

## **Prof. Dr. Gerald Muschiolik**

*Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Institut für Ernährungswissenschaften  
LB Lebensmitteltechnologie*



## **Multidisperse Emulsionssysteme – Innovationspotential für Lebensmittel**

### **1. Einleitung**

Zum Thema multidisperse bzw. multiple Emulsionen (MES) haben wir bereits auf der 55. Diskussionstagung 1997 unsere ersten Ergebnisse vorgestellt (MUSCHIOLIK, 1997) und resümiert, dass Emulsionen vom Typ  $W_1/O/W_2$  breite Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung verschiedener Lebensmittel bieten. Hierzu gehören auch die Herstellung fettreduzierter Produkte (Einarbeitung von Wasser in Öl) und der Einschluss von verschiedenen Komponenten (u.a. Aromen, Vitamine, Farbstoffe) zur kontrollierten oder unterbundenen Freisetzung. Daneben können mittels dieser Emulsionen auch die Konsistenzigenschaften der fließfähigen Lebensmittel reguliert werden.

Mit der bis zum damaligen Zeitpunkt verfügbaren Emulgiertechnik (hoher Energieeintrag) und den gewählten Emulsionskomponenten waren keine langzeitstabilen Mehrfachemulsionen herstellbar. Dies insbesondere deshalb, weil während des Dispergierens der  $W_1/O$  in eine zweite  $W$ -Phase die  $W_1$ -Phase teilweise in die äußere kontinuierliche Phase überging. Für das besser geeignete und weniger energieintensive Membranemulgierverfahren standen damals noch keine Membranen mit größeren Porendurchmessern zur Verfügung.

Die Anschlussarbeiten konzentrierten sich deshalb vorerst auf die Methodik zur Herstellung stabiler  $O/W$ -Emulsionen unter geringem Energieeintrag. Hierbei wurden ebenfalls natürliche hochmolekulare Emulgatoren und deren Modifikate (Proteine) sowie verschiedene Lecithinmodifikationen und Gemische aus beiden zur Emulsionsbildung eingesetzt. Als Ergebnis konnte insbesondere der Kenntnisstand zur Beeinflussung des Grenzflächenbaus und der Grenzflächenstabilität von  $O/W$ -Grenzflächen und zum Verhalten von Protei-

nen und Phospholipiden an der Grenzfläche erweitert werden. Auf der 58. FEI-Diskussionstagung 2000 wurden diese Ergebnisse vorgestellt (Muschiolik, 2000).

Nachdem die Voraussetzungen zur Bildung koaleszenzstabiler O/W-Emulsionen bei geringem Energieeintrag unter Einsatz von Mikroporen gegeben waren, stand bei den seit 2001 bearbeiteten AiF-Vorhaben (AiF-FV 13064 BR, AiF-FV 13179 BG, AiF-FV 13393 BR, AiF-FV 14087 BG) das Ziel im Mittelpunkt, weitere Grundlagen zur Bildung langzeitstabiler  $W_1/O/W_2$ -Emulsionen und zu deren Einsatz in unterschiedlichen Lebensmittelsystemen zu erarbeiten. Dabei war unter anderem zu klären, inwieweit derartige Emulsionen auch mit einem Labor-Druckemulgiergerät unter Verwendung eines Lochblendensystems herstellbar sind und ob der Füllgrad der O-Tropfen mit  $W_1$  bei der Herstellung durch bildanalytische Verfahren kontrolliert werden kann. Ausgewählte Ergebnisse dieser Untersuchungen und deren Anwendungsmöglichkeiten werden nachfolgend dargestellt.

## **2. Dispergieren von $W_1/O$ in $W_2$ mit geringem Energieeintrag**

### **2.1 Einsatz von mikroporösem Glas**

Das Prinzip des Emulgierens mittels Membranen (mikroporöses Glas oder Keramikmembranträger) erläutert Abb. 1. Die O-Phase wird für die Herstellung von O/W-Emulsionen mit einem bestimmten Druck durch die Membranporen in eine definiert strömende kontinuierliche wässrige Phase gepresst, die z.B. gelöstes Protein als Emulgator enthält. Über den Membranporendurchmesser, den Flux des Öles, die Strömungsgeschwindigkeit der wässrigen Phase (bzw. die Wandschubspannung) und die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser wird die Tropfengröße der Ölphase bestimmt. Wichtig ist auch eine hohe Grenzflächenspannung zwischen Membran und disperser Phase.

Zur Erzeugung multipler Emulsionen wird ein Porendurchmesser von  $> 2 \mu\text{m}$  benötigt, damit die in der O-Phase befindlichen Wassertropfen nicht abfiltriert werden. Abb. 2 zeigt, dass mit hoher Strömungsgeschwindigkeit und hoher Viskosität der kontinuierlichen Phase bei geringem Dispersphasenflux von W/O die erzeugten wasserhaltigen Öltropfen eine Partikelgröße von etwa  $5 \mu\text{m}$  aufweisen können. Den Einfluss der Wandschubspannung auf die Tropfengröße verdeutlicht Abb. 3.

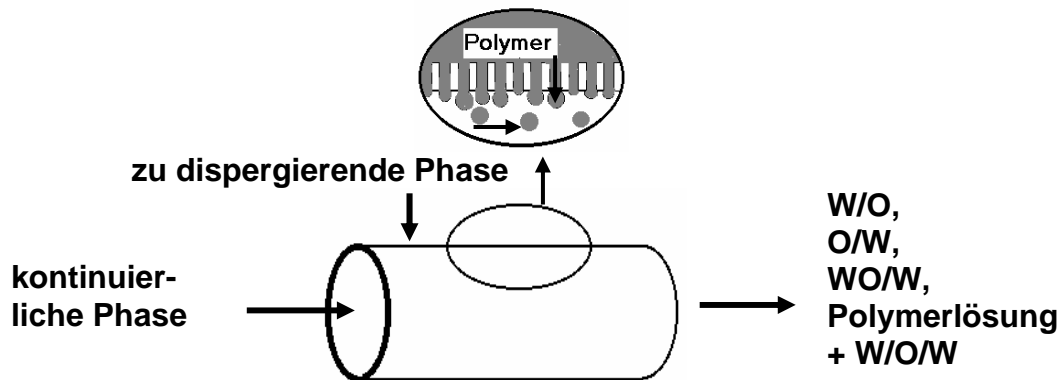


Abb. 1: Prinzip der Erzeugung von O/W- und W/O/W-Emulsionen (kontinuierliche Phase: Wasser + Protein als Emulgator; zu dispergierende Phase: Öl oder W/O) und der Herstellung von Mikrogelen (Polymer), die multiple Emulsionen enthalten (kontinuierliche Phase: Öl + Emulgator, zu dispergierende Phase:  $W_1/O/W_2$  mit gelierendem Polysaccharid bzw. Polymer in der  $W_2$ -Phase).

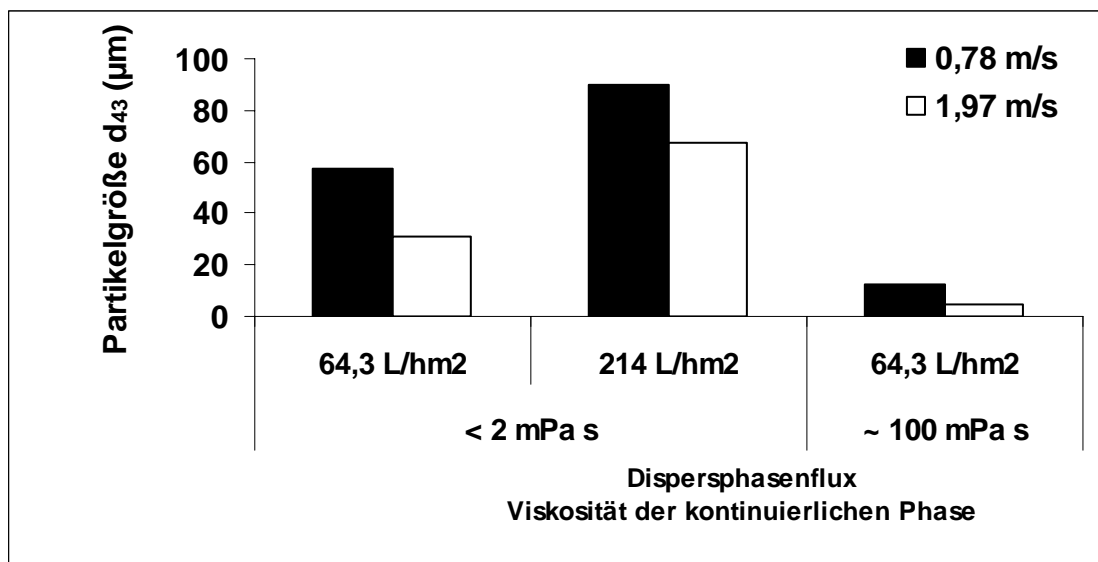


Abb. 2: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und Viskosität der kontinuierlichen  $W_2$ -Phase sowie des Dispersphasenfluxes von W/O (L/hm<sup>2</sup>, eingestellt über den Druck) auf den volumenbezogenen mittleren Öltropfendurchmesser von multiplen Emulsionen ( $W_1/O = 20/80$ ,  $W_1/O$  in  $W_2 = 15/85$ , Molkenprotein als grenzflächenaktive Substanz in  $W_2$ , AiF-FV 13393, Scherze u. Muschiolik, 2004).

Beträgt die Viskosität der kontinuierlichen  $W_2$ -Phase < 2 mPa s, weisen die Öltropfen unter den gewählten Bedingungen einen mittleren Partikeldurchmesser ( $d_{43}$ ) von 30–90 µm auf (entspricht dem 7,5fachen des Porendurchmessers). Die Erhöhung der  $W_2$ -Viskosität auf ~ 100 mPa s (höhere Wandschubspannung) führt zur Bildung wesentlich kleinerer Öltropfen (> 1,25fach des Porendurchmessers).

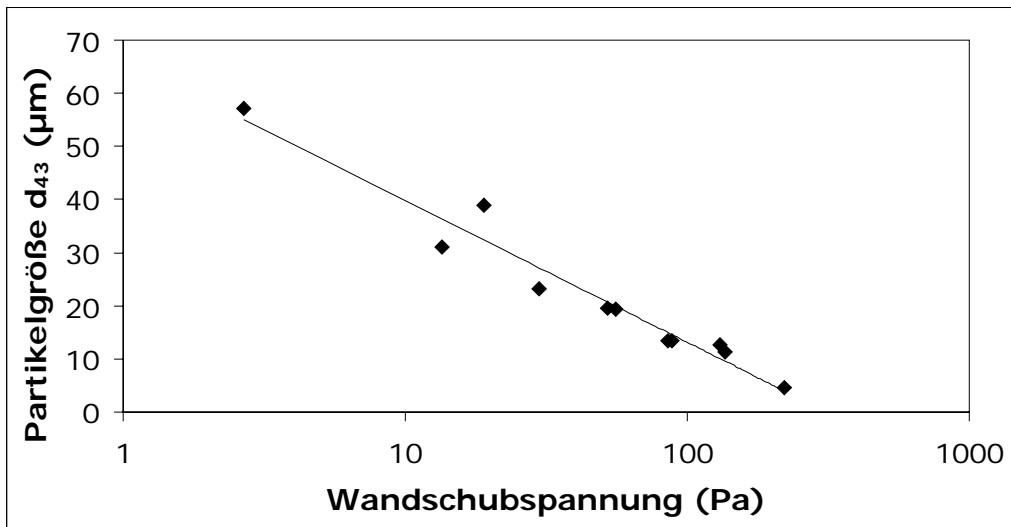


Abb. 3: Einfluss der Wandschubspannung auf die Partikelgröße der Öltröpfen von W/O/W-Emulsionen (Scherze u.a., 2005a).

Konstante Bedingungen:  $W_1/O = 20/80$  mit  $W_1 d_{4.3} = 1,1 \mu\text{m}$ ,  $W_1/O$  in  $W_2 = 15/85$ , mikroporöses Glas  $d_p = 4 \mu\text{m}$ , Einstellung der Wandschubspannung von  $W_2$  über die Viskosität (2-180 mPa s, Zusatz PEG) und Strömungsgeschwindigkeit

Mit der folgenden Abb. 4 wird die druckregulierte Laboranlage für das Membranemulgieren vorgestellt (Scherze u.a., 2005b).

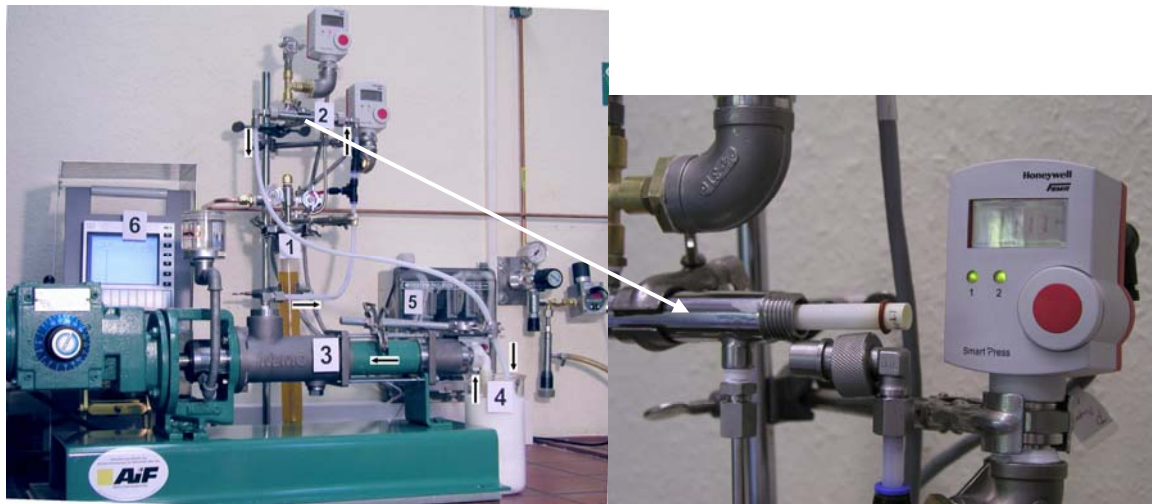


Abb. 4: Laboranlage zum Herstellen disperser Lebensmittelsysteme mittels Mikroporen (Glasmembran oder Keramikmembranträger).

- 1, Behälter für zu dispergierende Phasen (Wasser, Öl, Wasser-in-Öl, Gelbildner + Mikroorganismen oder multiple Emulsionen)
- 2, Membranmodul für mikroporöse Glas- oder Keramikrohre
- 3, NEMO<sup>®</sup> Exzentrerschneckenpumpe zum Umpumpen
- 4, Vorratsbehälter für die kontinuierliche Phase oder Emulsion
- 5,  $N_2$ -Gas-Drucksteuerung
- 6, Memograph zur Datenerfassung

Durch Zugabe des Farbstoffes Poly R-487 mit  $M_r \sim 50$  kDa zur  $W_1$ -Phase wird bestätigt, dass der Erhaltungsgrad der  $W_1$ -Phase beim Dispergieren von  $W_1/O$  in  $W_2$  mittels Membranemulgieren  $> 99\%$  beträgt. Abb. 5 zeigt eine derartige multiple Emulsion mit wassergefüllten Öltröpfchen. Neben mikroporösem Glas (Shirasu, SPG Technology, Japan) können hierfür auch in Deutschland hergestellte Keramikmembranträger (Porendurchmesser 2 - 20  $\mu\text{m}$ , ohne Filtrationschicht) eingesetzt werden. Abb. 6 zeigt ähnliche Tropfengrößen der O-Phase in multiplen Emulsionen, wenn diese unter verschiedenen Bedingungen mit beiden Membrantypen hergestellt werden.

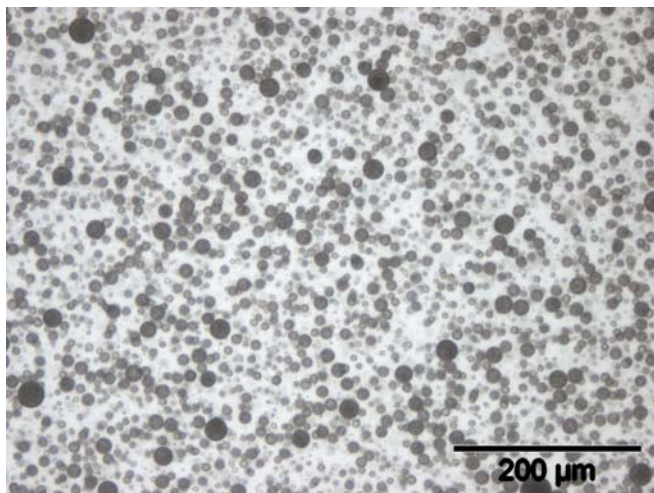


Abb.5: Mikroskopische Aufnahme einer multiplen Emulsion (Membranporen  $d_p = 4 \mu\text{m}$ ,  $W_1/O = 20/80$ ,  $W_1/O$  in  $W_2 = 15/85$ , Viskosität der kontinuierlichen Phase  $\sim 100$  mPa s, Strömungsgeschwindigkeit 0,78 m/s, AiF-FV 13393).

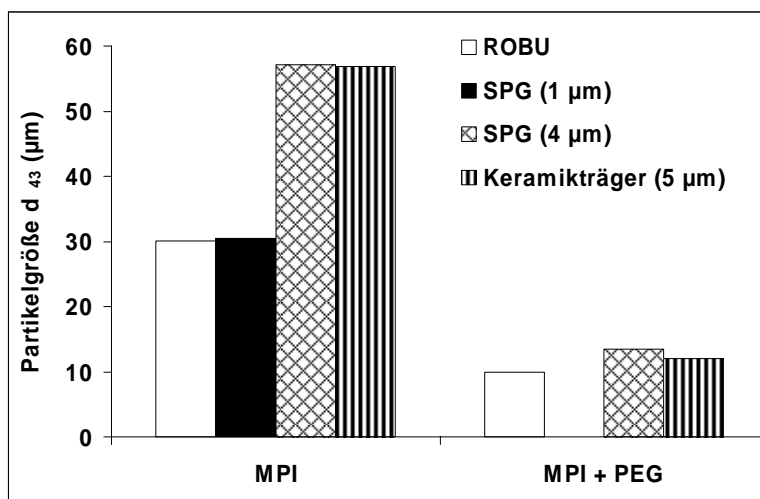


Abb. 6: Vergleich der O-Tropfengröße von multiplen Emulsionen, hergestellt mittels mikroporösem Glas (Sinterglas, ROBU GmbH,  $d_p = \sim 1 \mu\text{m}$ ; SPG, Shirasu, SPG Techn. Co., Japan) und Keramikmembranträger (atech innovations GmbH). MPI = 2 % Molkenproteinisolat in  $W_2$  ( $\eta < 2$  mPa s)  
MPI + PEG = 1 % Molkenproteinisolat + Polyethylenglycol in  $W_2$  ( $\eta \sim 100$  mPa s)

## 2.2 Einsatz eines modifizierten Lochblendensystems

Für bestimmte Anwendungsziele genügt ein Erhaltungsgrad der  $W_1$ -Phase in der multiplen Emulsion von über 90 % (z.B. bei der Anreicherung von Öl mit Wasser oder beim Aromazusatz zu  $W_1$ ). Es wurde deshalb untersucht, inwieweit auch andere schonende Dispergiervverfahren zum Einarbeiten von  $W_1/O$  in  $W_2$  geeignet sind. Getestet wurde ein Labor-Druckhomogenisator, bei dem ein Kugelventil durch eine modifizierte Lochblende ersetzt wurde (Abb. 7). Durch Einstellen eines geringen Volumenstromes für den  $W/O/W$ -Premix (Abb. 8) konnte erreicht werden, dass der Übergang der  $W_1$ -Phase nach  $W_2$  während des Dispergierprozesses  $< 5$  % betrug (Abb. 9).

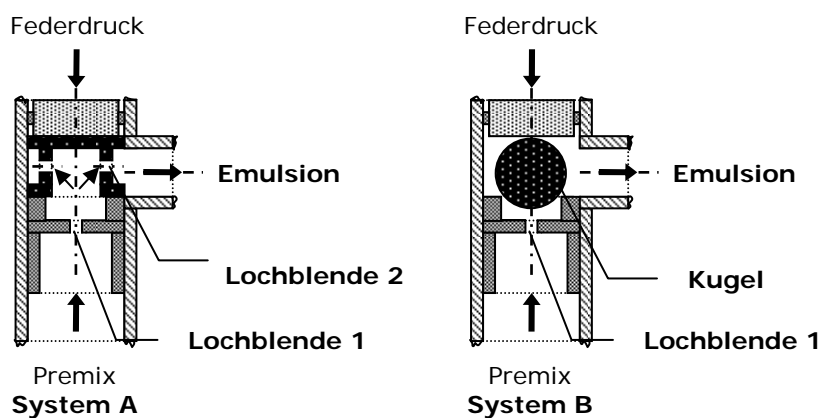


Abb. 7: Lochblendensystem (A) zum Herstellen von multiplen Emulsionen (Nachemulgieren eines  $W/O/W$ -Premix zwischen 0,4 bis 1,0 MPa) und Druckemulgiersystem mit Kugelventil (System B) zum Emulgieren von  $O$  in  $W$  bei  $\sim 8$  MPa (Scherze u. Muschiolik, 2004).

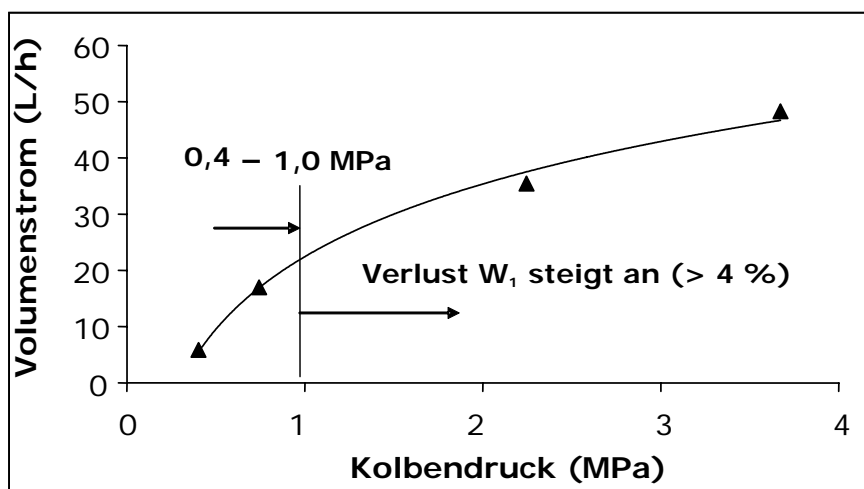


Abb.8 Zusammenhang zwischen Emulgierdruck und Volumenstrom bei Einsatz des Lochblendensystems zum Herstellen von multiplen Emulsionen (Muschiolik, 2004).

Der Vergleich zwischen den verschiedenen Emulgiermethoden zeigt, dass durch den Einsatz eines Kugelventils (Druck 10 MPa) oder beim Einsatz des Homogenisiergerätes EmulsiFlex, Druck 20 MPa) infolge des höheren Energieeintrages der Erhaltungsgrad der  $W_1$ -Tropfen in den O-Tropfen geringer ist.

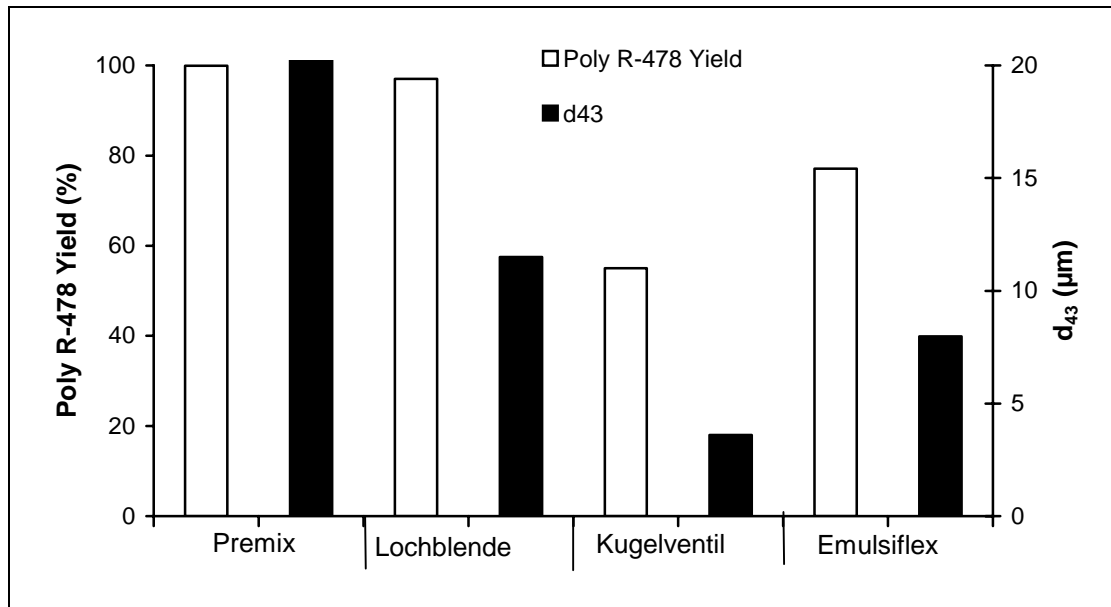


Abb. 9: Einfluss der Emulgiersysteme auf den Erhaltungsgrad der  $W_1$ -Phase (Yield) und die O-Tropfengröße beim Dispergieren des  $W_1/O/W_2$ -Premix (Poly R-478 Yield = Erhaltungsgrad Poly R-478  $M_r \sim 50$  kDa in der  $W_1$ -Phase).

Premix = grobe  $W/O/W$  vor Emulgieren; Lochblende 1 MPa, siehe Abb. 7 A; Kugelventil 10 MPa, siehe Abb. 7 B; Emulsiflex C5 20 MPa (Scherze u. Muschiolik, 2004).

### 2.3 Bildanalytisches Kontrollsystem zur Prozessüberwachung der Herstellung multipler Emulsionen (W/O/W)

Im Rahmen eines ZuTech-Vorhabens (AiF-FV 13393 BR) wurden mit der Gesellschaft für angewandte Informatik e.V., Berlin, die Grundlagen für die bildanalytische Kontrolle des Füllgrades der dispergierten O-Tropfen mit der  $W_1$ -Phase erarbeitet. Über die Helligkeitsunterschiede in den Öltropfen, die mittels Extremwertdichte (Anzahl der Spitzen und Senken pro Flächeneinheit) und den Helligkeitsgradienten (mittlere Steigung der Helligkeit innerhalb der Öltropfenfläche) erfasst werden, ist eine Aussage zum Füllgrad der Öltropfen möglich (Scherze u.a., 2005a). Mit dieser Methode ist auch die Grundlage für die Prozessüberwachung der Emulsionsherstellung gegeben.

### 3. Einfluss der Emulsionskomponenten auf die Eigenschaften der multiplen Systeme

#### 3.1 W/O-Emulgatoren

Es wurde untersucht, inwieweit der Anteil an synthetischen W/O-Emulgatoren (PGPR) gesenkt oder diese gegen modifizierte Lecithine (Variation der Phospholipidzusammensetzung) ausgetauscht werden können. Hierbei erfolgte auch eine zusätzliche Kombination mit Hydrocolloiden (Proteine, Polysaccharide) in der  $W_1$ -Phase. Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen, dass mit PC-abgereichertem Lecithin in Kombination mit einem weniger grenzflächenaktiven Molkenproteinisolat kleinere W-Tropfen und stabile W/O-Emulsionen erzeugt werden können (Abb. 10). Diese Emulsionen unterscheiden sich jedoch von Emulsionen, die PGPR enthalten, durch eine höhere W-Tropfenaggregation.

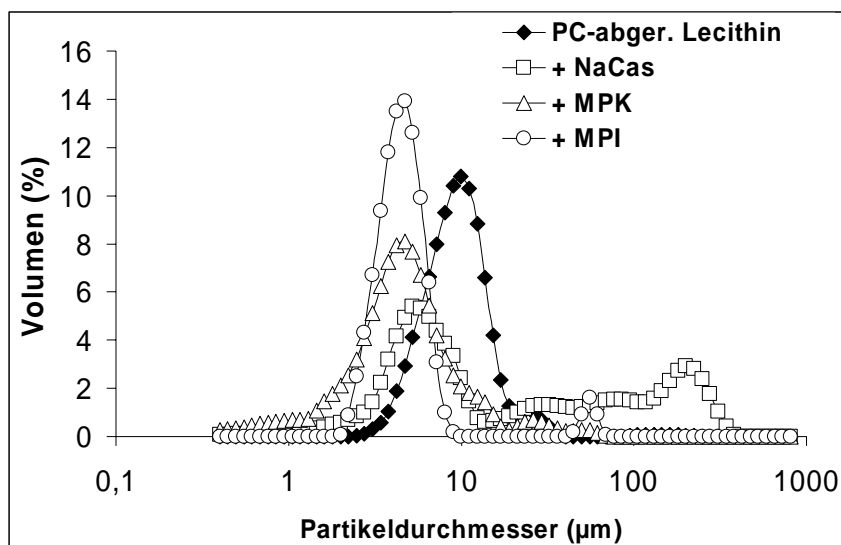


Abb. 10: Einfluss der Kombination von PC-abgereichertem Lecithin in der O-Phase mit verschiedenen Milchproteinprodukten in der  $W_1$ -Phase bei der Herstellung von W/O-Emulsionen auf den Durchmesser der W-Tropfen.

(W/O = 30/70, 0,5 % Lecithin in der O-Phase, 2 % Milchproteinpräparat in  $W_1$ , Druckemulgiersystem B, 8 MPa, siehe Abb. 7)

NaCas = Na-Caseinat; MPK = Molkenproteinkonzentrat;

MPI = Molkenproteinisolat

#### 3.2 Elektrolyt und Gelatine in der $W_1$ -Phase

Zur Erhöhung der Tropfenstabilität der  $W_1$ -Phase in der  $W_1/O/W_2$  ist insbesondere die Einstellung eines osmotischen Gradienten zwischen



der  $W_1$ - und der  $W_2$ -Phase erforderlich. Ist die Osmolalität der  $W_2$ -Phase niedrig, genügt in der  $W_1$ -Phase der Zusatz von 0,6 % NaCl zur Erhöhung der  $W_1$ -Stabilität (Abb. 11). Die Einstellung einer etwas erhöhten Osmolalität in der  $W_1$ -Phase kann z.B. auch mit Glucose erfolgen (siehe Punkt 3.5). Obwohl nach 28 Tagen Lagerung die Kombination von NaCl mit Gelatine zu einem etwas höheren Anstieg der Öltropfengröße gegenüber alleinigem NaCl-Zusatz führt, weisen diese Emulsionen eine Stabilität von mindestens 12 Monaten auf (Knoth u.a., 2005b).

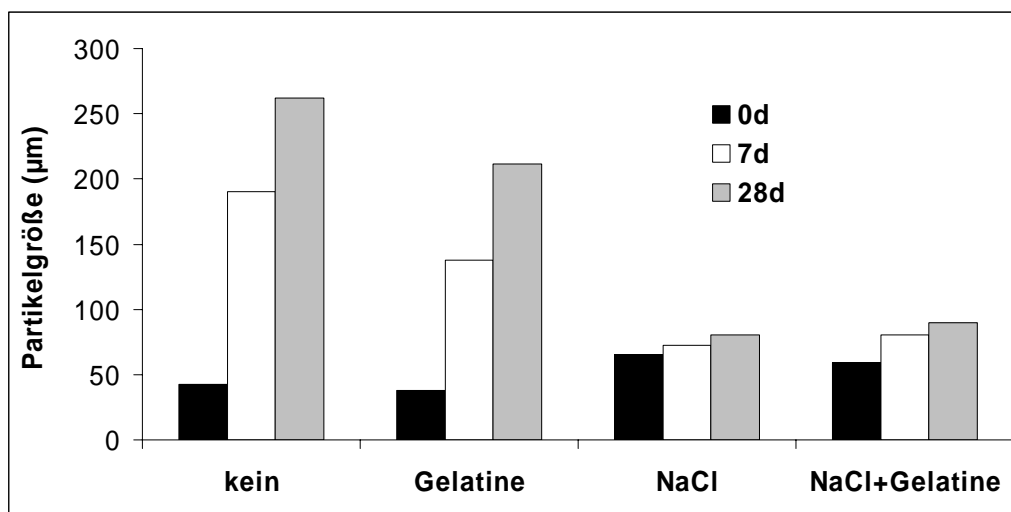


Abb. 11: Einfluss der Zusammensetzung der  $W_1$ -Phase auf die O-Tropfengröße der multiplen Emulsionen sofort nach der Herstellung mittels mikroporösem Glas sowie nach 7 und 28 Tagen Lagerdauer bei 7 °C.

kein = ohne Gelatine, ohne NaCl; Gelatine: 5 %; NaCl: 0,6 %; NaCl + Gelatine (0,6 + 5 % resp.). Herstellungsparameter für  $W_1/O$  in  $W_2$ :  $\varnothing$  Membranporen = 4,0 µm,  $W_2 \bar{v} = 1,97$  m/s; Flux  $W_1/O = 64,3$  L/m<sup>2</sup>h,  $p = 0,1$  MPa, Emulgatoren: 1 % Molkenproteinisolat in  $W_2$ ; 4 % PGPR in der O-Phase (Sonnenblumenöl)

### 3.3 Biopolymere in der $W_2$ -Phase

Zur Findung geeigneter natürlicher hochmolekularer Emulgatoren wurden verschiedene Milch- und Pflanzenproteinmodifikate zum Dispergieren und Stabilisieren der  $W_1/O$  in  $W_2$ -Phase getestet. Weiterhin enthielt die  $W_2$ -Phase auch wahlweise ionische und nichtionische Polysaccharide. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen weisen  $\beta$ -Lactoglobulin als geeigneten Emulgator aus, mit zugleich guten Barriereigenschaften an der O-Grenzfläche (verminderte Stofffreisetzung von  $W_1$  nach  $W_2$ ) und in Kombination mit Na-Carboxymethylcellulose mit hoher Aggregationsstabilität in säurehaltigen Emulsionen (Scherze, 2005).

### 3.4 Protein-Dextrankonjugate als O/W-Emulgatoren

Zur Konjugatbildung wurden Na-Caseinat und Dextran (Molekülmasse variiert) im Verhältnis 1:2 in entionisiertem Wasser gelöst, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und gefriergetrocknet. Das gefriergetrocknete, zerkleinerte Produkt wurde im Exsikkator bei 60 °C und  $\varphi = 79\%$  für 8 h inkubiert. Danach wurden die Konjugate bei 4 °C aufbewahrt.

Um die Eignung der Konjugate als Emulgator für  $W_1/O$  in  $W_2$  zu ermitteln, erfolgte die Emulsionsbildung in einem zweistufigen Prozess. Zuerst wurde eine  $W_1/O$ -Emulsion (30/70, siehe Tab. 1) bei 50 °C mit MCT-Öl Miglyol 812<sup>N</sup> (Sasol) mittels Scherdispersieren (Ultra-Turrax) hergestellt. Als Emulgator wurden hierfür nur 2 % PGPR (IMWITOR 600, Sasol) gewählt, da höhere Emulgatorkonzentrationen zur Abnahme des Stofftransportes durch die O-Phase führen und einen Vergleich des Barriereeffektes der O/W-Emulgatoren erschweren.

Tab. 1: Zusammensetzung der  $W_1/O/W_2$ -Emulsionen

$W_1$ -Phase	O-Phase	$W_2$ -Phase
0,6 % NaCl	Miglyol 812 <sup>N</sup>	0,7 % Protein*
5,0 % Gelatine	2,0 % PGPR (E476)	
1,0 % Vit. B <sub>12</sub>		

\*Na-Caseinat bzw 2,1 % Na-Caseinat-Dextran-Konjugat

Diese  $W_1/O$ -Emulsion wurde im Verhältnis von  $W_1/O$  zu  $W_2$  (40/60) in die zweite wässrige Phase  $W_2$  mittels Lochblendensystem (Abb. 7) emulgiert.

Die Veränderung des Stofftransportes (Marker Vit. B<sub>12</sub>) von der  $W_1$ - nach der  $W_2$ -Phase wurde durch Einbringen der multiplen Emulsion in einen Dialyseschlauch (cut off ~ 10 kDa) und Lagerung in wässrigem Milieu (entionisiertes Wasser) bis zu 7 Tage verfolgt. Weiterhin wurde ermittelt, wie sich eine pH-Wert-Senkung (pH 4) sowie eine Erhitzung (90 °C, 10 min) auf die Freisetzung von Vit. B<sub>12</sub> auswirken (24-stündige Lagerung).

Die Verwendung des Konjugates (Dextran  $M_r$  500.000) führte zur Bildung geringfügig kleinerer Öltröpfchen in der multiplen Emulsion im Vergleich zum Caseinat (Abb. 12).

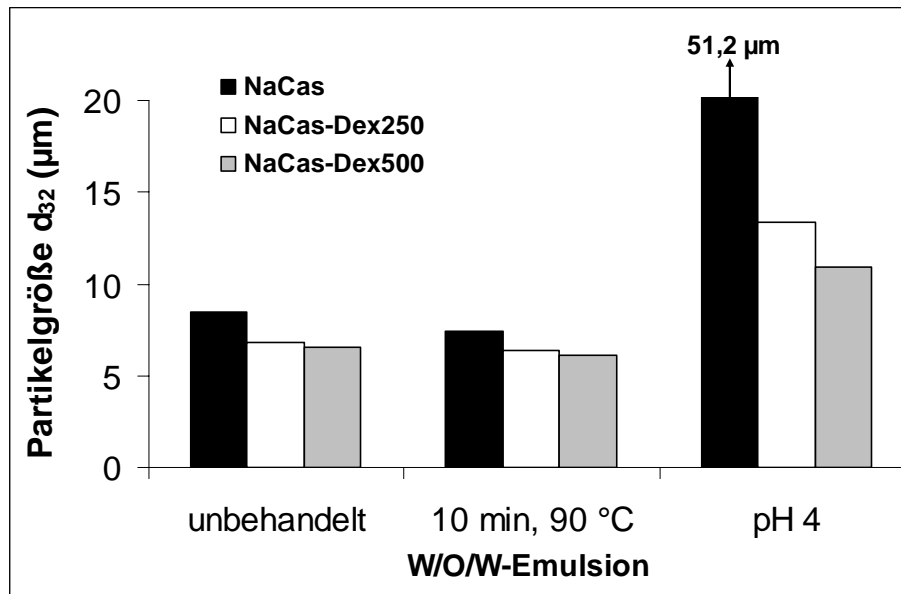


Abb. 12: Einfluss von Na-Caseinat und Caseinat-Dextran-Konjugat bei der Emulsionsbildung auf die Partikelverteilung der O-Phase nach Erhitzen oder nach Zugabe von Milchsäure.

NaCas = Na-Caseinat; NaCas-Dex = Caseinat-Dextran-Konjugat  
Dex250 = Dextran  $M_r$  250.000; Dex500 = Dextran  $M_r$  500.000

Beim Zusatz von Milchsäure zur W/O/W-Emulsionen waren die mit Konjugat NaCas-Dex500 emulgierten wasserhaltigen Öltröpfen weniger aggregiert (Partikelgröße 10,9 µm). Wurde anstelle Na-Caseinat ein Molkenproteinisolat zur Konjugatbildung eingesetzt, fand keine Öltröpfenaggregation statt (Partikelgröße 7,1 µm). Die Freisetzungsforschungen von Vit. B<sub>12</sub> ergaben, dass die Emulsionsherstellung mit Konjugat den Vitamin-Erhaltungsgrad in den W<sub>1</sub>-Tropfen auch nach der Säurezugabe und nach der Erhitzung erhöht (Fechner u.a., 2005).

### 3.5 Niedermolekulare Kohlenhydrate in den W-Phasen

Für den Einsatz von multiplen Emulsionen in Süßwarenfüllungen ist ein niedriger  $a_w$ -Wert des Gesamtsystems durch Erhöhung der Zuckerkonzentration in der W<sub>1</sub>- und W<sub>2</sub>-Phase erforderlich. Beim Zusatz von Zucker (Saccharose, Glucose einzeln oder kombiniert) wurde der osmotische Gradient zwischen W<sub>1</sub>- und W<sub>2</sub>-Phase in der W<sub>1</sub>-Phase mit NaCl um etwa 180 bis 200 mOsmol höher eingestellt. Bei Einhaltung eines derartigen osmotischen Gradienten sind zuckerhaltige multiple Emulsionen mit einer Wasseraktivität von ~ 0,61 herstellbar, die auch eine hohe Stoffhaltung in der W<sub>1</sub>-Phase nach der Herstellung aufweisen (Abb. 13). Die Stoffhaltung in der W<sub>1</sub>-Phase (Vit. B<sub>2</sub>)

beträgt bei 40 % Gesamtzuckerkonzentration nach 28 Tagen Lagerung etwa 90 %. Derzeit wird von diesen unverdünnten wasserarmen zuckerhaltigen Emulsionen die Freisetzung von Geschmacks- und Geruchsbestandteilen aus der  $W_1$ -Phase untersucht.

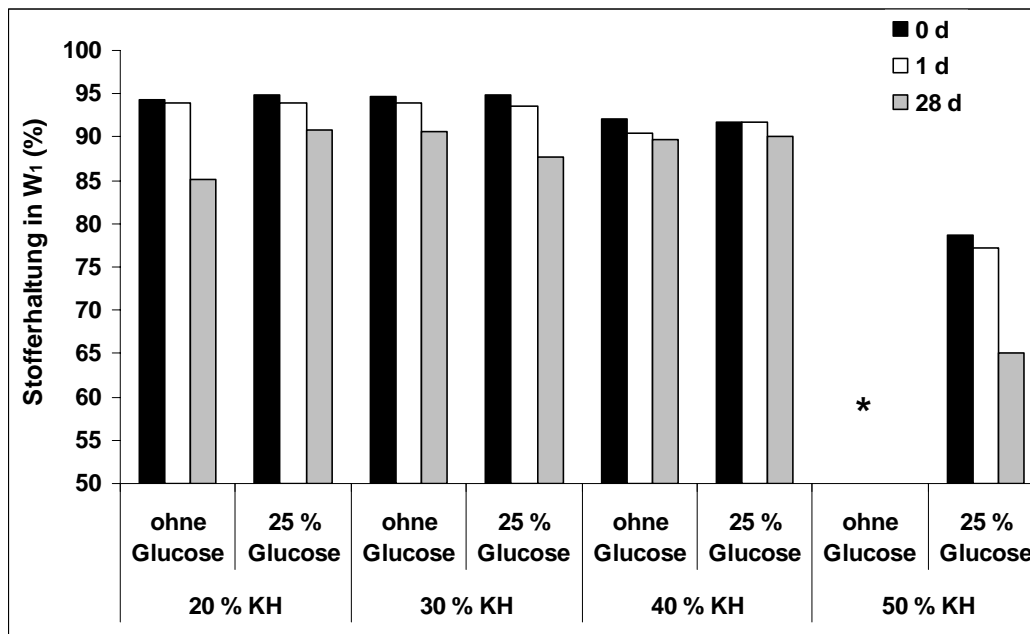


Abb. 13: Einfluss der Zuckerkonzentration und Zuckeranteile auf den Stofftransport von  $W_1$  nach  $W_2$  (Vitamin-B<sub>2</sub>-Erhaltung in der  $W_1$ -Phase nach verschiedener Lagerdauer der  $W_1/O/W_2$  (7 °C))

KH = Gesamtzucker, davon 25 % Glucose, Rest Saccharose

\* instabile Emulsion durch Saccharosekristallisation

### 3.6 Einfluss der O-Phasen (Öle und Fette)

Gegenwärtig wird mit einem FEI-Vorhaben (AiF-FV 14087 BG) untersucht, inwieweit durch Auswahl der Lipide bzw. durch Modifizierung der O-Phase der Stofftransport von der  $W_1$ - in die  $W_2$ -Phase eingestellt werden kann. Die Modifizierung beinhaltet insbesondere die Variation der Temperaturregime beim Abkühlen fetthaltiger Emulsionen und die Anreicherung von Ölphasen mit Fettkristallen. Erste Ergebnisse zum Einfluss der Lipidzusammensetzung zeigen, dass mit O-Phasen, die überwiegend Laurin-, Palmitin- und Stearinsäure enthalten (z.B. Witocan 42/44, Sasol), bei schneller oder langsamer Abkühlung der multiplen Emulsion, die Stofffreisetzung in eine wässrige Phase infolge des höheren Festfettanteiles gering bleibt. Die Barrierewirkung der Fette bezüglich Stofffreisetzung aus der  $W_1$ -Phase verbessert sich mit steigendem Schmelzpunkt. Das langsame

Abkühlen bewirkt bei anderen Fettsäurezusammensetzungen eine höhere Freisetzung (Abb. 14).

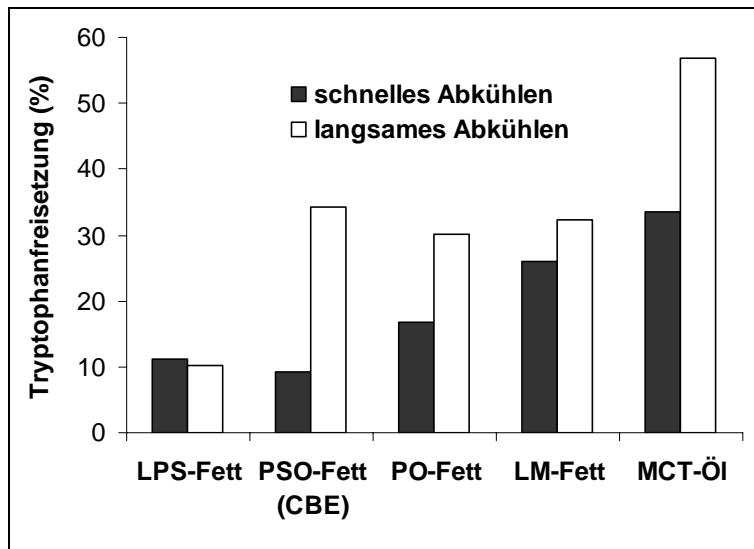


Abb. 14: Einfluss der O-Phasenzusammensetzung in W/O/W auf die Tryptophanfreisetzung innerhalb 120 min von der  $W_1$ -Phase in entionisiertes Wasser (Dialysemembran als Barriere) in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit der Emulsion nach der Herstellung.

Schnelle Abkühlung (Rührbewegung) = 6 °C/min (50 °C → 20 °C)

Langsame Abkühlung (ohne Rührbewegung) = 0,5 °C/min (50 °C → 20 °C)

L, Laurin-; M, Myristin-; P, Palmitin-; S, Stearin-; O, Ölsäure;

MCT, mittelkettige Triglyceride C8:0 + C10:0; CBE, Kakaobutter-Äquivalent

## 4. Anwendungsbeispiele für multidisperse Lebensmittel

### 4.1 Polysaccharid-Mikrogele

Die hier vorgestellte Technologie kann auch zur Herstellung von Mikrogele mit einer Partikelgröße < 100 µm genutzt werden (z.B. Mikrogele als Träger für Mikronährstoffe oder Aromen). Die Polysaccharidgele (z.B. Alginat oder Pektin) werden durch Dispergieren der wässrigen Polysaccharidlösung mittels hydrophober Membran in ein hydrophobes Fällbad (kontinuierliche Phase) hergestellt. Hierbei liegt die Polysaccharidlösung als dispergierte W-Phase in O vor.

Zum Gelieren der Polysaccharidtropfen kann die kontinuierliche Phase eine  $\text{CaCl}_2$ - oder Ca-Lactat-Lösung in Form einer zusätzlichen W/O-Emulsion enthalten oder die Polysaccharidlösung/Öl-Emulsion wird durch Zugabe einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gebrochen. Abb. 15 zeigt Alginatmikrogele, die eine multiple Emulsion enthalten. Derartige Mikrogele können auch aus amidiertem Pektin bestehen. Deren Her-

stellung erfolgt mittels hydrophober Membran (Porendurchmesser je nach Anwendungsziel z.B. von 2  $\mu\text{m}$  bis  $\sim 19 \mu\text{m}$ ).

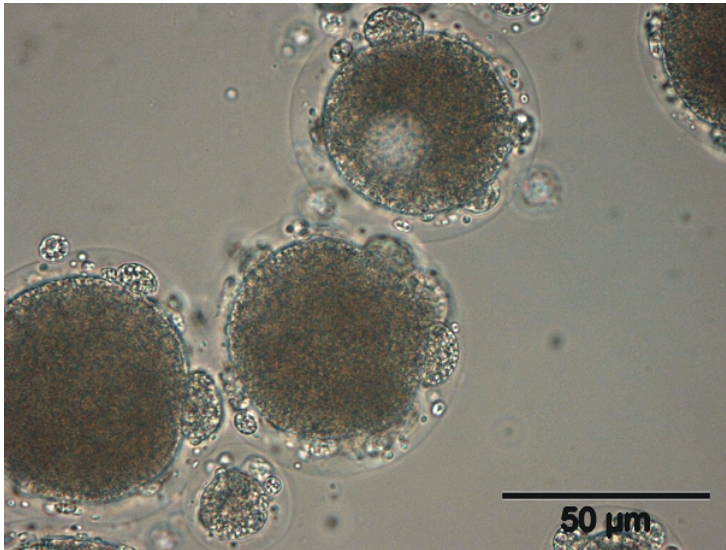


Abb.15: Alginat-Mikrogel mit multipler Emulsion, hergestellt mit mikroporösem Glas (AiF-FV 13064).

Porendurchmesser  $d_p = 19,3 \mu\text{m}$ , Strömungsgeschwindigkeit 0,93 m/s,  
Kont. Phase Miglyol 840 + 5 % Span 80,  
Füllstoff im Gel: 10 % Maltodextrin DE 6,5

Derartige multiple Emulsionen könnten auch Carotinoide oder Phytosterole in der O-Phase (W/O/W) oder in der  $O_1$ -Phase von  $O_1/W_1/O_2/W_2$ -Emulsion enthalten. An dieser Stelle wird auf Untersuchungen des Institutes für LVT an der Univ. Karlsruhe zur Mikroverkapselung von hydrophoben bioaktiven Komponenten verwiesen.

## 4.2 Einschluss von Mikroorganismen in Mikrogelen

In gleicher Weise, wie die Herstellung von Mikrogelen mit eingeschlossenen multiplen Emulsionen erfolgt, können auch unter Einsatz von Mikroporen Hefen (*Sacch. cerevisiae*, nativ oder mineralstoffangereichert und inaktiviert, Abb. 16) oder Probiotika (*Lactobacillus acidophilus*, Abb. 17) in Polysaccharide mit unterschiedlicher Konsistenz oder Verdaulichkeit eingeschlossen werden. Zur Vermeidung einer Abfiltration sind Membranporendurchmesser  $> 9 \mu\text{m}$  geeignet. Über die Viskositätseinstellung der kontinuierlichen Phase kann zugleich eine Sedimentation der Mikroorganismen vor dem Vertropfen verhindert und eine gleichmäßige Verteilung beim Dispergieren erreicht werden. Diese Mikrogele können feucht oder getrocknet den

Lebensmitteln zugesetzt werden. Durch die Anreicherung von Lebensmitteln mit diesen Mikrogelen kann deren Konsistenz positiv beeinflusst werden (Jogurt, Fruchtnektar). Für Lebensmittel mit hohem Trockenmassegehalt (z.B. Süßwaren) bietet sich auch der Zusatz in getrockneter Form an (Muschiolik u.a., 2004c,d,e).

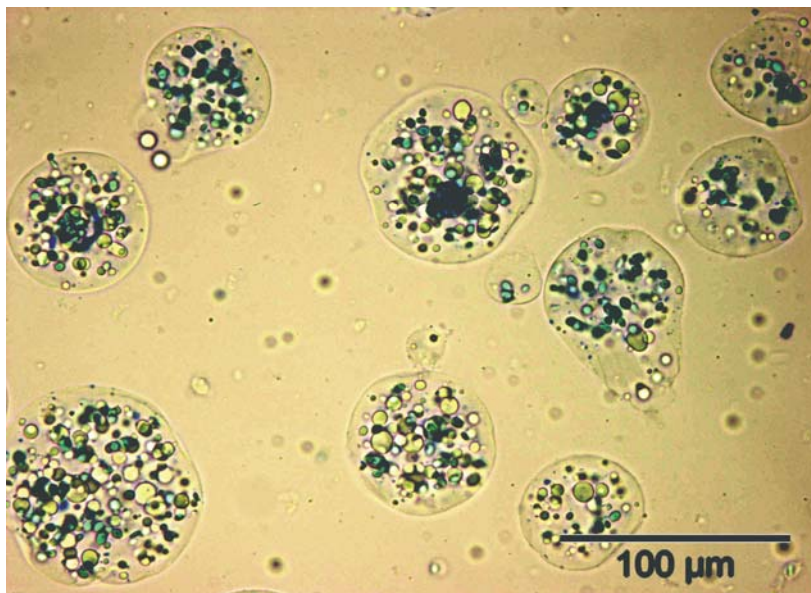


Abb. 16: Selenhefe (*Sacch. cerev.*) zur Geschmacksmaskierung in Alginate-Mikrogele eingeschlossen (Hefe mit *Victoria blau* gefärbt), (Knoth u.a., 2004a).



Abb. 17: Alginate-Mikrogel mit eingeschlossen Probiotika (*Lactobacillus acidophilus*).



## 5. Zusammenfassung

Multidisperse Systeme bzw. Mehrfachemulsionen können durch Dispergieren mittels Mikroporen oder durch Druckemulgieren mit einer modifizierten Lochblende hergestellt werden. Hierbei beträgt der Erhaltungsgrad der  $W_1$ -Phase mindestens 99 %, wenn Mikroporen, und mindestens 95 %, wenn Lochblenden zum Dispergieren eingesetzt werden.

Der derzeitiger erarbeiteter Kenntnisstand ermöglicht die Herstellung von multiplen Lebensmittelemlusionen mit einer guten Erhaltung der  $W_1$ - und O-Phase von mindestens 12 Monaten. Dies gilt für gering- und hochkonzentrierte Emulsionen. Von wesentlicher Bedeutung ist die Einstellung des osmotischen Gradienten zwischen den Phasen, die Auswahl und Konzentration der W/O- und O/W-Emulgatoren und der Zusatz von viskositätserhöhenden bzw. gelierenden Stoffen zur  $W_1$ -Phase.

Der Erhaltungsgrad der  $W_1$ -Phase beim Dispergieren der  $W_1$ /O-Phase in  $W_2$  kann mittels bildanalytischer Methoden bestimmt werden.

Werden als O/W-Emulgator Protein-Polysaccharid-Konjugate gewählt, ist eine höhere Säurestabilität der multiplen Emulsionen gegeben (geringere oder keine Flockung der W/O-Tropfen).

Durch den Einschluss von multiplen Emulsionen in Mikrogelen (z.B. Alginat- oder Pektinengele,  $< 100 \mu\text{m}$ ) ist die Stofffreisetzung aus der  $W_1$ -Phase bei höherem osmotischen Gradienten langsamer. Eine weitere Abnahme der Stofffreisetzung ( $M_r < 2.000$ ) kann z.B. durch den Zusatz nichtgelierender höhermolekularer Kohlenhydrate (z.B. Maltodextrin DE 6.5), den Einsatz von Protein-Polysaccharid-Konjugaten oder die Modifizierung der O-Phase (Auswahl bestimmter Fette) erfolgen.

Derartige Mikrogele, die multiple Emulsionen enthalten und sich nicht negativ auf die sensorischen Eigenschaften in Lebensmitteln auswirken, können ebenfalls mittels Mikroporen ( $d_p 2 - 20 \mu\text{m}$ ) hergestellt werden. Dabei ist auch ein Austausch der multiplen Emulsionen gegen Hefen oder Probiotika möglich. Neben mikroporösem Glas (Japan) kann hierfür auch speziell modifizierte Keramik einheimischer Produktion eingesetzt werden.



## 6. Danksagung

Diese Arbeiten wurden ausgeführt unter Mitarbeit von:

Dr. I. Scherze, Dipl.-Troph. A. Knoth, Dipl.-Troph. J. Weiß, Dipl.-Ing. (FH) K. Kobow, Dipl.-Ing. (FH) B. Schilling, FSU Jena, LB Lebensmitteltechnologie

Dr. U. Bindrich, DIL e.V., Quakenbrück

Prof. Dr. G. Stanke und Dipl.-Inf. (FH) R. Knöfel, GFal e.V., Berlin.

- 
- *Die Arbeiten wurden und werden aus Mitteln der industriellen Gemeinschaftsforschung (BMWA/AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) und über die Gesellschaft zur Förderung angewandter Informatik e.V. (GFal) gefördert: AiF-FV 13064BR, 13393BR, 13179BG, 14087BG.*

## 7. Publikationen

- [1] AiF-FV 13064 BR, Erzeugung und Eigenschaften von Polysaccharid-Mikrogelen, hergestellt mittels mikroporöser Materialien, Schlussbericht 2003.
- [2] AiF-FV 13393 BR, Prozeßnahe, modellgestützte Diagnostik zur optimierten Herstellung multipler Emulsionen, Schlussbericht 2005.
- [3] AiF-FV 13179 BG, Mehrkomponentengrenzflächen für O/W- und W/O-Emulsionen, Schlussbericht 2004.
- [4] AiF-FV 14087 BG, Erzeugung von stabilen multiplen Lebensmittel-emulsionen vom Typ W/O/W, Zwischenbericht 2005.
- [5] Fechner, A., Knoth, A., Scherze, I. u. Muschiolik, G. (2005): Alternativemulgatoren – Casein-Dextran-Konjugate zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen, *Lebensmitteltechnik* **37**, Heft 10, 48-49.
- [6] Flügel, S. (2003): Casein-dextran conjugate. A natural high molecular mass surfactant – function for dispersed food systems, Diplomarbeit Universität Leeds und FSU Jena.

- [7] Hogen, J. (2005): Methodische Voruntersuchung zu Erzeugung und Eigenschaften mikrostrukturierter Ölphasen für disperse Lebensmittel, Diplomarbeit FSU Jena.
- [8] Preissler, P. (2006): Eigenschaften von zuckerhaltigen konzentrierten multiplen Emulsionen, Diplomarbeit FSU Jena.
- [9] Knoth, A., Scherze, I. u. Muschiolik, G. (2003): Einfluss von Milchproteinen auf die Bildung von Wasser-in-Öl-Emulsionen. Milchkonferenz 18./19.09.2003, Osnabrück.
- [10] Knoth, A., Scherze, I., Weiß J. and Muschiolik, G. (2004a): Microbeads containing selenium yeast, Macro and Trace Elements, ed. by Manfred Anke, Gerhard Flachowsky, Klaus Kisters, Ulrich Schäfer, Hans Schenkel, Mathias Seifert and Markus Stoeppler, SCHUBERT-Verlag Leipzig, 1052-1057.
- [11] Knoth, A., Scherze, I. u. Muschiolik, G. (2004b): Alternativemulgatoren, Einfluss von Milchproteinen auf lecithinstabilisierte W/O-Emulsionen, Lebensmitteltechnik **36**, 40-41.
- [12] Knoth, A., Scherze, I. and Muschiolik, G. (2004c): Stability of phospholipids containing water-in-oil emulsions, Prozess und Produkt im Fokus der Gemeinschaftsforschung, Dokumentation der 62. FEI-Diskussionstagung, herausgegeben durch den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V., 106-108.
- [13] Knoth, A., Scherze, I. and Muschiolik, G. (2005a): Stability of water-in-oil emulsions containing phosphatidylcholine depleted lecithin, Food Hydrocolloids **19**, 635-649.
- [14] Knoth, A., Scherze, I., Weiß, J. u. Muschiolik, G. (2005b): Multiple Emulsionen als Werkzeug zur Verkapselung, GDLCh, Regionalverbandstagung Süd-Ost, 17./18.03.2005, Jena.
- [15] Kramer, M. (2005): Grenzflächenstabilisierung von multiplen Emulsionen durch Komplexbildung, Diplomarbeit FSU Jena.
- [16] Muschiolik, G. (1997): Multiple Emulsionssysteme und ihr Beitrag zur Produktentwicklung in der Lebensmittelindustrie. In 55. Diskussionstagung, herausgegeben durch den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V., 119-142.
- [17] Muschiolik, G. (2000): Produkte der Zukunft auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen. In 58. Diskussionstagung, herausgegeben durch den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V., 61-86.
- [18] Muschiolik, G., Scherze, I. u. Kramer, M. (2004a): Disperse Lebensmittel mit eingebauten Stoffbarrieren – Welche neuen Technologien gibt es? INNOFOOD 2004, Tagungs-CD, FH Anhalt, Köthen.

- [19] Muschiolik, G. (2004b): Mikroverkapselung in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie. GDL-Symposium "*Verkapseln, Mikroverkapseln, Coaten*", 12.–13.02.2004, Jena.
- [20] Muschiolik, G., Weiß J. u. Scherze, I. (2004c): Träger für bioaktive Stoffe in Jogurt, Deutsche Milchwirtschaft **55**, 426-429.
- [21] Muschiolik, G., Weiß, J. u. Scherze, I. (2004d): Vom Mikrogel getragen, Süßwaren **49** (4), 22-24.
- [22] Muschiolik, G., Weiß, J. and Scherze, I. (2004e): Microgel as carrier, baking+sweets **4** (2), 20-23.
- [23] Scherze, I. u. Muschiolik, G. (2003a): Einfluss des Dispergierprozesses auf die Eigenschaften multipler Emulsionen. *Arbeitssitzung des GVC-FA "Lebensmittelverfahrenstechnik"*, 12./14.03.2003, Weihenstephan
- [24] Scherze, I. u. Muschiolik, G. (2003b): Protein functionality in multiple emulsion systems. 4<sup>th</sup> International Symposium on Industrial Proteins "*Industrial proteins in perspective*", 15./16.05.2003, Ede, Niederlande.
- [25] Scherze, I., Kobow, K. u. Muschiolik, G. (2003c): Nutzung von Mikroporen für die Herstellung von Emulsionen und Gelen. *GDL-Kongress "Lebensmitteltechnologie 2003"*, 25.-27.09.2003, Stuttgart-Hohenheim.
- [26] Scherze, I. u. Muschiolik, G. (2004): Mehrfachemulsionen als Werkzeug für die Verkapselung. GDL-Symposium "*Verkapseln, Mikroverkapseln, Coaten*", 12.–13.02.2004, Jena.
- [27] Scherze, I. (2004): Mikroporöses Glas und Keramik – neue Möglichkeiten der Herstellung von Emulsionen und Mikrogelen. *INNOFOOD 2004*, Tagungs-CD, FH Anhalt, Köthen.
- [28] Scherze, I., Weiß, J., Knoth, A. and Muschiolik, G. (2004): Emulsification by micropores – a technique for food innovation, Prozess und Produkt im Fokus der Gemeinschaftsforschung, Dokumentation der 62. FEI-Diskussionstagung, herausgegeben durch den Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V., 104-105.
- [29] Scherze, I., Knöfel, R. and Muschiolik, G. (2005a): Automated image analysis as a control tool for multiple emulsions, *Food Hydrocolloids* **19**, 617-624.
- [30] Scherze, I., Weiß, J., Knoth, A. u. Muschiolik, G. (2005b): Membranemulgieren - Eine Alternative zu klassischen Verfahren der Emulsionsherstellung, *Lebensmitteltechnik* **37**, Heft 1-2, 55-57.
- [31] Scherze, I. (2005c): Multiple Emulsionen - Neueste Untersuchungen zur Herstellung mittels mikroporöser Glas- und Kera-

mikmembranen, Anwenderkonferenz am 31.03.2005 „*Herstellung multipler Emulsionen*“, GFal e.V., Berlin.

- [33] Weiß, J. (2003a): Alginatgele mit multiplen Emulsionen zur Verkapselung bioaktiver Komponenten, Diplomarbeit FSU Jena.
- [34] Weiß, J., Muschiolik, G. and Scherze, I. (2003b): Encapsulation of hydrophilic substances in a polysaccharide gel with embedded multiple emulsion, in „*Vitamine und Zusatzstoffe in der Ernährung von Mensch und Tier*“, herausgegeben von R. Schubert, G. Flachowsky, G. Jahreis und R. Bitsch, FAL Braunschweig, 509-512.
- [34] Weiß, J., Kobow, K. u. Muschiolik, G. (2004a): Polysaccharid-Mikrogele – Herstellung mit Mikroporen. GDL-Symposium „*Verkapseln, Mikroverkapseln, Coaten*“, 12.–13.02.2004, Jena.
- [36] Weiß, J., Scherze, I., Muschiolik, G. und Bindrich, U. (2004b): Rheological properties and release characteristics of polysaccharide gels with embedded w/o/w multiple emulsions, CD-ROM ICEF9, 498-503.
- [37] Weiss, J., Scherze, I. and Muschiolik, G. (2005): Polysaccharid gel with multiple emulsions, *Food Hydrocolloids* **19**, 605-615.