Bedeutung von Hydrokolloiden bei der Herstellung und Stabilisierung von Emulsionen

G. Muschiolik

Food Innovation Consultant, Potsdam

www.muschiolik.de

Gliederung

1. Was ermöglichen Hydrokolloide (Proteine, Polysaccharide)?
2. Welche Hydrokolloide erfordern besondere Beachtung und warum?
3. Einsatz von Hydrokolloid-Gemischen, mögliche Wechselwirkungen
4. Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen
5. Sonstige Effekte („depletion flocculation“)
6. Schlussfolgerungen

1. Was ermöglichen Hydrokolloide in Emulsionen?

- Wasserbindung
- Viskositätsgebung, Einstellung der Fließeigenschaften, Texturgebung
- Öltropfenverteilung ohne oder mit Aggregatebildung
- pH-Stabilität (pH ~4-7)
- Gefrier-Tau-Stabilität
- Bildung von Emulsionsgelen
- Stoffeinschluss und kontrollierte Freisetzung
- Verzögerte Stofffreisetzung im Verdauungstrakt (Ballaststoffe an der O/W-Grenzfläche)

2.1 Welche Hydrokolloide erfordern besondere Beachtung?

- **Hydrokolloide oder Hydrokolloidgemische mit ionischen Gruppen**
  - Proteine (Milchproteine, pflanzliche Proteine)
  - Mikrobielle Polysaccharide (Xanthan, Gellan, Pullulan-Derivate)
  - Algenpolysaccharide (Alginat, Carrageen)
  - Tierisches Polysaccharid (Chitosan)
  - Chemisch modifizierte Stärken
    - z.B. Acetatstärke, phosphatierte Stärke, n-OSA

2.1 Welche Hydrokolloide erfordern besondere Beachtung?

- **Hydrokolloide oder Hydrokolloidgemische mit ionischen Gruppen**
  - Pflanzliche Polysaccharide mit Proteinanteil
    - Samenmehle (Guar, Tara, Johannisbrotbaum)
    - Exsudate (Gummi arabicum, Karaya)
    - modifizierte Getreidemehle (TRIMULSIN)
  - Pflanzliche Polysaccharide
    - Pektine
    - Na-Carboxymethylzellulose

2.1 Welche Hydrokolloide erfordern besondere Beachtung?

Hydrokolloide mit ionischen Gruppen
(de Jong u. van de Velde, 2007)

Hydrokolloid	Ladungsdichte mol/mol	M_w kDa
Xanthan	0,25	4200
HV-Pektin (58 %)	0,42	130
κ-Carrageen	0,50	650
NV-Pektin (37 %)	0,63	110
Na-CMC*	0,70	730
ι-Carrageen	1,00	190

*spezielles Handelspräparat

2.2 Welche Hydrokolloide stehen im Mittelpunkt des Vortrages?

- Proteine (Polyelektrolyte)
- Ionische Polysaccharide
- Protein-Polysaccharid-Gemische
- Protein-Polysaccharid-Konjugate
- Protein-Polysaccharid-Komplexe
  - löslich
  - unlöslich

2.3 Weshalb erfordern bestimmte Hydrokolloide besondere Beachtung?

1 Unterschiedliche Ladungspotentiale bestimmen die Wechselwirkungen

- Carboxgruppen (-COOH, $-COO^-$)
  (Proteine, Polysaccharide) und
- Aminogruppen ($-NH_2$, $-NH_3^+$)
  (Proteine)

Ionische Gruppen variieren in der molekularen Verfügbarkeit und bestimmen die Reaktivität des Systems

2 Proteinpräparate enthalten Proteinfraktionen mit unterschiedlichem isoelektrischen Punkt pI

- pI Pflanzenproteine: zwischen pH 4-5
  Besonderheit: 12S-Rapsprotein pI = 7,2; 2S pI >10
- Milchproteine pI ~4,5-5,8
  Ausnahme: Lactoferrin pI ~8

2.4 Weshalb erfordern bestimmte Hydrokolloide besondere Beachtung?

3 Exsudate, Samenmehle, Rübenpektin enthalten unterschiedliche Proteinanteile, sind daher zugleich grenzflächenaktiv und verschieden ionisch

4 Milieuveränderungen beeinflussen die Funktionalität

- pH-Wert (ionische Hydrokolloide)
- Ionenkonzentration (ionische Hydrokolloide)
- zwei- und mehrwertige Metallionen

(Pektin, Alginat, κ–, ι–Carrageen)

3.1 Einsatz von Protein-Polysaccharid-Gemischen, Wechselwirkungen in wässriger Phase

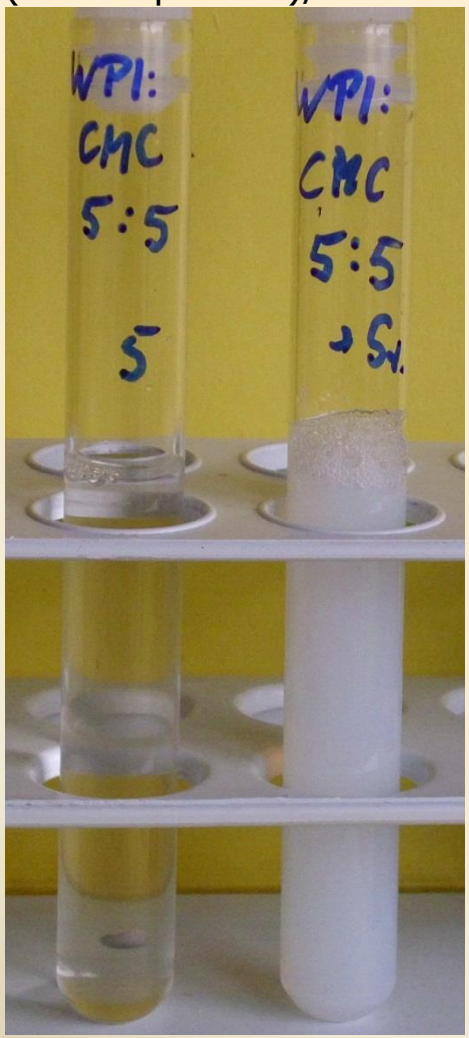
Was kann in wässrigen Biopolymergemischen auftreten?

- Unterschiedlicher elektrostatische Wechselwirkungen (Polyelektrolyt-Reaktion)
  - Bildung lösliche Komplexe
  - Bildung unlösliche Komplexe
- Thermodynamische Unverträglichkeit zwischen Biopolymeren

3.2 Einsatz von Protein-Polysaccharid-Gemischen, Wechselwirkungen in wässriger Phase

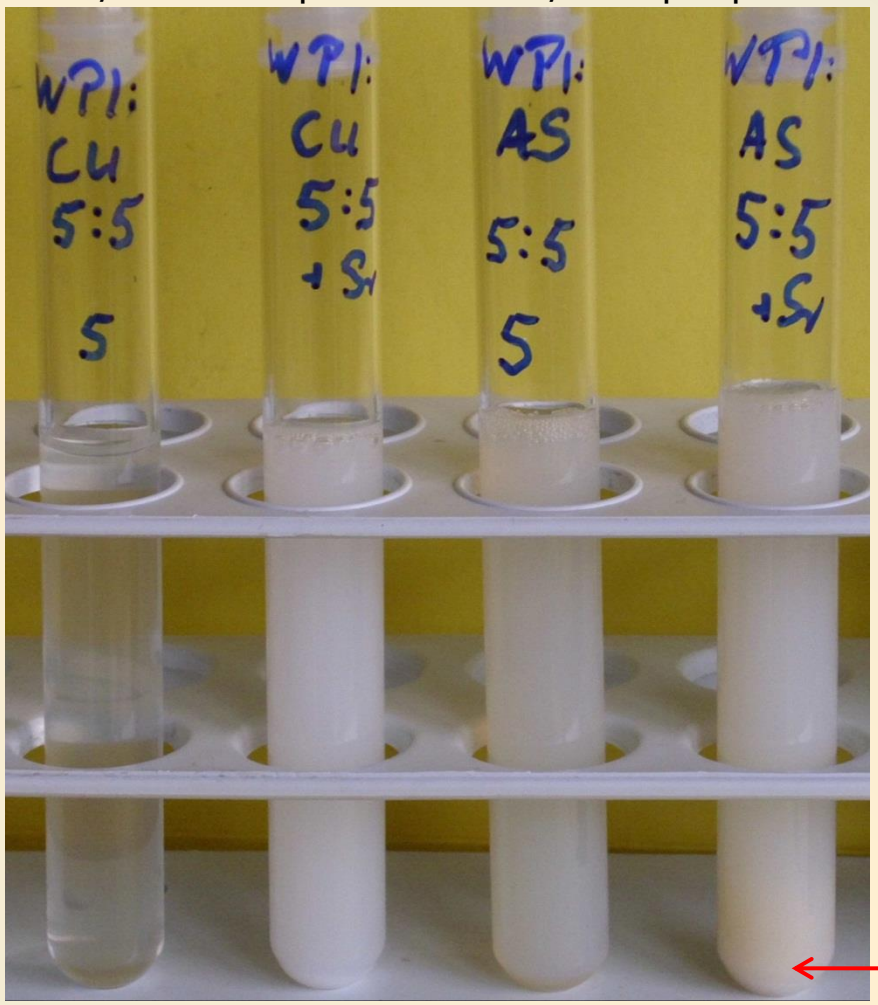
1%ige Lösungen, Mischungen 1:1

WPI (Molkenprotein)/Na-CMC



pH 7,0 4,2

WPI/HV-Citruspektin WPI/HV-Apfelpektin

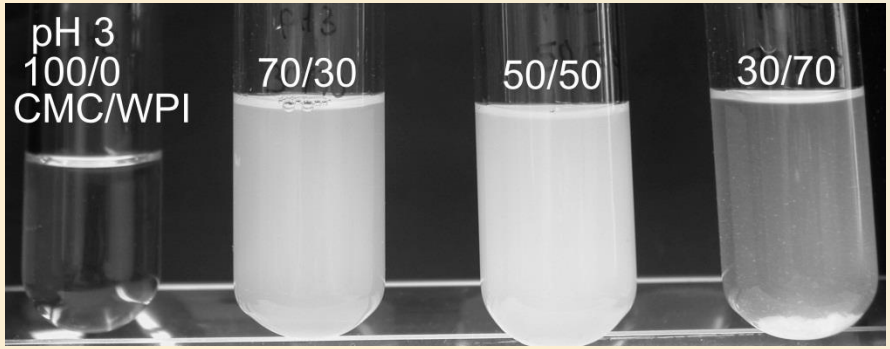


Bodensatz

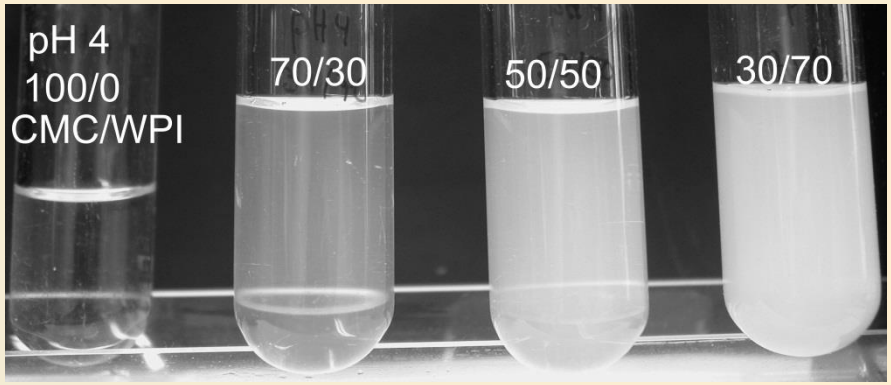
6,2 3,1 4,2 3,0

3.3 Protein-Polysaccharid-Gemische, pH- u. konzentrationsabhängige Interaktionen

1 %ige Lösungen Na-CMC/WPI



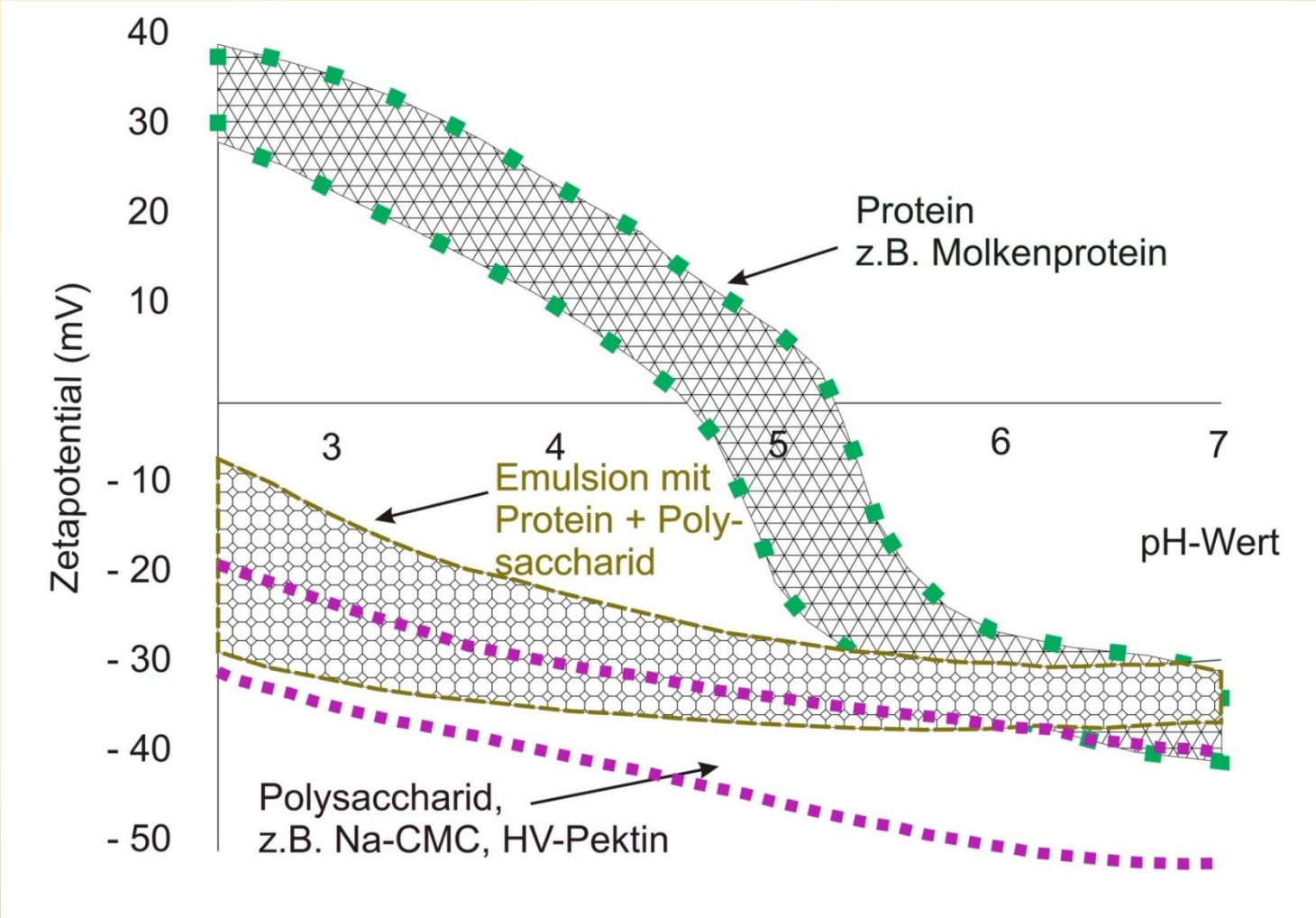
Lösungen bei pH 3 gemischt



Lösungen bei pH 4 gemischt

Lösliche Komplexe bilden stabile Dispersionen, sind gute Emulgatoren und stabiler Trubstoff in Light-Getränken

3.4 Protein-Polysaccharid-Gemische*, pH-abhängiges Zetapotential



Anteile an freien ionischen Gruppen bestimmen Wechselwirkungen!

*0,5/1,5 – 1,5/0,5

3.5 Einsatz von Protein-Polysaccharid-Gemischen, Wechselwirkungen in wässriger Phase

Elektrostatische Wechselwirkungen

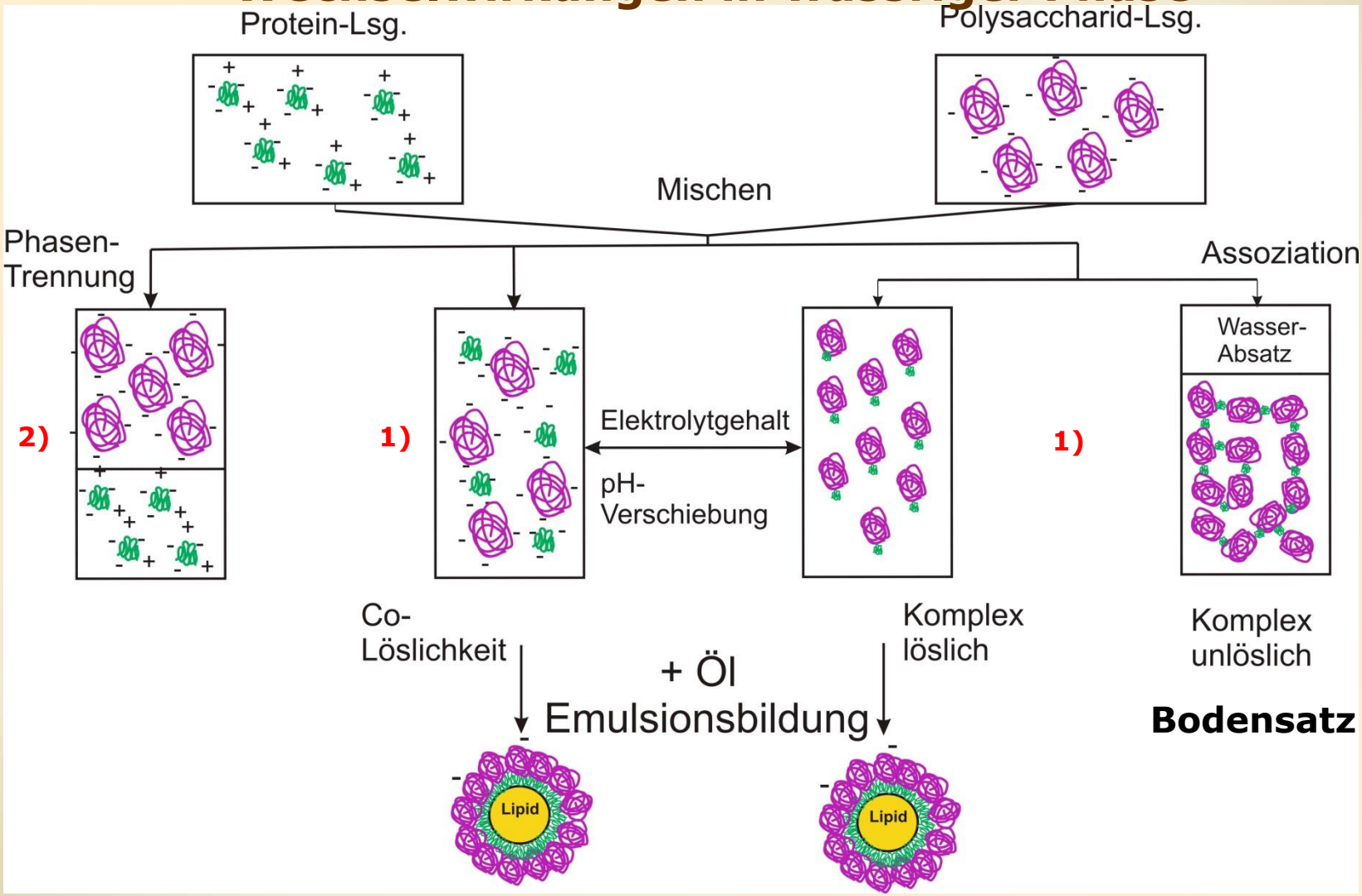
Mögliche Effekte der elektrostatischen Wechselwirkungen

- Abstoßung, gute Löslichkeit (molekular dispers, hohe negative Oberflächenladungsdichte)
- Bildung löslicher Komplexe (stabiles disperses System)
- Bildung unlöslicher Komplexe, Präzipitat

Intensität wird beeinflusst durch

- pH-Wert, Art der pH-Einstellung
- Oberflächenladung, Ladungsdichte
- Hydrokolloidkonzentration
- Ionenkonzentration

3.6 Einsatz von Protein-Polysaccharid-Gemischen, Wechselwirkungen in wässriger Phase



2) thermodynamisch

1) elektrostatisch

3.7 Protein-Polysaccharid-Gemische, Wechselwirkungen in wässriger Phase

Thermodynamische Unverträglichkeit zwischen Proteinen und Polysacchariden

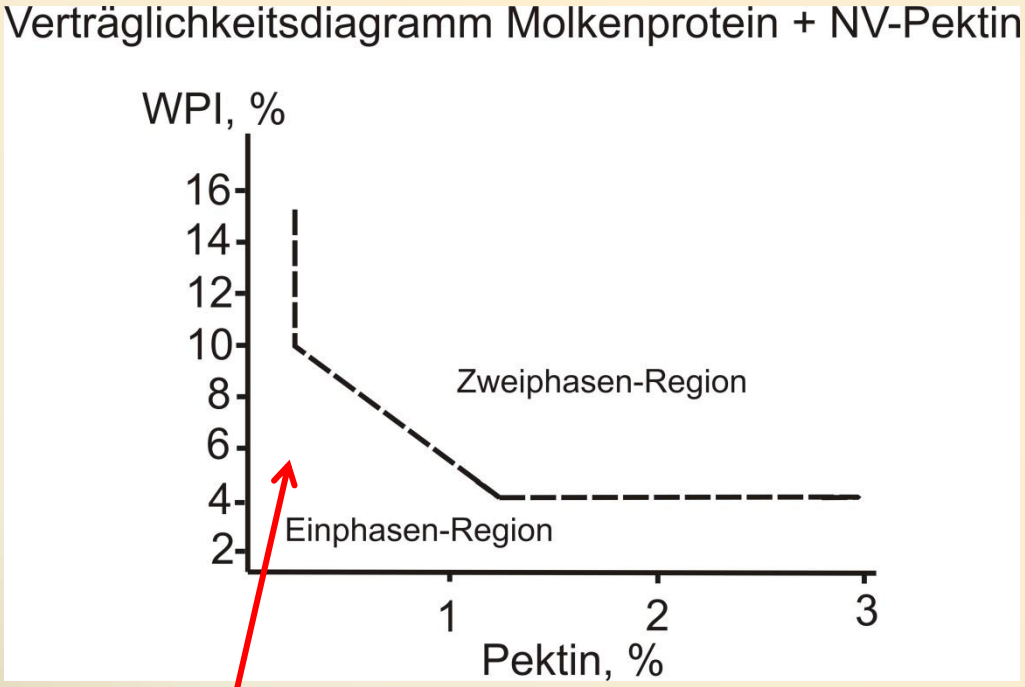
(allgemein Gesamtkonz. > 4%, teilweise niedriger)

- Bildung einer proteinreichen und mit Polysaccharid angereicherten Phase
  - Nutzung zur Aufkonzentrierung von Hydrokolloiden (Biopolymeren)
  - Nutzung zur Bildung anisotroper Gele durch Scheren der konzentrierten Phase und Erhitzen oder Einwirken eines Vernetzungsagens)
- Molmasse und Molmassenverhältnisse sind ausschlaggebend

3.8 Protein-Polysaccharid-Gemische in der wässrigen Phase

Verträglichkeitsdiagramme, Beispiele

Molkenprotein/NV-Pektin



(Ercelebi u. Ibanoglu, 2007)

stabile Phase

Milchpulver/Polysaccharide

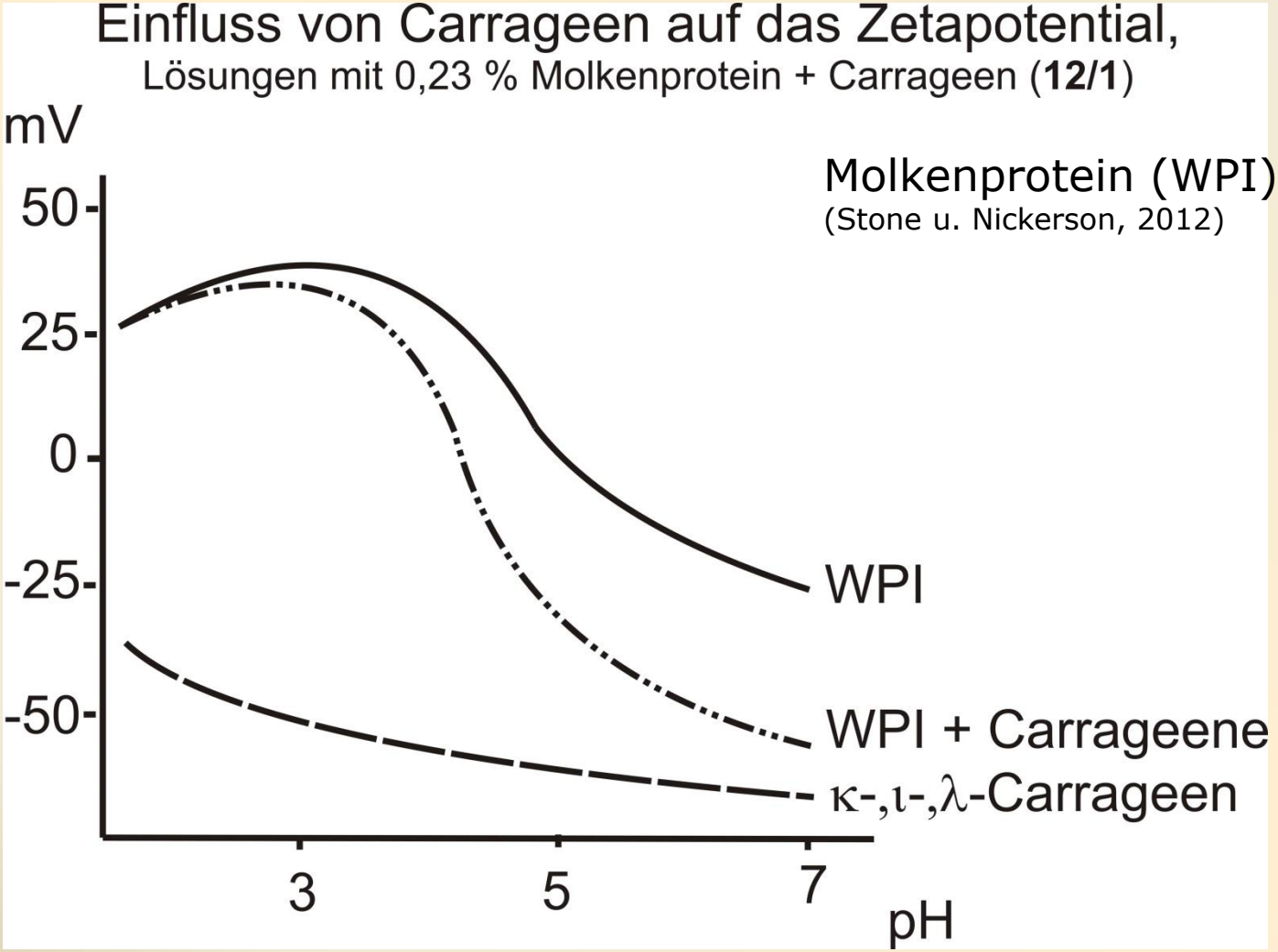
(Thaiudom u. Goff, 2003)

<u>Stabile Phase:</u>

2,5 % Milchprotein (Magermilch)
< 0,05 % Xanthan
< 0,10 % Guarkernmehl
< 0,15 % Johannisbrotkernmehl

3.9 Protein-Polysaccharid-Gemische in der wässrigen Phase

pH-Abhängigkeit Zetapotential, ohne NaCl



WPI/Car-Gemisch bei pH 4 bis 5 = geringes Ladungspotential (12/1)

Carrageen-Typen

(Anzahl Sulfatestergruppen pro Baustein)

κ-Car (1 x $-SO_3^-$) und

ι-Car (2 x $-SO_3^-$)

= Gelbildner mit Ca^{++}

λ-Car (4 x $-SO_3^-$) = kein Gelbildner

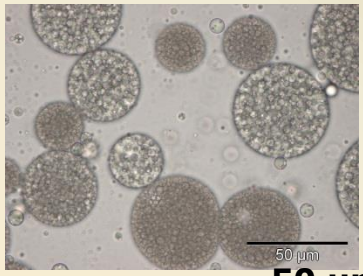
3.10 Protein-Polysaccharid-Gemische in der wässrigen Phase

Was ist zu beachten?

- Protein-Polysaccharid-Verhältnis
- Hydrokolloid-Gesamtkonzentration
- Abhängigkeit des Ladungszustandes vom pH-Wert
  - geringe Ladung = Aggregatebildung, Komplexbildung
  - hohe Gesamtladung = elektrostatische Tropfenstabilisierung
- System muss übersichtlich bleiben (zwei ionische Polymere, Anteile NaCl und Ca^{++})

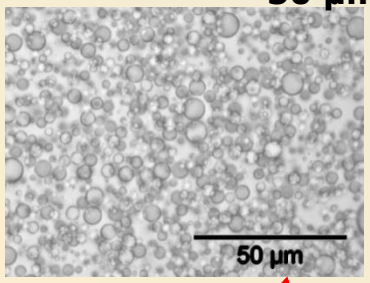
4.1 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

Einfluss der Verfahrensschritte auf die Emulsionseigenschaften



W/O/W

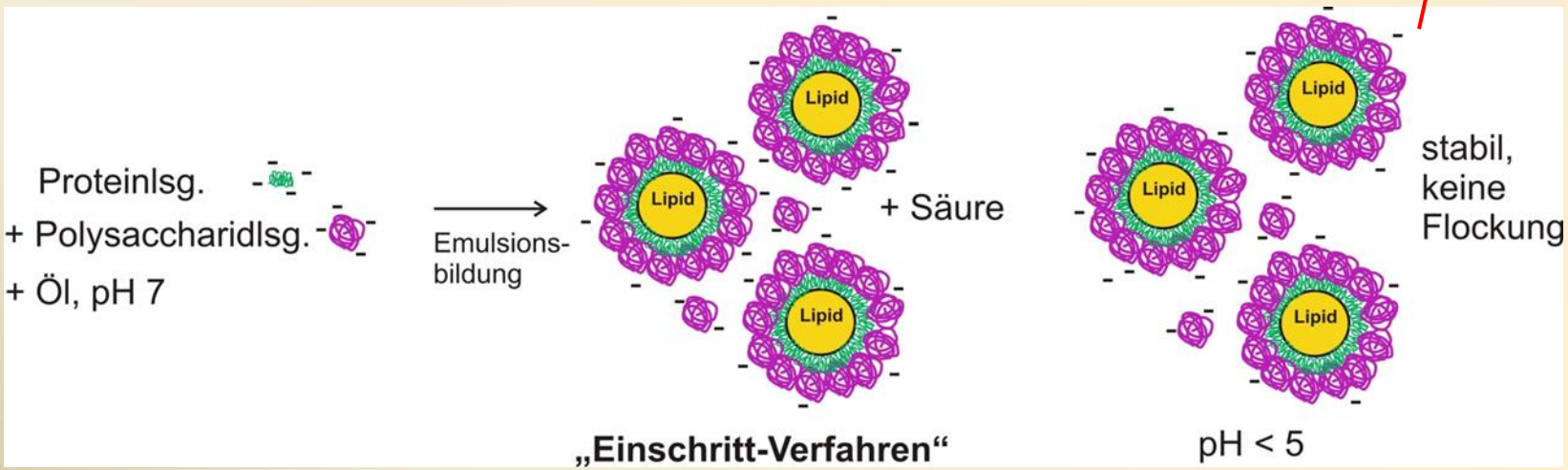
50 µm



O/W

„Einschritt-Verfahren“

Emulsionsbildung bei pH 7 mit Gemisch aus Protein + ionischem Polysaccharid, **aggregationsstabil** bei langsamer pH-Senkung (DE 102009 019 551 A1)

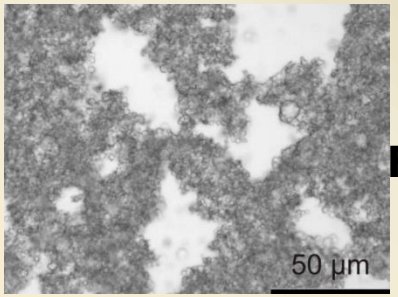


4.2 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

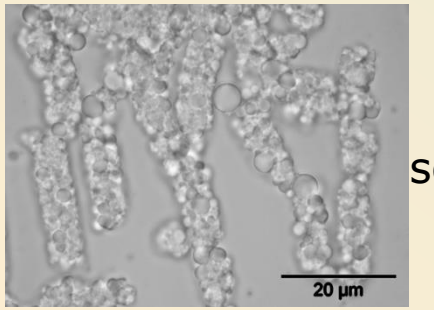
Einfluss der Verfahrensschritte auf die Emulsionseigenschaften

„Zweischritt-Verfahren“

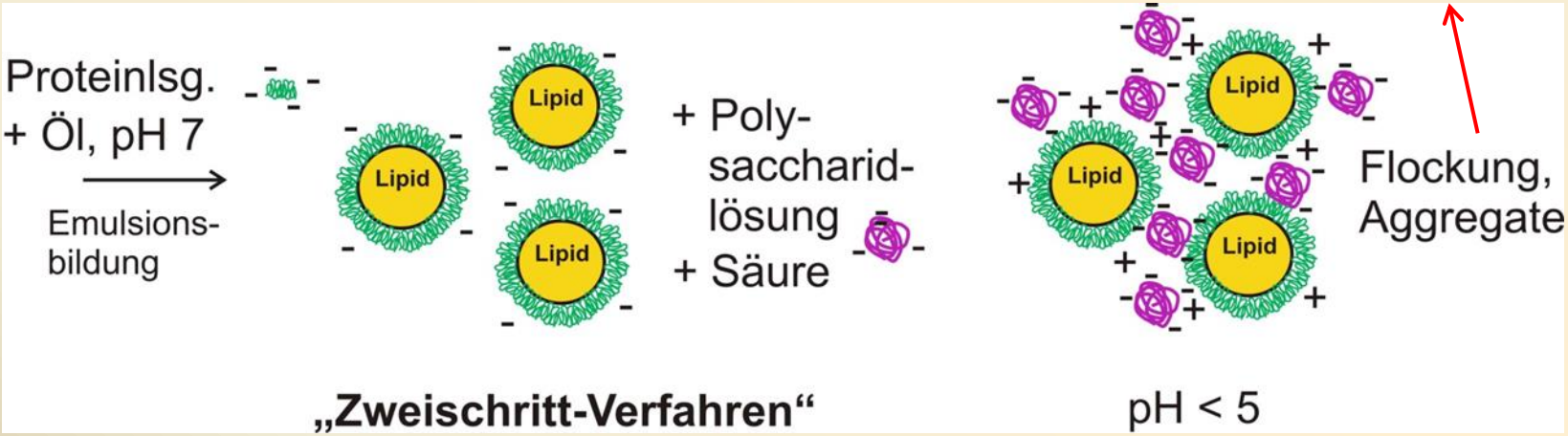
Emulsionsbildung bei pH 7 mit Protein,
Zugabe ionisches Polysaccharid + Säure



Flockung
stark



schwach



4.3 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

Zweischritt-Verfahren kann

zur Tropfenaggregation führen (elektrostatischer Effekt),

- wenn pI bei Säurezugabe erreicht wird

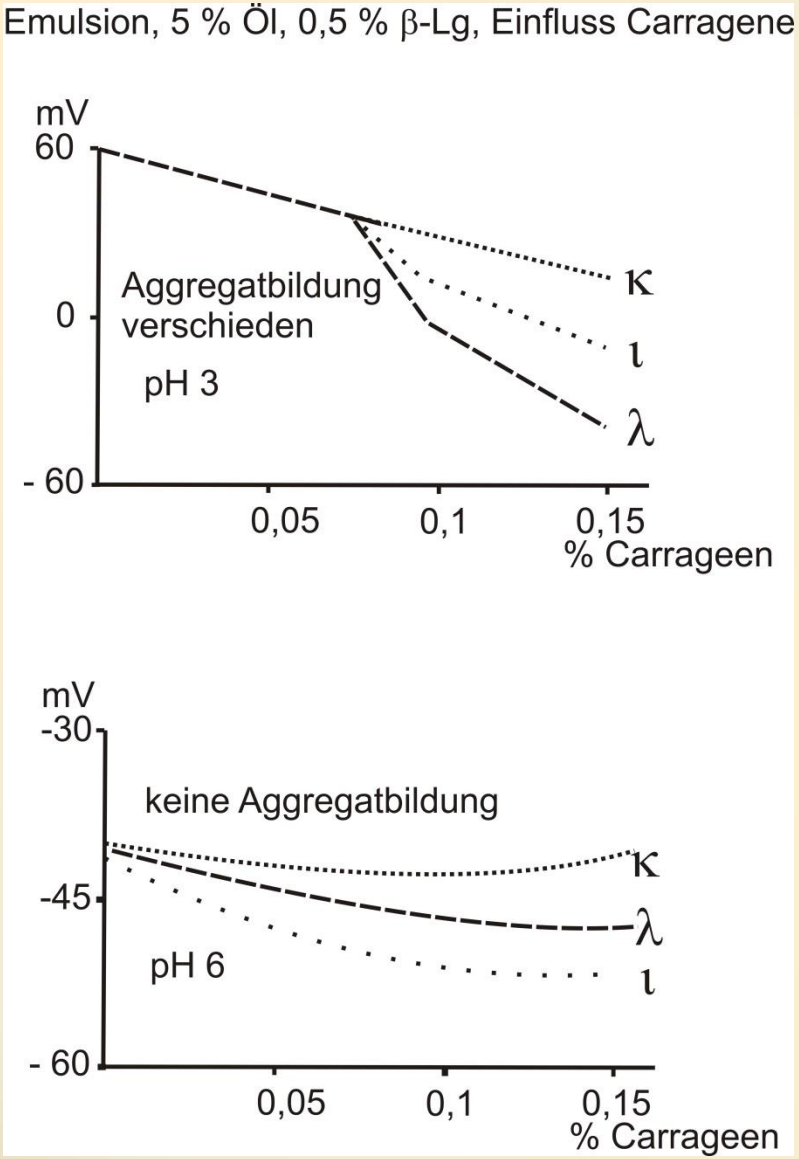
(Texturgebung bei höherkonzentrierten Emulsionen),

- wenn Polysaccharid ungenügend negatives Ladungspotential aufweist Beispiel:

O/W-Emulsion mit β-Lactoglobulin, Zugabe von verschiedenen Carrageen-Typen

(Gu et al., 2005)

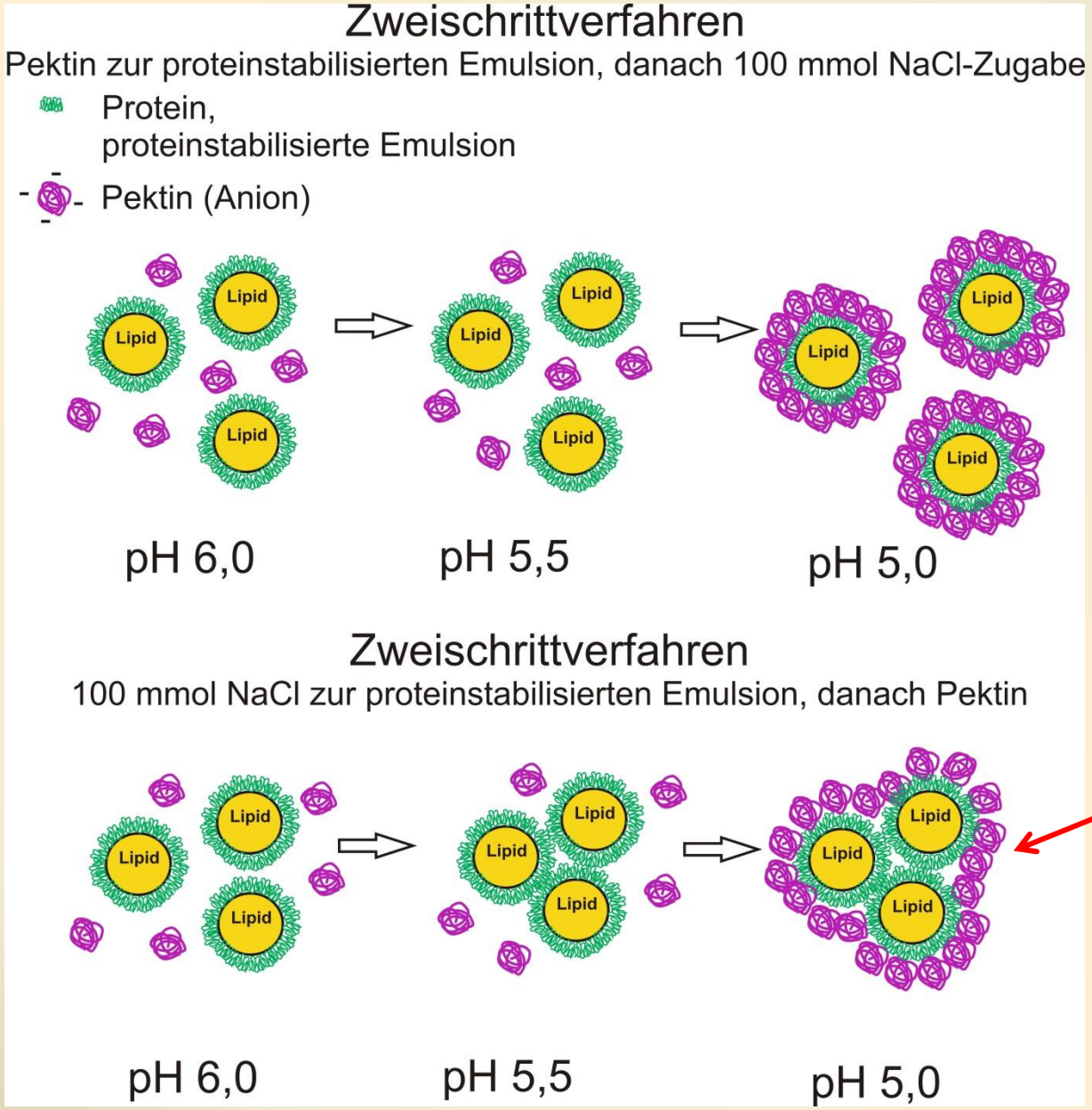
4.4 Emulsion, 5 % Öl, 0,5 % β-Lg, Carrageen in %, Zetapotential, pH-Effekt (Gu et al., 2005)



pH 3:
κ-Carrageen stärkste Aggregatebildung,

λ-Carrageen höchstes Ladungspotential

pH 6:
keine Aggerate



Guzey and McClements, 2007

Flockung

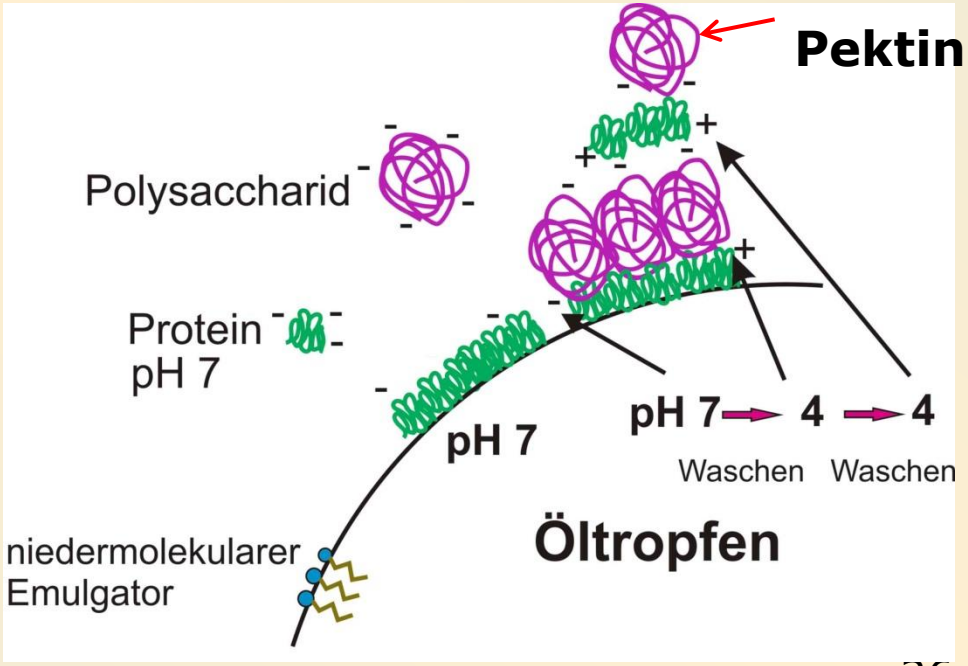
4.6 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

Zweischritt-Verfahren ermöglicht

– Aufbau von Mehrfachgrenzschichten an Öltropfen ohne Tropfenaggregatebildung (Einstellung Stofffreisetzung, WO2005/086976A2)

Voraussetzung:

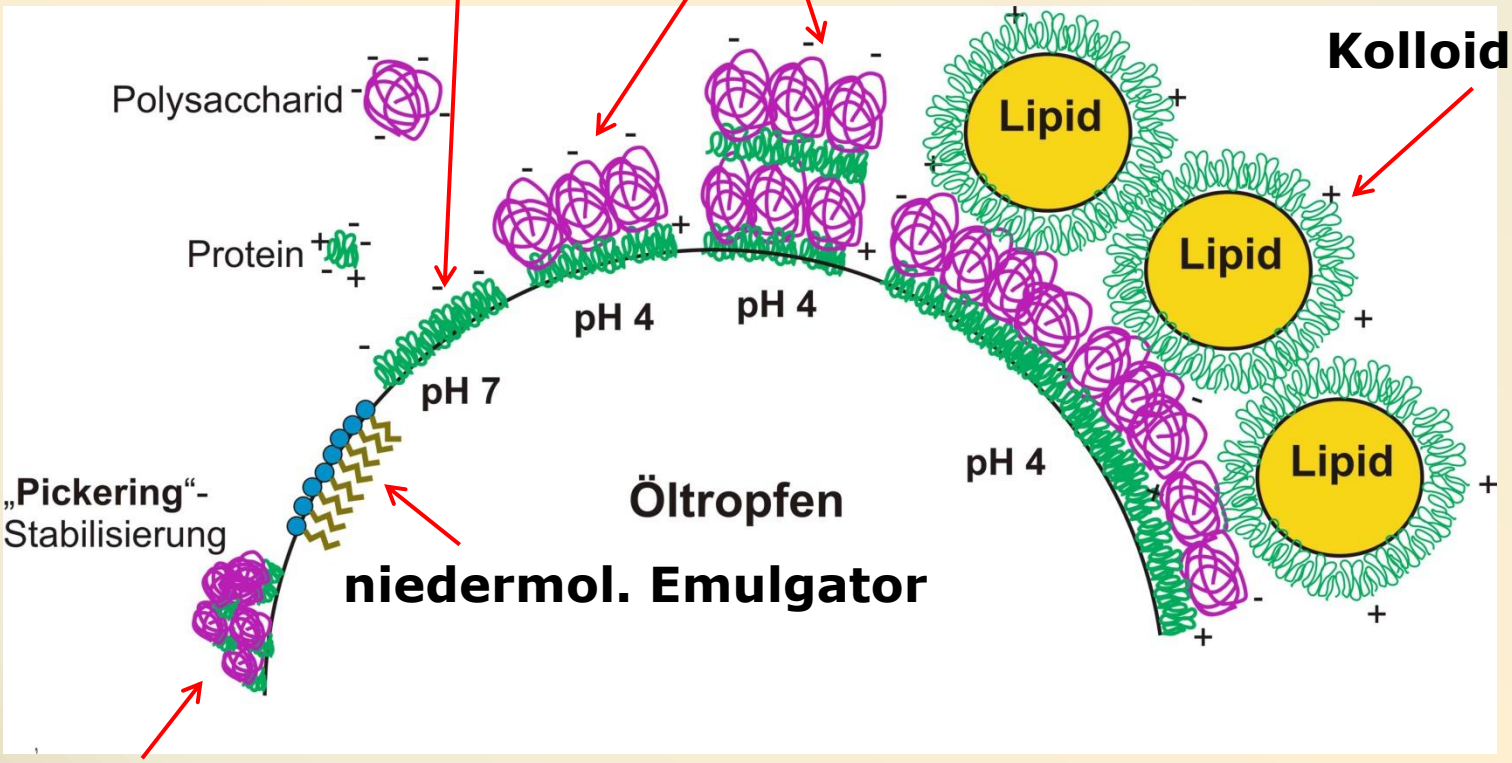
Entfernen nicht adsorbierter ionischer Polymere



4.7 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

Mögliche Grenzflächenmodifizierungen
für Einschluss hydrophober Additive

Modell für Einfach- u. Multischichten



Kolloidosom

niedermol. Emulgator

unlösliche Komplexe

4.8 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

Effekte des **Zweischritt-Verfahrens**:

Aufbau von Mehrfachgrenzschichten möglich

- wichtig: Vermeidung Tropfenaggregation,
- „Waschen“ der Emulsion notwendig,
- NaCl-Zugabe nach Schichtenaufbau günstiger

Alternativen zur Vermeidung von Tropfen-Aggregaten:

- **Protein-Polysaccharid-Konjugate** als Emulgatoren
- **„Einschritt-Verfahren“** mit Polyelektrolytgemischen

4.9 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen

Emulsionsbildung mit Protein-Polysaccharid-Konjugaten („Addukte“, „Hybride“, siehe Muschiolik, 2012)

Vorteile:

- Tropfenaggregation bei Säure- und Salzzugabe reduziert,
- höhere Gefrier-Tau-Stabilität

Konjugat

<u>Varianten Konjugatbildung</u>:
- Lagerung bis zu 14 Tagen,
- wässriges Gemisch erhitzen (!!!),
- wässriges Gemisch, elektrische Impulse (30 kV/cm)

4.11 Beeinflussung der Eigenschaften von Emulsionen
(Parameter für Versuchsplanung)

Wichtige Variablen für die Produktentwicklung:

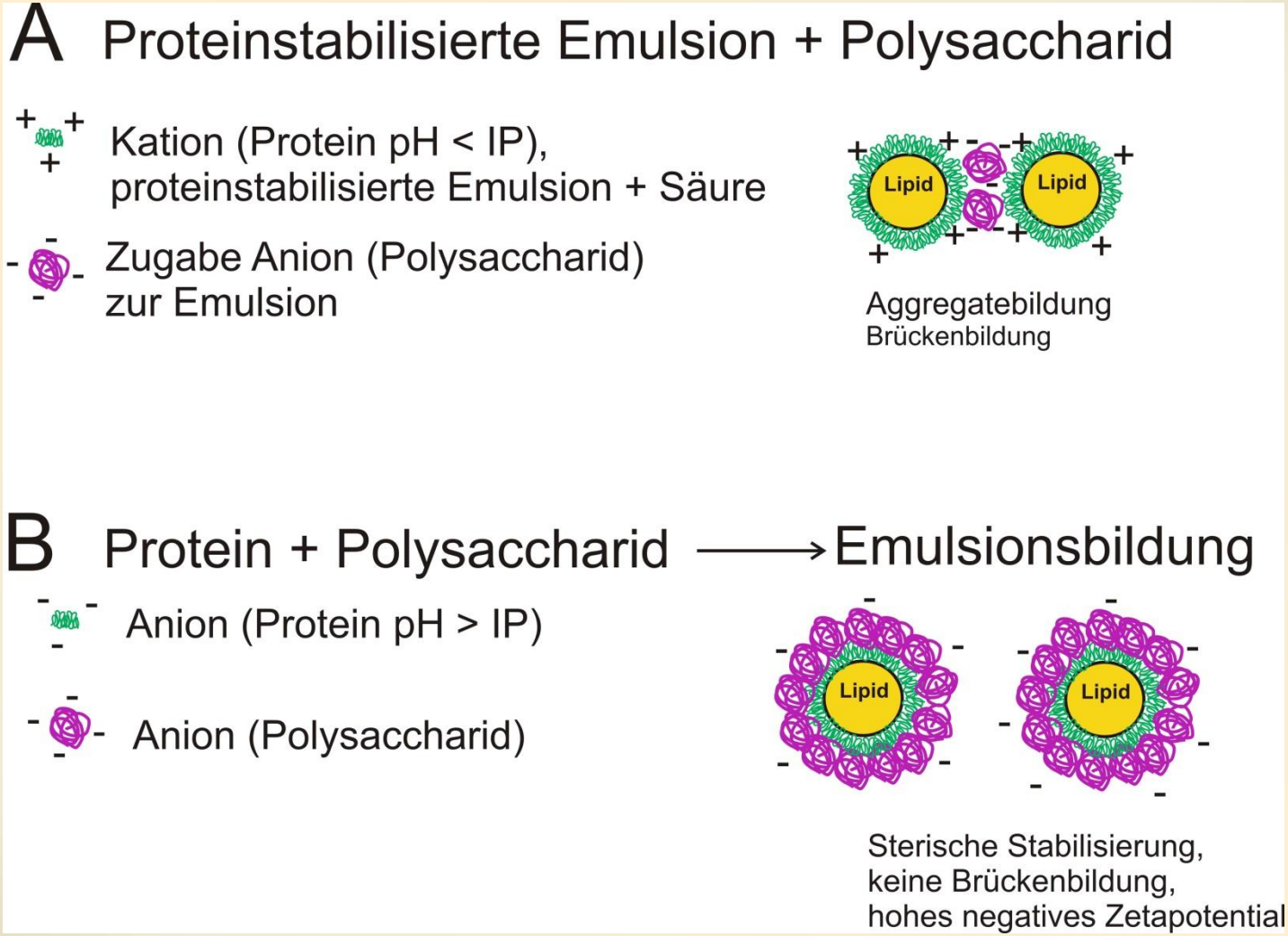
- Biopolymerkonzentration in W-Phase (entionisiert),
- „Einschritt-“ oder „Zweischritt-Verfahren“,
- Molekülgröße Polysaccharide (z.B. Na-CMC),
- Masse-Verhältnis Protein/ion. Polysaccharid,
- Elektrolytgehalt, Zeitpunkt Elektrolytzugabe,
- pH-Wert vor und nach Emulsionsbildung,
- Anteil zwei- und mehrwertiger Metall-Ionen (Zeitpunkt Zugabe)

Wichtig für Emulsionen:

Beachtung von „depletion flocculation“
(Tropfenaggregation infolge Wasserabreicherung ist zu vermeiden)

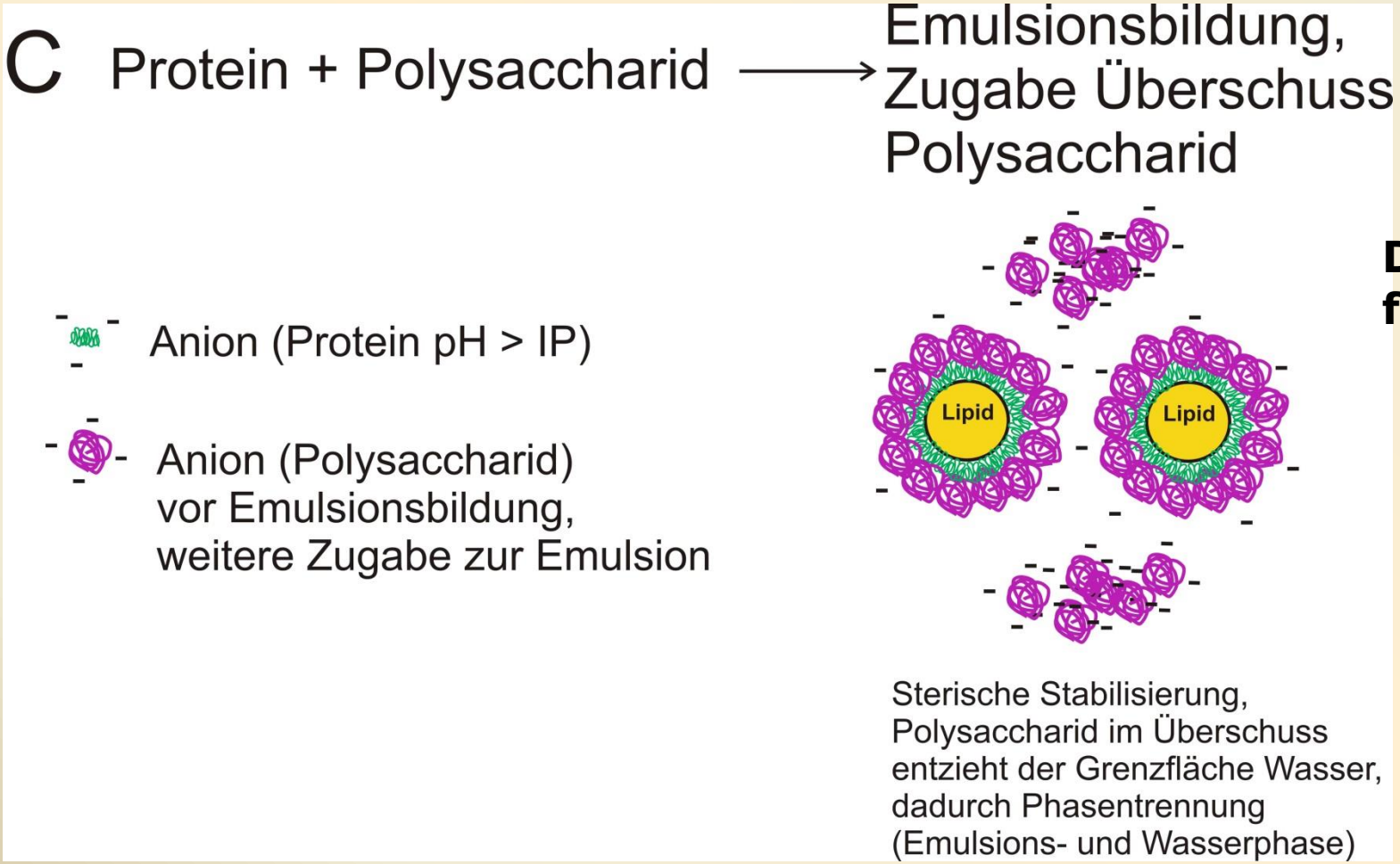
5.1 Sonstige Effekte in Emulsionen, Tropfenaggregation durch depletion flocculation

Furusawa et al., 1999



5.1 Sonstige Effekte in Emulsionen, Tropfenaggregation durch depletion flocculation

Furusawa et al., 1999



Depletion flocculation

6.1 Schlussfolgerungen

- Hydrokolloide unterstützen die Herstellung von Emulsionen mit maßgeschneiderten Eigenschaften

- Ionische Hydrokolloide erweitern die Möglichkeiten zur
  - Grenzflächenmodifizierung (wichtig für gezielte Stofffreisetzung),
  - elektrostatischen Tropfenstabilisierung und zur
  - Bildung von Tropfenaggregaten (Viskositäts- und Texturbeeinflussung)

6.2 Schlussfolgerungen

- Voraussetzung zum gezielten Einsatz von ionischen Hydrokolloiden sind Kenntnisse über
  - Milieubedingungen und
  - molekulare Biopolymereigenschaften und deren Wechselwirkungen

- Zur besseren Übersichtlichkeit und Nutzung der komplizierten Wechselwirkungen sollten die Stoffsysteme übersichtlich sein (“schlanke“ Rezeptur)

Literatur

de Jong S and van de Velde F, Food Hydrocolloids 21 (2007) 1172.
Ercelebi E A and Ibanoglu E, J Food Engin 80 (2007) 454.
Furusawa K, Ueda M, Nashima T, Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects 153 (1999) 575.
Gu Y S, Decker E A, McClements D J, Food Hydrocolloids 19 (2005) 83.
Guzey D and McClements D J, J Agric Food Chem 55 (2007) 475.
Muschiolik G u. Paulus K O, DE 10 2009 019 551 A1.
Muschiolik G, In: Praxishandbuch Nahrungsergänzungsmittel u. bilanzierte Diäten, Kap. V.1, 14. Aktualisierungslieferung April 2012, Behr´s Verlag.
Radfort S J and Dickinson E., Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects 238 (2004) 71.
Stone A K and Nickerson M T, Food Hydrocolloids 27 (2012) 271.
Thaiudom S and Goff H D, Int Dairy J 13 (2003) 763.