grenzflächenaktivität infolge Freisetzung der hydrophoben α -Ketten erhöht werden. Die zur Grenzflächenstabilisierung beitragende hochmolekulare Fraktion bleibt dabei erhalten [4].

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Grenzflächenaktivität bietet die für den technischen Bereich geeignetere chemische Modifizierung (z. B. Succinylierung, Acetylierung). Infolge Acetylierung erhöht sich die negative Ladung des Proteins, der isoelektrische Punkt wird weiter in den sauren pH-Bereich verschoben. Acetylierte Proteine belegen schneller die O/W-Grenzfläche und führen zur Erhöhung der Grenzflächenfilmviskosität und -elastizität [5]. Dies beruht insbesondere bei globulären Pflanzenproteinen auf Verschiebung der Anteile höhermolekularer Fraktionen zu den flexibleren niedermolekularen [6].

Proteine können infolge der ionisierbaren Aminosäuregruppen, z. B. Säurereste (COOH, COO⁻, H⁺) oder alkalische Reste (NH₂ oder NH₃⁺), einen vom pH-Wert und von der Ionenstärke abhängigen, sehr unterschiedlichen Ladungszustand aufweisen. Bei pH-Änderungen (z. B. Einstellung des

» Einfache Biopolymersysteme (ein Protein und ein ionisches Polysaccharid) sind übersichtlicher und beherrschbarer. «

» Die Emulgatorwirkung der Proteine bestimmt u. a. deren Molekülflexibilität und Molekülmassenverteilung. «

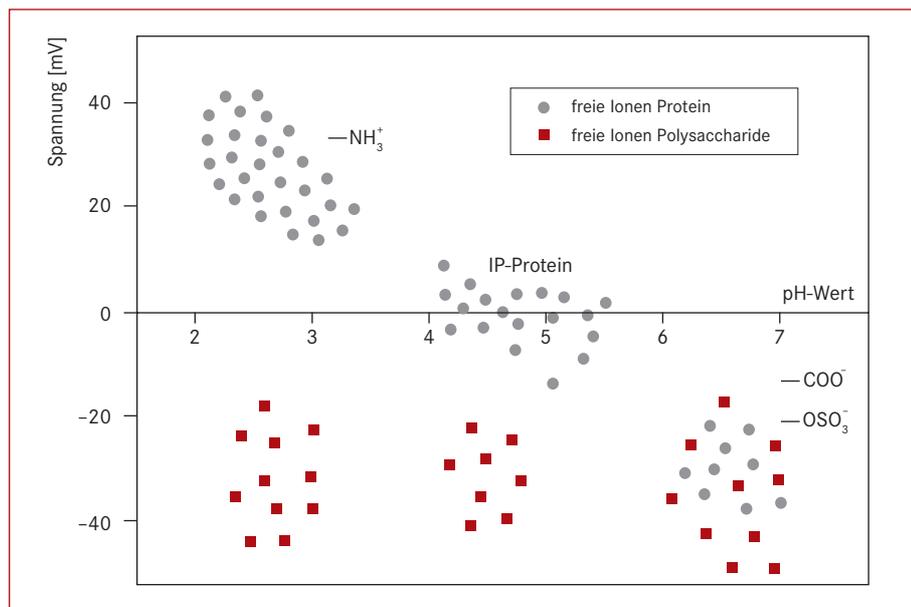


Abb. 1 Einfluss des pH-Wertes auf die Oberflächenladung (Zetapotenzial) von ionischen Biopolymeren: Werte für das Zetapotenzial verschiedener Proteine (Milkeiweiß, Pflanzenprotein) und Polysaccharide (Pektin, Natriumcarboxymethylcellulose, Carrageen) [15]

isoelektrischen Punktes), bei Zugabe von Salzen oder ionischen Polysacchariden kann eine Proteinausflockung oder in Emulsionen eine Phasentrennung (Tropfenaggregation) die Folge sein. Besonders bei dünnflüssigen oder proteinangereicherten Emulsionen ist dies eher nachteilig.

Die Forschung konzentriert sich deshalb auf eine erhöhte Stabilität proteinhaltiger Systeme gegenüber Milieuveränderungen (pH, Salzgehalt) und Temperatureinflüssen. Hierzu gehören auch die Einstellbarkeit der rheologischen Eigenschaften und Konsistenz sowie der Barriereigenschaften (einstellbare Verkapselung oder Stofffreisetzung).

Polysaccharide in Emulsionen

Polysaccharide ohne hydrophobe Gruppen sind nicht grenzflächenaktiv, die emulgierende Wirkung beruht entweder auf der chemischen Modifizierung (z. B. OSA-Stärke, Hydroxypropylmethylcellulose) oder auf Protein-Minorbestandteilen (z. B. in *Gummi arabicum*, Zuckerrübenpektin, Maisfaser-

gummi, löslichen Polysacchariden aus Sojabohnen).

Gummi arabicum ist ein gut emulgierendes Polysaccharid (~ 2 % Proteinanteil), bevorzugt eingesetzt als Emulgator für trübe Getränke (z. B. Emulgator für Orangenöl). Eine Hitzebehandlung (z. B. 36 Std. bei 110 °C) führt zur Erhöhung der Molekülmasse (Vernetzung Polysaccharid mit Protein-Minorbestandteilen) und zu verbesserten Emulgiereigenschaften, weiterhin nehmen dadurch die Qualitätsschwankungen des Rohstoffs ab [7].

Protein-Polysaccharid-Komplexe als Emulgatoren: lösliche und unlösliche Komplexe

Die Komplexbildung zwischen Proteinen und Polysacchariden, deren Eigenschaften und Nutzung in Lebensmittelsystemen wird in vielen Publikationen beschrieben, von denen auf nachstehende als Beispiel verwiesen wird [1,2,8–14]. Die Komplexe bilden eine Alternative zu den saisonabhängigen Polysaccharid-Rohstoffen (z. B. *Gummi arabicum*) und sind in der Funktionalität einstellbarer.

Bei der Bildung von Protein-Polysaccharid-Komplexen reagieren im pH-Bereich < 4,5 die freien Aminosäurereste der Proteine mit den Carboxyl- oder Sulfatgruppen der Polysaccharide (Abb. 1, Tab. 1). So entstehen bei der Komplexbildung („complex coacervation“) in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ionenkonzentration elektrostatische Bindungen, deren Eigenschaften von den molaren Verhältnissen zwischen den unterschiedlich geladenen Biopolymeren abhängen. Die Unlöslichkeit der Komplexe steigt mit Änderung des Zetapotenzials in Richtung isoelektrischer Punkt erheblich (stärkere Komplexbildung zwischen +10 und -10 mV). Beispiele für derartige Komplexe siehe Tabelle 1.

Derartige Komplexe, die zur Verbesserung der Emulgiereigenschaften globulärer

» Die Emulgatorwirkung von Polysaccharidpräparaten bestimmt deren Anteil an hydrophoben Gruppen bzw. Proteinen (als Minor- oder Makrokomponente). «

Tab. 1 Beispiele für die Protein-Polysaccharid-Komplexbildung, deren Eigenschaften und Anwendung

Protein	Komplexbildner	pH-Wert	Anwendung	Literatur
Milch, Pflanzen	Pektin oder NaCMC	< 4,5	Proteingetränk	[16]
β-Lg	<i>Gummi arab.</i> (2:1)	4,2	Eiscreme, Sorbet, Fettreduktion	[17]
MPI	Glucosinolat (Sinigrinhydrat)	4,0	Bildung säurestabiler Emulsionen	[18]
β-Lg	<i>Gummi arab.</i> (2:1)	4,2	Lösliche Komplexe Ø 120 nm, unlösliche Komplexe Ø 600 nm (Aggregate) für Emulsionsbildung	[9]
β-Lg, α-La, RSA, Pflanzen	Lactoferrin	5,9	Sättigungsmittel, einstellbare Verdaulichkeit	[19]
MPI	Pektin	4,0	Stabilisierung Fischölemulsion, Sprühtrocknung, Oxidationsschutz	[20]
Tierisch, Pflanzen	<i>Gummi arab.</i> , ion. Polysaccharide	4,2	Stabilisierung fetthaltige Schäume (Luft/Wasser-Grenzfläche)	[21]
MPI oder andere Proteine	<i>Gummi arab.</i> , andere ion. Polysaccharide	4,2	Komplexe werden mit Protease hydrolysiert, erhitzt u. getrocknet. Stabilisator in Emulsionen	[22]
MPI	<i>Gummi arab.</i>	4,0	Öl in wässriger Phase mit löslichem Komplex dispergiert (O ₁ /W-Bildung), O ₁ /W mit unlöslichem Komplex in O ₂ -Phase dispergiert, Bildung O ₁ /W/O ₂ , Pickering-Stabilisierung W/O ₂ -Grenzfläche	[23]
MPI erhitzt oder nativ	Pektine unterschiedlich verestert	4,6	Untersuchung hinsichtlich optimaler Komplexbildung, Komplexgröße und Zetapotenzial (Grundlagenuntersuchungen)	[24,25]
Erbse	HV-Pektin	4,7	Trubgebung und Proteinstabilisierung in Getränken	[26]

α-La: α-Lactalbumin; β-Lg: β-Lactoglobulin; NaCMC: Natriumcaboxymethylcellulose; RSA: Rinderserumalbumin; MPI: Molkenproteinisolat

Proteine (Leguminosen, Ölsaaten) führen, wurden bereits durch [27] beschrieben. Es wurden Proteine mit ionischen Polysacchariden (Alginat, Pektin) in Gegenwart von Neutralsalzen (z. B. NaCl, NaSO₄, Natriumphosphat) bei pH 2–3 komplexiert und nach einer bestimmten Verweilzeit neutralisiert und getrocknet. Die Verweilzeit bei pH 2–3 mit bestimmtem Salzanteil sowie das Protein-Polysaccharid-Verhältnis bestimmen die Emulgatoreigenschaften und sonstigen funktionellen Eigenschaften der Komplexe.

Die Löslichkeit, Grenzflächen- und Wasserbindungseigenschaften sowie Partikelgröße der Komplexe werden durch das Protein-Polysaccharid-Verhältnis und die Milieubedingungen bestimmt. Die hierdurch erzielten, sehr unterschiedlichen Komplexeigenschaften ermöglichen nicht nur den Einsatz als Emulgator, sondern führen auch zur Konsistenzgebung und sind z. B. als Trubgeber in Getränken und zur Einstellung bestimmter rheologischer Eigenschaften geeignet.

Derartige Komplexe eignen sich auch zur Proteinanreicherung von Getränken. So wird

ein Gemisch aus Erbsenprotein/HV-Pektin (1/1), das bei pH 4,7 ein Zetapotenzial von etwa -28 mV aufweist, als löslicher Komplex (hohe Wasserbindung) dem Getränk zur Proteinanreicherung und stabilen Trubgebung zugesetzt [26]. Werden derartige Getränke mit einem Geschmacksträger (z. B. Orangenöl) aromatisiert, übernehmen die Komplexe zugleich die Emulgatorfunktion [2,28,29].

Komplexe aus Molkenproteinisolat und HV-Pektin, gebildet bei unterschiedlichen pH-Werten und erhitzt auf 90 bis 95 °C, weisen mit höherem Proteinanteil größere Partikel und eine höhere Dichte auf. Diese Partikel, variierbar hinsichtlich Ladungszustand, Partikelgröße, Dichte und Redispersierbarkeit, sind zur Strukturgebung von Lebensmitteln vorgesehen [24,25]. Diese könnten sich ähnlich wie lösliche und unlösliche Komplexe aus Molkenprotein und *Gummi arabicum* [23] zur Emulsionsbildung anbieten.

Nach [17] sind Komplexe zur Grenzflächenstabilisierung geeignet, bilden an O/W- und Luft/W-Grenzflächen visco-elastische Filme, verhindern Tropfenkoaleszenz und

» **Protein-Polysaccharid-Komplexe sind grenzflächenaktiv, stabilisieren die O/W-Grenzflächen und wirken konsistenzgebend.** «

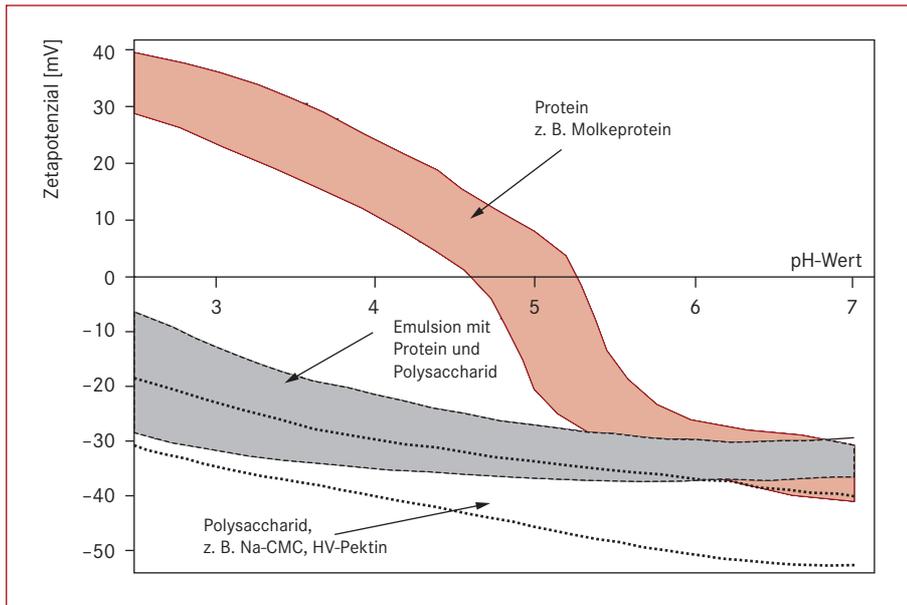


Abb. 2 Einfluss des Zetapotenzials von Protein- und Polysaccharidlösung auf die Oberflächenladung der damit erzeugten PPS-Emulsionen (Protein-Polysaccharid-Gemisch in Lösung zur Emulsionsherstellung, Protein (90 %ig) zu Polysaccharid etwa 1:1) [2].

taktwinkel an O/W- oder W/O-Grenzflächen bilden, sind ebenfalls zur Emulsionsbildung via Partikelstabilisierung geeignet (siehe nachfolgende Ausführungen zur Pickering-Stabilisierung).

Weitere Möglichkeiten zur Ausbildung kompakter O/W-Grenzflächen

Emulsionen mit kompakten Protein-Polysaccharid-Grenzschichten können auch gebildet werden, indem der proteinstabilisierten Emulsion ionische Polysaccharide zugefügt werden und anschließend eine pH-Senkung stattfindet. Hierdurch kann eine Protein-Polysaccharid-Schichtenbildung realisiert werden, die zur zusätzlichen Koaleszenzstabilisierung der Öltröpfchen beiträgt. Eine Mehrschichtenbildung (Protein-Polysaccharid-Protein-Polysaccharid), die eine höhere Barriere für den Stofftransport darstellt, ist auf ähnliche Weise möglich (Schichtenbildung infolge wechselnder pH-Änderung) [2].

Protein/Polysaccharid-stabilisierte Emulsionen ohne gesonderte Komplexbildung

Dieses Verfahren (Bildung von PPS-Emulsionen, PPS = **P**rotein-**P**olysaccharid-**S**tabilisator) erfordert wie bei der Komplexbildung die Ermittlung des pH-abhängigen optimalen Verhältnisses zwischen Protein und ionischem Polysaccharid durch Ermittlung der Oberflächenladung der Polymerlösungen. Derartig optimierte Systeme (Optimierung hinsichtlich Ladungszustand und Emulsioneigenschaften) dürfen jedoch nicht durch nachträgliche Zugabe eines anderen Polyelektrolytes (Protein, Polysaccharid) verändert werden. Für aggregationsstabile Emulsionen sollte der Ladungszustand mindestens -20 mV in Richtung -40 bis -50 mV betragen.

» Wechselnde pH-Änderungen nach der Emulsionsbildung ermöglicht einen Mehrschichtenaufbau (Protein- und Polysaccharidschichten an O/W-Grenzflächen). «

fördern die elektrostatische Tropfenaggregation in Emulsionen.

Neben Protein-Polysaccharid-Komplexen werden auch Protein-Protein-Komplexe gebildet. Hier reagieren Proteine mit dem isoelektrischen Punkt (IP) unterhalb pH 7,0 mit Lactoferrin (IP > 8,0). Diese Komplexe sind insbesondere als Sättigungskomponente (Verzögerung der Proteinverdauung) in Lebensmitteln vorgesehen [19].

Werden Komplexe als Emulgatoren eingesetzt, wird die optimale Grenzflächenbelegung (bezogen auf bestimmte Tropfendurchmesser) durch die Molekülmasse (hydrodynamisches Volumen) des Polysaccharids bestimmt (siehe Konjugate und Pickering-Stabilisierung). Wenn das komplexierte oder konjugierte Polysaccharid einen zu großen Raum einnimmt, wird das Protein bei der Adsorption an die Grenzfläche sterisch behindert [30]. Dies erfordert die Berücksichtigung des Komplexvolumens bzw. der Polysaccharid-Molekülmassen je nach gewünschtem Tropfendurchmesser.

Unlösliche getrocknete Komplexe mit bestimmter Partikelgröße, die eine definierte Wasseraufnahme zeigen und geeignete Kon-

Ein einfacher Lösungsweg besteht darin, Proteinlösungen (neutral) mit der Lösung eines ionischen Polysaccharids (z. B. HV-Pektin, NaCMC) zu vermischen (z. B. Protein : Polysaccharid = 1:1) und damit die Emulsion herzustellen. Beim Einsatz von NV-Pektin oder Alginat sind Ca-Ionen-freie Lösungen für die Emulsionsbildung einzusetzen [28,29,31,32].

Auf diese Weise hergestellte „PPS-Emulsionen“ sind bei niedriger Viskosität aufrahmestabil und können bei höherer Viskosität oder pastöser Konsistenz gut verdünnt werden. Die Konsistenz der Emulsionen wird über den Anteil an ionischen Biopolymeren und deren Verhältnis eingestellt. Unter Verwendung von NV-Pektin oder Alginat ist die Bildung von Emulsionsgelen durch Zugabe von Ca-Ionen zur Emulsion möglich. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, kann bei pH 4 das Zetapotenzial der Emulsion etwa -20 mV betragen. Eine weitere pH-Absenkung führt bei zu hohem Proteinanteil zur Tropfenaggregatebildung. Dies ist beim Vermischen von derartigen Emulsionen mit Fruchtsäften zu beachten, hierbei ist ein höherer Anteil an ionischem Polysaccharid notwendig.

Pastenförmige bzw. streichfähige Emulsionen werden durch den Zusatz neutraler Polysaccharide, Variation der Anteile an ioni-

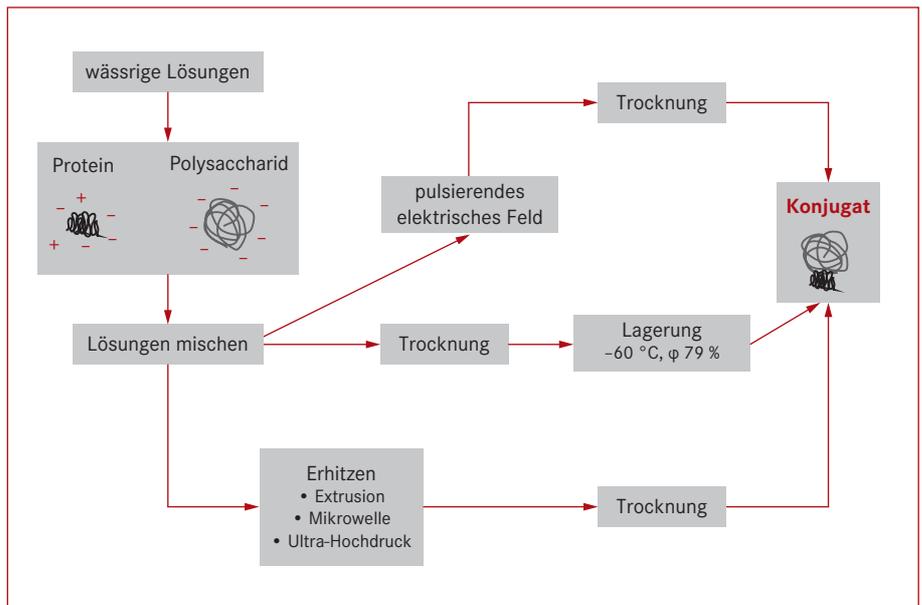


Abb. 3 Varianten zur Bildung von Protein-Polysaccharid-Konjugaten

schen Polysacchariden oder Öl/Fett erzeugt [33]. Die Konsistenzeigenschaften können somit gut über die Anteile an Biopolymeren (Proteine, Polysaccharide), den Öl/Fettgehalt sowie die Trockenmasse eingestellt werden.

Konjugate und Addukte

Konjugate (Abb. 3) werden mittels kontrollierter Maillard-Reaktion (Polysaccharid-CH...NH-Protein) gebildet [34]. Sie weisen als funktionelle Biopolymere ausgezeich-

Der Autor dieses kompakten Fachbuchs schildert Bedeutung, Vorkommen und Klinik der häufigsten Nahrungsmittel-unverträglichkeiten sowie deren Diagnostik und Therapie. Praxistipps, Fallbeispiele, Differenzialdiagnosen und weitere Zusatzinformationen liefern dem Leser das Rüstzeug für die kompetente Beratung seiner Patienten.

Gratis-Download
des Anamnesefragebogens für alle Interessierten unter:
www.Online-PlusBase.de



Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart
Birkenwaldstraße 44 | 70191 Stuttgart
Telefon 0711 2582 - 341 | Telefax 0711 2582 - 390
www.wissenschaftliche-verlagsgesellschaft.de



Von Axel Vogelreuter.
2012. XII, 230 Seiten. 41 farbige Abbildungen. 34 farbige Tabellen.
Mit Anamnesefragebogen.
Gebunden. € 42,- [D].
ISBN 978-3-8047-2938-4
E-Book PDF. € 42,- [D].
ISBN 978-3-8047-3102-8
E-Book E-PUB. € 42,- [D].
ISBN 978-3-8047-3116-5

E-Books sind erhältlich unter
www.dav-medien.de

Alle Preise inklusive MwSt. (D), sofern nicht anders angegeben. Lieferung erfolgt versandkostenfrei innerhalb Deutschlands. Lieferung ins Ausland zuzüglich Versandkostenpauschale von € 7,95 pro Versandstück.

» Konjugate senken die pH-Empfindlichkeit der Emulsionen und erhöhen die Barriereigenschaften der O/W-Grenzflächen. «

nete Emulgier- sowie antioxidative und antimikrobielle Eigenschaften auf.

Eine aktuelle Übersicht über Varianten zur Bildung von Konjugaten und deren Eigenschaften wird durch [13] gegeben. Hier wird nicht nur der Einfluss der Polysaccharide auf die Verbesserung des Emulgiervermögens und der Emulsionsstabilität, sondern auch die Bildung und Eigenschaft von Protein-Polyphenol-Konjugaten und deren positiver Einfluss auf die Verkapselung oxidationsempfindlicher Inhaltsstoffe (z. B. β -Carotin) beschrieben.

Erste Konjugate wurden für den Food-Bereich aus Eialbumin-Dextran-Gemisch erzeugt [35]. Die wässrige Phase des Gemisches wurde nach Gefriertrocknung in definierter Atmosphäre ($\varphi = 65\%$) drei Wochen gelagert. Diese Konjugate wiesen ein gutes Emulgiervermögen in saurem Milieu bei pH 3 auf. Zur Konjugatherstellung eingesetzte Kombinationen sind z. B. ϵ -Polylysin/Dextran, Na-Kaseinat/Pektin (NV oder HV), Molkenprotein/Pektin (NV oder HV), Na-Kaseinat/Maltodextrin, Na-Kaseinat/Maltodextrin, Rapsprotein/Dextran und Lysozym/*Gummi arabicum*.

Erfolgt die Konjugation unter definierter Feuchtatmosphäre (z. B. $\varphi = 79\%$), betragen die gewählten Reaktionszeiten bei 85 °C 5 Std. [36], bei 60 °C 8 Std. [37] oder auch bis zu 10 Tagen [38].

Zur Verkürzung der Konjugationsdauer werden als geeignete Verfahren die Extrusion (70 °C, 4,9 MPa), Ultra-Hochdruckbehandlung (98–980 MPa, 90 °C) und die Mikrowellenerhitzung (2,450 MHz, 5 kW) beschrieben [39–41]. Hierzu gehört auch die Anwendung eines pulsierenden elektrischen Feldes (20 kV/cm, 7,35 ms) [42].

Der Effekt der Konjugation (8 Std.) auf die Emulgiereigenschaften kann am Beispiel Na-Kaseinat/Dextran 1/3 (Dextran $M_{500\,000} \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$) gut demonstriert werden. Das nicht konjugierte Gemisch führt gegenüber dem Konjugat bei pH 4 zur stärkeren Tropfenaggregation. Bei pH 7 bewirkt das Na-Kaseinat/Dextran-Gemisch mit und ohne Konjugation keine Aggregatebildung. Die Emulsionen weisen ähnliche Eigenschaf-

ten auf. Na-Kaseinat allein als Emulgator zeigt bei pH 7 geringere Emulgatorwirkung (größere Tropfen), bei pH 4 wird eine starke Aggregatebildung beobachtet.

Mit diesen Untersuchungen wurde auch bestätigt, dass das Konjugat in $W_1/O/W_2$ -Emulsionen eine höhere Barrierewirkung beim Einschluss von Vitamin B₁₂ in der W_1 -Phase ausübt [37].

Werden Gemische aus Molkenprotein/HV-Pektin (1:1, 28 % Feuchte) bei 120 °C innerhalb 46 s zur Konjugatbildung extrudiert, weisen diese bessere Emulgiereigenschaften (kleinere Öltropfen) nach dem Trocknen und Mahlen gegenüber den Ausgangsgemischen auf [43]. Eine verbesserte Oxidationsstabilität von gefriergetrockneten Emulsionen mit Fischöl zeigten Konjugate aus hydrolysiertem Sojaprotein/Maltodextrin (DE 8–10). Die Konjugation erfolgte 270 min in wässriger Phase bei 80 °C [44].

Neben diesen binären Konjugaten werden auch ternäre Konjugate beschrieben, die z. B. aus Chlorogensäure-Lactoferrin-Polydextrose bestehen. Sie bewirken verbesserte Emulgatoreigenschaften, erhöhten die Gefrier-Tau-Stabilität der Emulsion und sind zugleich antioxidativ [45]. Zu ihrer Herstellung wird zuerst Chlorogensäure mit Lactoferrin interagiert, mit Polydextrose oder Glukose vermischt (1:1), bei pH 7 gefriergetrocknet und 24 Std. inkubiert (60 °C, $\varphi = 79\%$). Das Zetapotenzial des ternären Konjugates beträgt bei pH 7 –40 mV.

Neben der Konjugation kann die Emulgierwirkung von Proteinen auch durch Glykation verbessert werden. So führt die Glykation von β -Lactoglobulin mit Glucose (50 °C, 51–96 Std., $\varphi = 65\%$) zu kleineren Emulsionstropfen, die Aggregatebildung und Tropfenkoaleszenz ist jedoch im Vergleich zu nicht glykiertem Protein unverändert [46].

Pickering-Stabilisierung

Pickering [47] beschrieb Möglichkeiten zur Stabilisierung versprühbarer Cu-haltiger Pa-

» Die Glycation von Proteinen erhöht deren Emulgatorwirkung. «

Tab. 2 Biopolymere für Pickering-Stabilisierung

Biopolymer	Präparation	Einsatz	Partikelgröße Biopolymer	Literatur
MPI	25 %ige MPI-Lösung in Öl zur W/O-Bildung dispergiert (2,5 % PGPR in O), W/O Emulsion erhitzt (80 °C, 20 min), Partikel abzentrifugiert und mit Na-Kaseinatlösung mehrfach gewaschen	Ermittlung geeigneter Bedingungen für die Herstellung der Partikel	200–500 nm	[48]
Lactoferrin Lactoferrin + Alginat, Lactoferrin + iota-Carrageen	Lactoferrin Nanopartikel bei 90 °C (20 min) partikuliert, danach Reaktion mit Polysaccharid bei pH 7–8	Emulsionsstabilität bei pH 2–10 und 400 mM CaCl ₂ , Fettsäurefreisetzung mit Lipase und Gallensaft	?	[49]
Zein + Tanninsäure	Zein in alkoholischer Lösung mit Tanninsäure bei 55 °C 50 min erhitzt, kleinste Partikel bei pH 5	O/W-Emulsion	~ 99 nm	[50]
Kafirin (Speicherprotein, Sorghumhirse)	Essigsäure Kafirinlösung in Wasser unter Ultraschallbehandlung eingetroppt, Dialyse, Verdünnen in wässriger Lösung	O/W-Emulsion	90–340 nm	[51]
Milchprotein	Milch mit 7 % Protein bei pH 5,6–6,5 homogenisiert, auf 90–140 °C erhitzt, nach Zugabe von Fett und anderen Eiscremekomponenten pasteurisiert, aufgeschlagen und gefroren. Das koagulierte Protein stabilisiert die Fettpartikel und Luftblasen.	Eiscreme, Partikel umhüllen dispergiertes Fett und Luftblasen	1–10 µm	[52]
Wachsmaisstärke	Stärke mit Schwefelsäure hydrolysiert, mit entionisiertem Wasser gewaschen, homogenisiert und getrocknet	O/W-Emulsion, O-Tropfen 50–100 µm (pH-abhängig)	~ 600–860 nm	[53]
MPI/Gummi arabicum-Komplex (3:1), unlöslich	Komplexbildung bei pH 4, anschließend getrocknet (60–120 °C), Komplexe in wässriger Phase 8 min mit Ultraschall dispergiert	W/O ₂ -Grenzfläche in O ₁ /W/O ₂ stabilisiert	~ 750 nm	[23]
Reisstärke	Stärke mit Salzsäure hydrolysiert, im alkalischen Milieu mit Laurylchlorid verestert, nach Abtrennen mit Alkohol gewaschen und getrocknet	O/W-Emulsion	~ 149 nm	[54]
Casein-Submizellen	Variante 1: Submizellen mit Genipin vernetzt; Variante 2: Submizellen mit Ca-Ionen vernetzt, dann mit Genipin vernetzt und mittels Säure Ca herausgelöst. O-Tropfen weisen mit beiden Modifizierungen eine hohe Flockungsstabilität auf	O/W-Emulsion	Variante 1: ~ 18 nm Variante 2: ~ 110 nm	[55]
SPI	2 %ige SPI-Lösung partikuliert bei 95 °C (15 min, dann schlagartig abgekühlt). O/W-Emulsionen (40 % Öl) mit 100–200 mmol NaCl weisen eine hohe Gefrier-Tau-Stabilität auf.	O/W-Emulsion	~ 90 nm	[56]

MPI: Molkenprotein; SPI: Sojaprotein

raffinemulsionen für den Pflanzenschutz. Im Vergleich zu Emulsionen mit Natriumseife wiesen diese Emulsionen, hergestellt mit einer Suspension aus gebranntem Kalk und Kupfersulfat („Bordeaux-Brühe“) eine gute Langzeit- und Temperaturstabilität auf. Dieser Effekt wird auf an Öltröpfen adsorbierte amphiphile Mineralsalzpartikel zurückgeführt. Dabei erfolgt eine mechanische bzw. sterische Stabilisierung, die auch zur Koaleszenzstabilität größerer Tropfen beiträgt.

Für Lebensmittelemlusionen ist inzwischen die Partikelstabilisierung ein großes Thema (siehe Beispiele in Tab. 2). Dies

insbesondere deshalb, weil hiermit die Stabilisierung größerer Öltröpfen ($\varnothing > 5\text{--}10\ \mu\text{m}$) möglich ist und die Emulsionen eine hohe Salz- und Temperaturstabilität aufweisen.

In der Literatur werden hierfür die Begriffe „Pickering-type“, „Pickering emulsion“ und „Pickering stabilization“ verwendet, nachfolgend wird hierfür der Begriff „Pickering-Stabilisierung“ gewählt.

Zur Pickering-Stabilisierung gibt es umfangreiche Literatur, aus der auf Übersichtsarbeiten [57–62] verwiesen wird.

Der Durchmesser der Partikel bestimmt, bis zu welcher Öltröpfengröße eine Stabili-

» Die Pickering-Stabilisierung verhindert die Koaleszenz großer Öltröpfen. «

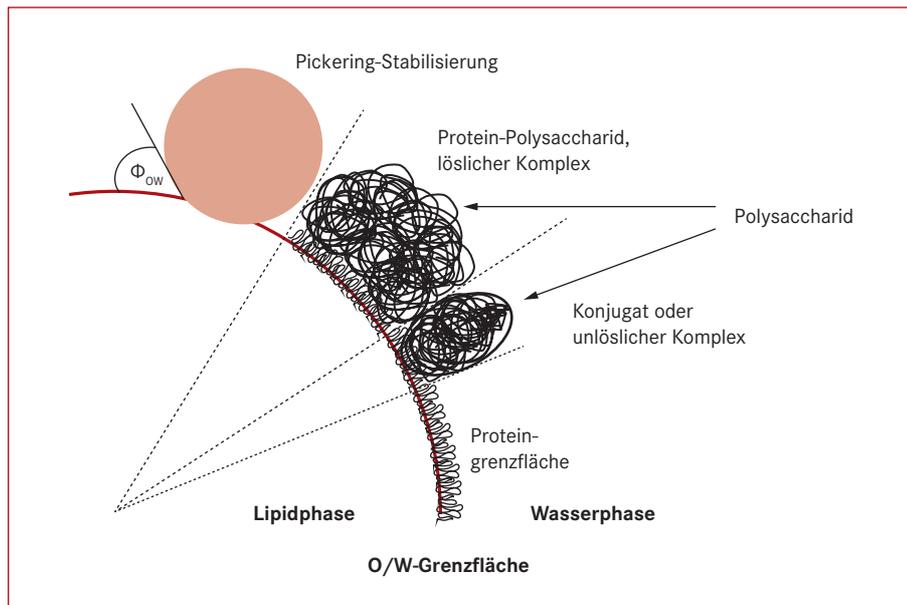


Abb. 4 Schematische Darstellung von Varianten zur Stabilisierung der Grenzfläche von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit Biopolymeren (native Proteine, Konjugate oder unlösliche Komplexe, lösliche Komplexe, Protein-Polysaccharid-Gemische „PPS“ (ähnlich den löslichen Komplexen) und Partikel (Pickering-Stabilisierung))

sierung erfolgen kann. Von Bedeutung für die Partikelstabilisierung (O/W-, W/O- oder Luftblase/W-Grenzfläche) ist der Kontaktwinkel Φ des Partikels an der Grenzfläche (Abb. 4) und die Grenzflächenspannung γ zwischen Partikel und den Phasen. Zur Stabilisierung von O/W-Grenzflächen mit Partikeln beträgt der Phasenwinkel Φ allgemein $< 90^\circ$.

Die Beispiele für die eingesetzten Partikel in Tabelle 2 zeigen, dass neben Proteinpartikeln auch Stärkemodifikate geeignet sind. Die Größenbereiche können zwischen 18 nm und 18 μm betragen.

Neben den Proteinstrukturen (MPI, Zein, Kafirin, Lactoferrin, Sojaprotein) und Caseinmicellen werden auch unlösliche MPI/*Gummi arabicum*-Komplexe eingesetzt. Während lösliche Komplexe zur Herstellung von O/W-Phasen geeignet sind, können unlösliche Komplexe in z. B. W/O/W-Emulsionen zur Stabilisierung der W/O-Grenzfläche beitragen [23].

Die Bildung der Proteinpartikel ist durch Dispergieren beim Erhitzen oder durch Strukturierung aus alkoholischer Lösung

(Zein) oder essigsaurer Lösung (Kafirin) möglich. Daneben gibt es noch verschiedene Verfahren zur Gewinnung und Modifizierung von Stärkepartikeln (Nano- und Mikro-partikel) für die Pickering-Stabilisierung.

Fazit

Proteine (nativ, enzymatisch oder physikalisch modifiziert), Protein-Polysaccharid-Komplexe und -Addukte sind grenzflächenaktiv und können als Emulgatoren eingesetzt werden. Die Proteine und ionischen Polysaccharide erfüllen überwiegend den Anspruch für „green ingredients“. Dazu gehören Gemische aus Proteinen und ionischen Polysacchariden, die direkt in wässriger Phase zur Emulsionsbildung eingesetzt werden (PPS-Emulsionen).

Die Emulgatorwirkung dieser Biopolymere (modifiziert und nicht modifiziert), Biopolymerkonjugate und -addukte ermöglichen die Substitution von klassischen künstlichen und nicht natürlichen Emulgatoren.

Der Vorteil der Biopolymere besteht darin, dass kompaktere Grenzschichten gebildet werden, die eine höhere Barrierewirkung gegenüber Tropfenkoaleszenz zeigen und auch zur Konsistenzgebung beitragen können. Die Emulsionen sind geringer salz- und pH-empfindlich und weisen eine höhere Gefrier-, Tau- und Hitzestabilität sowie Koaleszenzstabilität auf.

Mittels adsorbierter Partikel (Nano- oder Mikro-) an O/W- oder W/O-Grenzflächen (Pickering-Stabilisierung) wird die Ostwald-Reifung (Partikelgrößenänderung) infolge hoher Koaleszenzstabilität unterbunden.

Die Auswahl und Beurteilung der geeignetsten Verfahrensvariante (qualitativ, nutritiv, ökonomisch) zum Einsatz von Biopolymeren für die Emulsionsbildung kann nur über vergleichende Untersuchungen erfolgen.

» Die Auswahl geeigneter Biopolymere und Biopolymerkombinationen kann nur über einen direkten Rohstoffvergleich erfolgen. «

Literatur

- [1] *Ozturk B, McClements DJ*: Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Curr Opin Food Sci* **7**, 1–6 (2016).
- [2] *Muschiolik G*: Entwicklung neuer Emulsionssysteme. In: *Meisterernst, Loeck, Erbersdobler* (Hrsg.): *Praxishandbuch Nahrungsergänzungsmittel & ergänzende bilanzierte Diäten*. Kap. V.1, S. 1–34, Loseblattsammlung, Behr's Verlag Hamburg 2007; Stand: 14. Aktualisierungslieferung April 2012, (2012).
- [3] *Lam RSH, Nickerson MT*: Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure-function approach. *Food Chem* **141**, 975–984 (2013).
- [4] *Schwenke KD*: Reflections about the functional potential of legume proteins – A Review. *Nahrung/Food* **45**, 377–381 (2001).
- [5] *Muschiolik G et al.*: Interfacial and emulsifying behaviour of acetylated field bean protein isolate. *Food Hydrocoll* **1**, 191–196 (1987).
- [6] *Knopfe C*: Acylierung und physikochemische Charakterisierung von Ackerbohnen-Legumin. Dissertation TU-Berlin (2000), http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/diss/2003/tu-berlin/diss/2000/knopfe_constanze.pdf
- [7] *Al-Assaf S et al.*: Modified Gum Arabic. WO 2004/089991 A1 (2004).
- [8] *Dickinson E*: Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocoll* **23**, 1473–1482 (2009).
- [9] *Schmitt Ch, Turgeon SL*: Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems. *Adv Colloid Interf Sci* **167**, 63–70 (2011).
- [10] *Jones OG, McClements DJ*: Recent progress in biopolymer nanoparticle and microparticle formation by heat-treating electrostatic protein-polysaccharide complexes. *Adv Colloid Interf Sci* **167**, 49–62 (2011).
- [11] *Ozturk B et al.*: Formation and stabilization of nanoemulsion-based vitamin E delivery systems using natural biopolymers: Whey protein isolate and gum arabic. *Food Chem* **188**, 256–263 (2015).
- [12] *McClements DJ, Gumus CE*: Natural emulsifiers – Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Adv Colloid Interf Sci* **234**, 3–26 (2016).
- [13] *Liu F, Ma C, Gao Y, McClements DJ*: Food-grade covalent complexes and their application as nutraceutical delivery systems: A review. *Compr Rev Food Sci Food Saf* **16**, 76–95 (2017).
- [14] *Wijaya W et al.*: Functional colloids from proteins and polysaccharides for food applications. *Trends Food Sci Technol* **68**, 56–69 (2017).
- [15] *Muschiolik G*: Rezepturoptimierung mittels PPS-Emulsionen, Protein-Polysaccharid-Emulsionen als Basis für die Produktentwicklung von Getränken. In: *Meisterernst, Loeck, Erbersdobler* (Hrsg.): *Praxishandbuch Nahrungsergänzungsmittel & ergänzende bilanzierte Diäten*, B. Behr's Verlag Hamburg; Stand: 26. Aktualisierungslieferung 2016, Kap. V.2, S. 1–12.
- [16] *Wild H-P et al.*: Proteinpulver und daraus erhaltenes proteinhaltiges Getränk. DE 103 48 539 B4 (2005).
- [17] *Schmitt Ch, Kolodziejczyk E*: Protein-polysaccharide complexes: From basics to food application. In: *Williams PA, Phillips GO* (eds.): *Gums and stabilisers for the food industry*, Vol 15, pp. 211–221. RSC, London (2010).
- [18] *Rade-Kukic K, Schmitt Ch*: Electrostatic protein/glucosinolate complexes. EP 2 229 823 A1 (2010).
- [19] *Bovetto L et al.*: Lactoferrin based complex coacervates and their uses. EP 2 441 443 A1 (2012).
- [20] *Serfert Y et al.*: Spray drying behaviour and functionality of emulsions with β -lactoglobulin/pectin interfacial complexes. *Food Hydrocoll* **31**, 438–445 (2013).
- [21] *Kolodziejczyk E, Schmitt Ch*: Grenzflächenstabilisierung von Produkten mit zwei oder mehr Phasen mit einem Polysaccharid-Protein Komplex. EP 1 545 248 B2 (2013).
- [22] *Schmitt Ch et al.*: Hydrolysed protein-polysaccharide complexes. EP 2 196 097 B1 (2014).
- [23] *Estrada-Fernández AG et al.*: Stabilization of oil-in-water-in-oil ($O_1/W/O_2$) Pickering double emulsions by soluble and insoluble whey protein concentrate-gum Arabic complexes used as inner and outer interfaces. *J Food Engin* **221**, 35–44 (2018).
- [24] *Stenger C et al.*: Formation of concentrated biopolymer particles composed of oppositely charged WPI and pectin for food applications. *J Disp Sci Technol* **38**, 1258–1265 (2017).
- [25] *Zeeb B et al.*: Growth phenomena in biopolymer complexes composed of heated WPI and pectin. *Food Hydrocoll* **74**, 53–61 (2018).
- [26] *Lan Y, Chen B, Rao J*: Pea protein isolate-high methoxyl pectin soluble complexes for improving pea protein functionality: Effect of pH, biopolymer ratio and concentrations. *Food Hydrocoll* **80**, 245–253 (2018).
- [27] *Schwenke KD et al.*: Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Globulin-Polysaccharid-Komplexen. DD WP 139 922 (1980).
- [28] *Muschiolik G et al.*: Verwendung einer Proteine und Polysaccharide enthaltenden Emulsion mit hoher Wasserbindung für Lebensmittel, insbesondere Getränke, cremiger Konsistenz und Verfahren zur Herstellung einer solchen Emulsion. DE 10 2006 019 241 B4 und Zusatz DE 10 2006 058 506 A1 (2009).
- [29] *Muschiolik G*: Öl-in-Wasser-Emulsionen für Bio-Lebensmittel sowie deren Herstellung und Verwendung. DE 10 2007 057 258 B4 (2010).
- [30] *Dunlap CA, Côté GL*: β -Lactoglobulin-dextran conjugates: Effect of polysaccharide size on emulsion stability. *J Agric Food Chem* **53**, 419–423 (2005).
- [31] *Muschiolik G, Paulus KO*: Konzentrierte, cremige bis feste und trockene Zusammensetzung einer Öl-in-Wasser-Emulsion und Verfahren zu deren

- Herstellung. DE 10 2009 019 550 B4 (2016a).
- [32] *Muschiolik G, Paulus KO*: Sensorisch und ernährungsphysiologisch verbesserte Nahrungsmittel und Verfahren zu deren Herstellung. DE 10 2009 019 551 B4 (2016b).
- [33] *Grzeschik E, Muschiolik G*: Süßwarenemulsion mit Kaffeegeschmack. DE 10 2009 048 534 B4 (2015).
- [34] *Kato A*: Maillard-type protein-polysaccharide conjugates. In: *Doxastakis G, Kiosseoglou V* (eds.): Novel macromolecules in food system, pp. 385–395. Elsevier Science BV (2000).
- [35] *Kato A et al.*: Functional protein-polysaccharide conjugate prepared by controlled dry-heating of ovalbumin-dextran mixtures. *Agric Biol Chem* **54**, 107–112 (1990).
- [36] *Chen H et al.*: Covalent conjugation of bovine serum albumin and sugar beet pectin through Maillard reaction/laccase catalysis to improve the emulsifying properties. *Food Hydrocoll* **76**, 173–183 (2018).
- [37] *Fechner A et al.*: Stability and release properties of double-emulsions stabilized by caseinate-dextran conjugates. *Food Hydrocoll* **21**, 943–952 (2007).
- [38] *Einhorn-Stoll U et al.*: Formation of milk protein-pectin conjugates with improved emulsifying properties by controlled dry heating. *Food Hydrocoll* **19**, 329–340 (2005).
- [39] *Kawasaki A et al.*: Preparation of protein-polysaccharide conjugates as pharmaceuticals and cosmetics. JP 05339298 A (1993a).
- [40] *Kawasaki A et al.*: Preparation of protein-polysaccharide conjugates as pharmaceuticals and cosmetics. JP 05339299 A (1993b).
- [41] *Kawasaki A et al.*: Preparation of protein-polysaccharide conjugates as pharmaceuticals and cosmetics. JP 05339300 A (1993c).
- [42] *Guan Y-G et al.*: Effects of pulsed electric field treatment on a bovine serum albumin-dextran model system, a means of promoting the Maillard reaction. *Food Chem* **123**, 275–280 (2010).
- [43] *Koch L et al.*: Improving the emulsifying properties of whey protein isolate-citrus pectin blends by a novel reactive extrusion approach. *J Food Eng* **223**, 175–188 (2018).
- [44] *Zhang Y et al.*: Modified SPI improves the emulsion properties and oxidative stability of fish oil microcapsules. *Food Hydrocoll* **51**, 108–117 (2015).
- [45] *Liu F et al.*: Physicochemical properties of β -carotene emulsions stabilized by chlorogenic acid-lactoferrin-glucose/polydextrose conjugates. *Food Chem* **196**, 338–346 (2016).
- [46] *Medrano A et al.*: The effect of glycation on oil-water emulsion properties of β -lactoglobulin. *LWT – Food Sci Technol* **45**, 253–260 (2012).
- [47] *Pickering SU*: Emulsions. *J Chem Soc* **91**, 2001–2021 (1907).
- [48] *Sağlam D., Venema P., de Vries R., Sagis L.M.C., van den Linden E.* (2011). Preparation of high protein micro-particles using two-step emulsification, *Food Hydrocolloids* **25**, 1139–1148.
- [49] *Meshulam D, Lesmes U*: Responsiveness of emulsions stabilized by lactoferrin nanoparticles to simulated intestinal conditions. *Food Funct* **5**, 65–73 (2014).
- [50] *Zou Y et al.*: Pickering emulsion gels prepared by hydrogen-bonded zein/tannic acid complex colloidal particles. *J Agric Food Chem* **63**, 7405–7414 (2015).
- [51] *Xiao J et al.*: Kafirin nanoparticles stabilized Pickering emulsions: microstructure and rheological behavior. *Food Hydrocoll* **54**, 30–39 (2016b).
- [52] *Ummadi M et al.*: Gefrorene Süßware. EP 2 600 732 B1 (2017).
- [53] *Yang T et al.*: High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals. *Food Hydrocoll* **82**, 230–238 (2018).
- [54] *García-Tejeda YV et al.*: Synthesis and characterization of rice starch laurate as food-grade emulsifier for canola oil-in-water emulsions. *Carbohydr Polym* **194**, 177–183 (2018).
- [55] *Wang P et al.*: Casein gel particles as novel soft Pickering stabilizers: The emulsifying property and packing behaviour at the oil-water interface. *Food Hydrocoll* **77**, 689–698 (2018).
- [56] *Zhu X-F et al.*: Freeze-thaw stability of Pickering emulsions stabilized by soy protein nanoparticles. Influence of ionic strength before or after emulsification. *Food Hydrocoll* **74**, 37–45 (2018).
- [57] *Aveyard R, Binks BP, Clint JH*: Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Adv Colloid Interf Sci* **100–102**, 503–546 (2003).
- [58] *Dickinson E*: Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. *Trends Food Sci Technol* **24**, 4–12 (2012).
- [59] *Chevalier Y, Bolzinger M-A*: Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp* **439**, 23–34 (2013).
- [60] *Lam RSH, Nickerson MT*: Food proteins: A review on their emulsifying properties using a structure–function approach. *Food Chem* **141**, 975–984 (2013).
- [61] *Tavernier I et al.*: Food-grade particles for emulsion stabilization. *Trends Food Sci Technol* **50**, 159–174 (2016).
- [62] *Xiao J, Li Y, Huang Q*: Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends. *Trends Food Sci Technol* **55**, 48–60 (2016a). ■

Kontakt

Prof. Dr. Gerald Muschiolik
Food Innovation Consultant
info@muschiolik.de
www.muschiolik.de