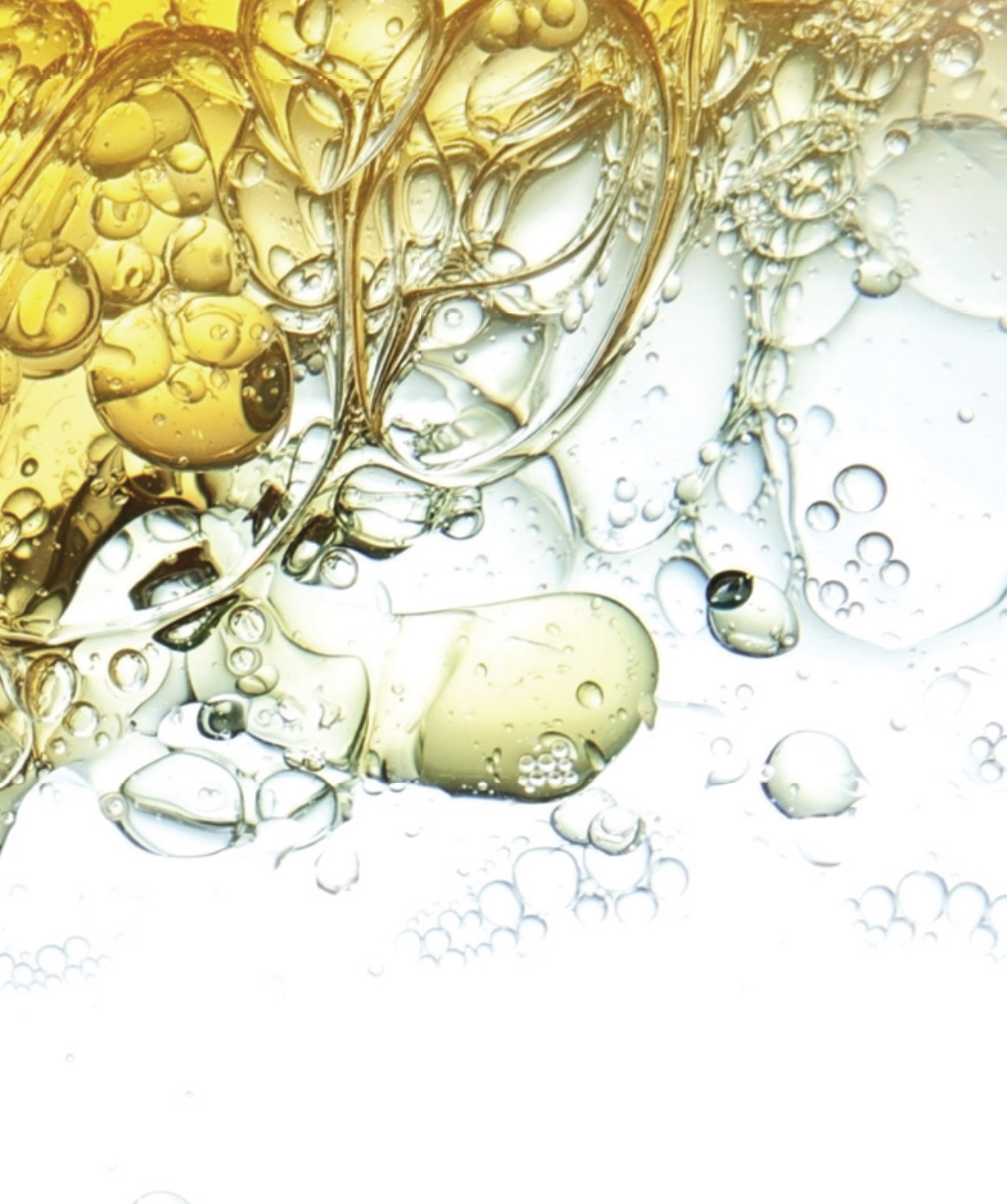


Wechselwirkungen

Ionische Protein-Polysaccharid-Interaktionen als Grundlage für Emulsionen mit besonderen Eigenschaften

Prof. Dr. Gerald Muschiolik

Dieser Beitrag gibt einen Einblick in die „molekulare“ Emulsionsbildung, bei der Interaktionen zwischen ionischen Biopolymeren zur Erzeugung unterschiedlicher Mikro- und Makrostrukturen mit besonderen Eigenschaften führen. Bei der Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen ermöglichen derartige Interaktionen die Gestaltung unterschiedlicher Öl-Wasser-Grenzschichten und damit zugleich die Einstellung verschiedener Gebrauchseigenschaften. Obwohl Reaktionen zwischen Proteinen und Polysacchariden schon seit über 70 Jahren zur Einstellung bestimmter Eigenschaften (z.B. Konsistenzgebung, Emulsionsbildung) gezielt genutzt werden, eröffnen diese weiterhin viele neue Möglichkeiten zur Erzielung spezieller Emulsionseigenschaften.



Test the Best!

Zentrifuge testen & belohnt werden



Wir legen Wert auf Ihre Meinung! Testen Sie die Zentrifuge SIGMA 4-5L einen Monat kostenlos.* Als Dank erhalten Sie einen Apple iPod shuffle.

Schreiben Sie eine E-Mail mit Ihren Kontaktdaten an:
test@sigma-zentrifugen.de
Alle weiteren Informationen erhalten Sie in unserer Antwort-Mail.

* Aktionszeitraum: 01.08.–30.11.2013. Nur solange ausreichend Geräte verfügbar.



Laborzentrifuge SIGMA 4-5L

- > für einen hohen Durchsatz
- > rasante Beschleunigung
- > für den Dauereinsatz geeignet
- > angenehm leise
- > Zentrifugenkessel aus Edelstahl

Das Interesse an der Reduzierung des Einsatzes synthetischer Emulgatoren und chemisch modifizierter Zusatzstoffe hat zur erhöhten Nachfrage nach natürlichen bzw. nur gering behandelten biologischen Rohstoffen als Rezepturbestandteil im Food-, Kosmetik- und Pharmabereich geführt. Der kombinierte Einsatz von ionischen Biopolymeren bzw. polymeren Polyelektrolyten (Proteine, Polysaccharide) erleichtert die Herstellung von „Naturstoff“-Emulsionen mit speziellen Verkapselungs- und Freisetzungs- sowie Viskositäts- und Konsistenzeigenschaften.

Innovationspotenzial der Polyelektrolyt-Interaktionen

Zu den vielfältigen Anwendungs- und Forschungsgebieten der Nutzung von Interaktionen zwischen polymeren Polyelektrolyten gehören u. a. die Medizin (Blutaustauscher, Gerinnungshemmer, Vermeidung der Proteinadsorption an Implantaten), die Pharmazie (Nanoverkapselung von Wirkstoffen, Immobilisierung von Enzymen und Mikroorganismen, Hydrogele mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung, Träger für Wirkstoffe),

die Chemie und Technik (Wasserbehandlung, ökologische Zusätze für schaumbildende Bohrspülungen, Kühlschmierstoffe mit Filmbildung und bestimmter Viskosität für die Metallbearbeitung, Membranen für die Alkohol-Wasser-Trennung, Konsistenzgebung von Baustoffgemischen).

Bei der hier vorgestellten Emulsionsherstellung bestehen die genutzten Interaktionen in der milieuhängigen Reaktion zwischen den Proteinen (z. B. Aminogruppen der Proteine; $-NH_3^+$) und den anionischen Polysacchariden (Carboxylgruppen $-COO^-$ oder Sulfogruppen $-OSO_3^-$, z. B. $-COO^- \cdots ^+_3HN-$). Während die Proteine aufgrund ihres amphoteren Charakters unterhalb des isoelektrischen Punktes (IEP) positiv geladen sind, weisen diese oberhalb des IEP – wie die Polysaccharide – eine negative Ladung auf (Abb. 1). Im pH-Bereich um 4 und 5 befindet sich bei vielen Proteinen der IEP mit der geringsten Ladung.

Über die Veränderung der Ladungszustände (repulsiv oder attraktiv) und der Gesamtladung ermöglichen die elektrostatischen Wechselwirkungen die Bildung von Protein-Polysaccharid-Komplexen (löslich

SIGMA Laborzentrifugen GmbH

An der Unteren Söse 50
37520 Osterode am Harz
Tel.: +49-5522-5007-0
info@sigma-zentrifugen.de

www.sigma-zentrifugen.de

Apple ist weder beteiligt noch Sponsor dieser Aktion.
„iPod“ ist eine eingetragene Marke der Apple Inc., Cupertino, Calif., USA.

biopolymere

oder unlöslich), die als Emulgatoren und Stabilisatoren für disperse Systeme eingesetzt werden können [1]. Weiterhin sind hierüber die Einzeltropfenverteilung, Tropfenaggregation, Phasenstabilität, Koaleszenzstabilität, rheologische Eigenschaft und Konsistenz einstellbar. Dies bestimmt Einsatzgebiete und Gebrauchseigenschaften der Emulsionen.

Im Mittelpunkt der Forschung steht z. Z. die Nutzung der Wechselwirkungen von Milch- und Pflanzenproteinen mit verschiedenen ionischen Polysacchariden (u. a. modifizierte Pektine, Na-Carboxymethylcellulose, Carrageen, Xanthan, Dextransulfat, Gummi arabicum [1]).

Über elektrostatische Wechselwirkungen (pH-Wert-abhängig) und Auswahl der ionischen Biopolymere ermöglichen die Protein-Polysaccharid-Interaktionen die Bildung neuartiger Emulsionssysteme, geeignet zum Einschluss unterschiedlichster Komponenten (Vitamine, Wirkstoffe, Aromen, mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Enzyme u. a. m.) sowie zur Einstellung der Stofffreisetzung.

Einstellung der Emulsionseigenschaften, Beeinflussung der Tropfenaggregatbildung

Bei der Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W) auf Basis biologischer Rohstoffe werden neben dem Fließverhalten bzw. der Konsistenz eigenschaft auch bestimmte Anforderungen an die Stabilität und Freisetzung bzw. Verfügbarkeit verschiedener Inhaltsstoffe (z. B. bioaktive, gesundheitsfördernde, geschmacks-, geruchs- und duftgebende) gestellt. Die derzeitige Herausforderung besteht darin, maßgeschneiderte Emulsionseigenschaften unter Einsatz biologischer Rohstoffe zu erzielen und auch die „Clean-Label“-Anforderungen erfüllen zu können.

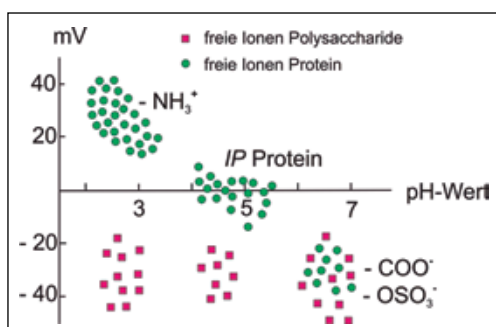


Abb. 1 Bereiche des Ladungspotenzials von Proteinen (Beispiel für β -Lactoglobulin und 11S-Pflanzprotein ($-\text{NH}_3^+$; COO^-) und Polysacchariden (z. B. Pektin mit $-\text{COO}^-$ und ι -Carrageen mit $-\text{OSO}_3^-$) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Ein derartig hoher Anspruch kann realisiert werden, wenn zur Emulsionsherstellung Naturstoffe (z. B. emulgierende Proteine, ionische Polysaccharide) eingesetzt werden, deren Eigenschaften konstant und deren Interaktionen beherrschbar sind. Weiterhin müssen die Einflüsse der Milieubedingungen (pH-Wert, Elektrolytgehalt, Anteil mehrwertiger Metallionen), der molekularen Stoffeigenschaften, des Ladungspotenzials sowie der Biopolymerverhältnisse bekannt sein.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, weisen die ionischen Biopolymere in wässriger Lösung abhängig vom pH-Wert ein unterschiedlich elektrisches Potenzial (mV) auf (ermittelt durch Zeta-Potenzialmessung bzw. Bestimmung der elektrophoretischen

Mobilität im elektrischen Feld). Dieser Ladungszustand wird zusätzlich durch den Entfaltungszustand der Biopolymere (z. B. Denaturierungsgrad der Proteine) und die Elektrolytkonzentration bestimmt.

Während in Lösungen mit Protein-Polysaccharid-Gemischen die Absenkung des pH-Wertes z. B. auf pH 3 infolge des entgegengesetzten Ladungszustandes zu Bildung unlöslicher oder löslicher Komplexe führt, bewirkt ein hoher negativer Ladungszustand (z. B. pH 7) eine elektrostatische Abstoßung der Polymerkolloide. Das ist insbesondere für die Stabilitätsverbesserung von Emulsionen von Bedeutung, wenn die Proteingrenzschichten an den Emulsionstropfen eine hohe negative Ladung aufweisen und

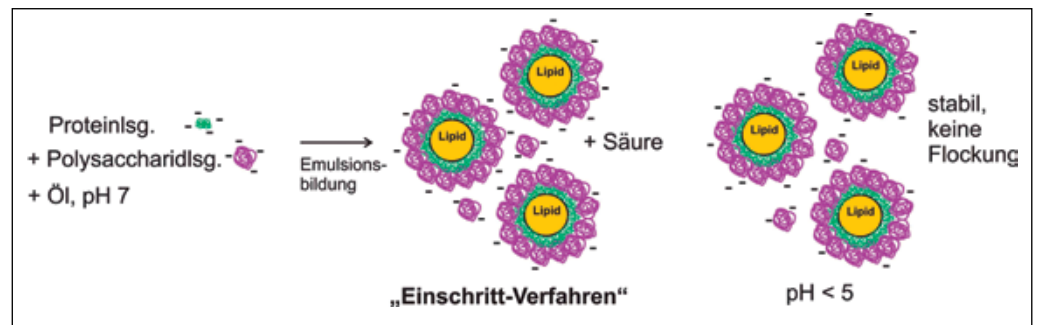


Abb. 2a „Einschritt-Verfahren“, Emulsionsherstellung mit Gemisch aus Protein und ionischem Polysaccharid.

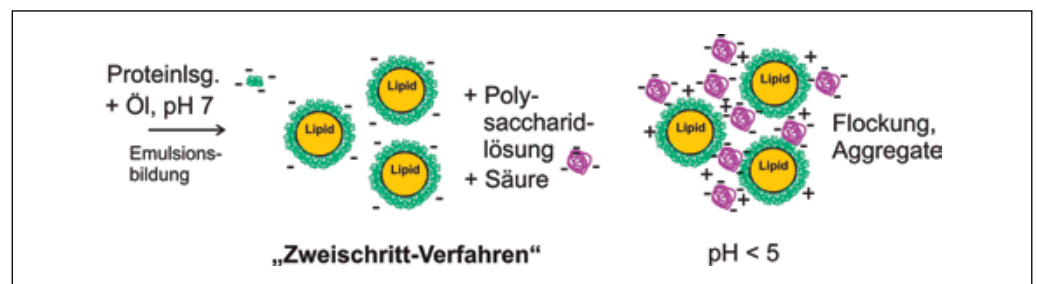


Abb. 2b „Zweischritt-Verfahren“, Emulsionsbildung mit Protein, Zugabe ionischer Polysaccharide zur Emulsion.

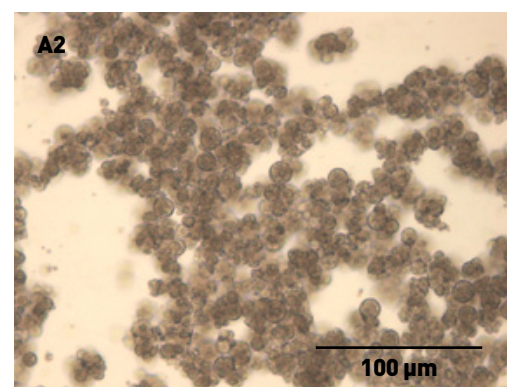
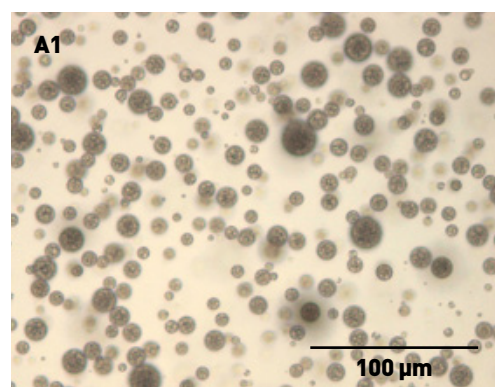


Abb. 3 Mit Molkenprotein stabilisierte multiple W/O/W-Emulsionen; **A1**, Öltropfenverteilung bei pH 5, Herstellung nach „Einschritt-Verfahren“, **A2**, Tropfenaggregatbildung bei pH 5, Herstellung nach „Zweischritt-Verfahren“.

die kontinuierliche Phase anionische Polysaccharide enthält. Hierdurch werden eine Tropfenaggregation (bzw. Agglomeratebildung) infolge repulsiver elektrischer Ladung (elektrostatische Stabilisierung) verhindert und somit die Emulsionsstabilität verbessert.

Derartige Effekte können realisiert werden, wenn während der Emulsionsherstellung zugleich anionische Proteine und Polysaccharide anwesend sind (Einschritt-Verfahren, Abb. 2a) [2]. Erfolgt erst die Herstellung der Emulsion mit Proteinen als Emulgator und danach die Zugabe eines anionischen Polysaccharids, ist überwiegend eine Tropfenaggregation zu beobachten, die zur Phasentrennung und zum Wasserabsatz führt (Zweischritt-Verfahren, Abb. 2b).

Werden nach dem „Einschritt-Verfahren“ in Abwesenheit von Ca-Ionen die Proteine (z. B. Molkeprotein) gemeinsam mit Na-Alginat oder niederverestertem Pektin eingesetzt, kann die Emulsion nachträglich durch Zugabe von Ca-Salz in ein Emulsionsgel umgewandelt werden [3]. Eine weitere Möglichkeit der Fixierung der Emulsionsstruktur besteht in der zusätzlichen Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Proteinkomplexen (z. B. Disulfidbindungen) mittels thermischer Behandlung.

Über die Vermeidung der Tropfenaggregation sind fließfähige Emulsionen nicht nur in der Phasenstabilität, sondern auch im Mundgefühl hinsichtlich cremig, sahnig, vollmundig oder auch für spezielle Anwendungseigenschaften einstellbar, wie sie für Lotions, Cremes oder Pasten erforderlich sind.

Abbildung 3 zeigt Beispiele für Emulsionen (Wasser-in-Öl-in-Wasser, $W_1/O/W_2$), hergestellt nach dem Einschritt- oder Zweischritt-Verfahren. Beispiel A1 zeigt keine Tropfenaggregation („Einschritt-Verfahren“), die W_1 -Phase enthält unterschiedliche wasserlösliche Komponenten (Aromen, Vitamine, Wirkstoffe usw.). Diese Emulsion weist sehr gute Fließeigenschaften auf. Beispiel A2 zeigt Tropfenaggregate, die in konzentrierten Emulsionen je nach Kompaktheit der Aggregate die Fließgrenze erhöhen und zur Konsistenzgebung beitragen.

Emulsionen mit Biopolymer-Multischichten

Die Kenntnisse über pH-abhängige Ladungszustände der verschiedenen Biopolymere in wässrigen Lösungen und Emulsionen er-

möglichen den Aufbau mehrschichtiger Grenzflächen an dispergierten Öltröpfchen. Hierüber kann die Stofffreisetzung eingeschlossener Komponenten für unterschiedliche Milieubedingungen eingestellt werden, so z. B. die Freisetzung beim Kauvorgang, bei pH-Änderung oder im mittleren oder unteren Verdauungstrakt.

Sollen O/W-Emulsionen eine Ölphase mit öllöslichen Komponenten enthalten, die vor Oxidation geschützt und unter be-

stimmten Bedingungen freigesetzt werden, kann diese Eigenschaft gut in verdünnten Emulsionssystemen über einen Mehrschichtenaufbau (Protein-Polysaccharid-Grenzflächen) realisiert werden [4, 5]. Hierbei muss jedoch während der Beschichtung eine Tropfenaggregation durch Vorschaltung eines Waschprozesses verhindert werden.

Realisiert wird die Bildung von Mehrschichtengrenzflächen („layer-by-layer“-Technik) durch Einstellen eines bestimmten



Bestseller-Liste.

Seitenweise Höhepunkte: Der neue Westfalen-Katalog für Gase-Anwender.

Im neuen Westfalen-Katalog finden Sie alles, was Sie für die Gasentnahme brauchen: Druckminderer, Regelstationen, Schläuche, Behälter, Sicherheitsausrüstung, Rohre, Armaturen ...

Herstellerunabhängig zusammengestellt, in exzellenter Qualität, zu fairen Preisen, Beratung inklusive. So wird aus Einzelteilen eine richtig runde Geschichte, mit der Sie Zeit, Geld und Nerven sparen.

Das hätten Sie gern Bunt auf Weiß zum Umblättern? – Fordern Sie direkt den Westfalen-Katalog an!

Westfalen AG · Gase · Industrieweg 43 · 48155 Münster
Fon 0251 695-480 · Fax 0251 695-73 480
equipment@westfalen-ag.de · www.westfalen-services.eu

Gase, Service
und Know-how

biopolymere



Gerald Muschiolik studierte Lebensmitteltechnologie an der Humboldt-Universität zu Berlin und promovierte dort 1972 zum Dr. agr. Seit 1971 beschäftigte er sich im Zentralinstitut für Ernährung, Potsdam-Rehbrücke, mit der Entwicklung neuer Lebensmittel. 1986 wurde er zum Professor für Lebensmitteltechnologie ernannt. 1994 habilitierte er sich an der TU Dresden. An der Friedrich-Schiller-Universität übernahm er am Institut für Ernährungswissenschaften bis zu seinem Ruhestand 2006 die Professur für Lebensmitteltechnologie. Derzeit arbeitet Prof. Muschiolik als Berater und führt Forschungen zur Nutzung von Protein-Polysaccharid-Wechselwirkungen in Emulsionssystemen durch.

→ www.muschiolik.de

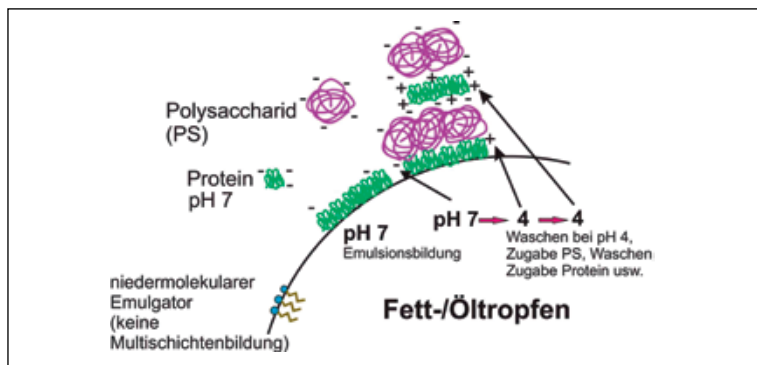


Abb. 4 Prinzip der Bildung von Protein-Polysaccharid-Multischichten an O/W-Grenzflächen (regulierte Biopolymeradsorption über pH-Einstellung und Waschprozess).

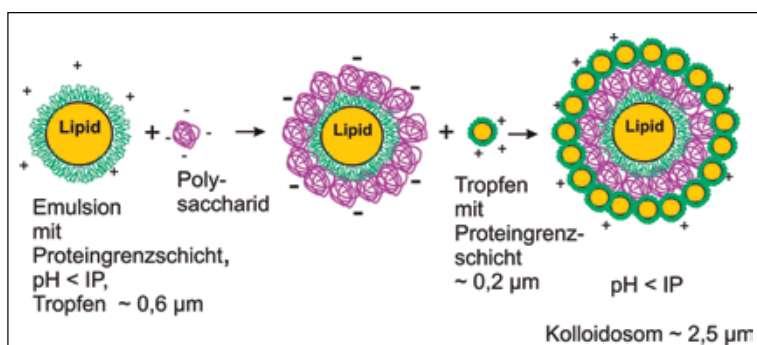


Abb. 5 Bildung einer Öltröpfen-Grenzschicht („Kolloidosom“) zur Erhöhung der Aggregationsstabilität und zum Schutz der inneren Lipidphase [8].

Ladungszustands an proteinhaltigen Ölgrenzflächen (z. B. $\text{pH} < \text{IEP}$) und Dispergieren derartiger Öltröpfen in Lösungen, die entgegengesetzt geladene Polymere enthalten (z. B. Polysaccharide bei $\text{pH} 4$, siehe Abb. 4). Die Barrierewirkung (z. B. Oxidationsschutz, Stofffreisetzung, Verdaulichkeit) ist über die Anzahl der Schichten einstellbar und durch zusätzliche Vernetzung der Schichten (z. B. Vernetzung von Pektin mittels Laccase [6]) möglich.

Die hier geschilderte Multischichtenbildung ist auch durch Kombination von Proteinen möglich, wenn diese unterschiedliche IEP aufweisen. So kann z. B. bei $\text{pH} 7$ ein mit β -Lactoglobulin beschichteter Öltröpfen ($\text{IEP} = \sim 5$, negativ geladen) mit Lactoferrin ($\text{IEP} \sim 8$, positiv geladen) beschichtet [7] werden.

Emulsionen mit „Tropfenbeschichtung“

In ähnlicher Weise wie beim Aufbau von Multischichten ist auch die Bildung einer zusätzlichen Grenzschicht aus Öltröpfen möglich („Kolloidosom“-Bildung). Dies erfolgt durch Vermischen unterschiedlich geladener Tropfen bei $\text{pH} 4$, wobei Emulsionen mit positiv geladenen kleineren Öltröpfen (z. B. $\varnothing 0,2 \mu\text{m}$, β -Lactoglobulin-Grenzschicht) mit negativ geladenen Öltröpfen (z. B. $\varnothing 0,6 \mu\text{m}$, β -Lactoglobulin-Pektin-Grenzschicht) vermischt werden (Abb. 5).

Neben dem Einsatz von Protein-Polysaccharid-Lösungen zur Bildung der äußeren aggregationsstabilen Grenzschicht können auch Polysaccharid-Konjugate (der MAILLARD-Reaktion ähnliche Verbindungen zwischen Proteinen und Polysacchariden) als O/W-Emulgatoren in multiplen Emulsionen eingesetzt werden [9]. Diese erhöhen die Aggregationsstabilität der Emulsion im saurehaltigen Milieu und bilden eine zusätzliche Barriere für den Stoffschutz (z. B. verkapseltes Fischöl oder Carotinoide in der inneren O-Phase).

Zusammenfassung

Mittels „molekularer“ Emulsionstechnologie können Mikrostrukturen (Biopolymer-Grenzschichten an den Emulsionstropfen) gezielt aufgebaut werden, diese verleihen Emulsionen vielseitige Anwendungseigenschaften und eine unterschiedliche Stofffreisetzung. Über Interaktionen zwischen Proteinen und ionischen Polysacchariden ist die Tropfenaggregate- bzw. Netzwerkbildung in Emulsionen beeinflussbar und somit zur Erzeugung von Makrostrukturen, zur Viskositätseinstellung oder Texturgebung geeignet.

Aus den Mikro- und Makrostrukturen resultierende Eigenschaften sind sowohl im Food- als auch im Kosmetik- und Pharmabereich nutzbar.

→ info@muschiolik.de

Literatur

- [1] Muschiolik G., *Praxisbandbuch NEM*, Bebr's Verlag 2012, 14. Jfg. V1, 1-34
- [2] Muschiolik G. et al., *DE 10 2006 019 241 B4*
- [3] Vernon A.J. et al., *EP 000281 009 C2*
- [4] Dickinson E., *Soft Matter* 2008, 4, 932-942
- [5] McClements D.J., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2012, 17, 235-245
- [6] Zeeb B. et al., *Food Hydrocolloids* 2012, 27, 126-136
- [7] Schmelz T. et al., *Food Hydrocolloids* 2011, 25, 1181-1189
- [8] Gu Y.S. et al., *Food Hydrocolloids* 2007, 21, 516-526
- [9] Fechner A. et al., *Food Hydrocolloids* 2007, 21, 943-952

Foto: © Fotolia.com / sergojpp



präsentiert Lab-Werkzeuge
aus dem Internet

Praxis-Tipp: Accounts löschen

In die Ecke, Besen, Besen! Seids gewesen.⁽¹⁾

Internetnutzer melden sich im Lauf der Zeit bei vielen Onlinediensten an. Soll ein Account dann später wieder gelöscht werden, wird es manchmal kompliziert oder gar unmöglich, die Daten zu entfernen. JustDelete.Me hilft dabei, Profil-Leichen loszuwerden und nennt auch solche Anbieter, die das Löschen unmöglich machen.

Start: justdelete.me/de.html

Leicht	- Einfacher Prozess
Mittel	- Einige Extraschritte sind nötig
Schwer	- Kann ohne den jeweiligen Support zu kontaktieren nicht gelöscht werden
Unmöglich	- Kann nicht gelöscht werden

Die JustDelete.Me-Ampel Vier Farben, die anzeigen wie weit Anbieter das Löschen von persönlichen Daten erlauben oder erschweren.

In dieser Kolumne regen wir immer wieder dazu an, Webseiten zu besuchen, Onlinedienste zu nutzen und zu abonnieren. Für viele Onlinedienste oder -shops gehört die Anmeldung mit persönlichen Daten zum normalen Prozedere. Zu Recht, denn Betreiber brauchen die Sicherheit, dass Menschen mit redlichen Absichten ihre Dienste nutzen oder Waren bestellen. Auf der anderen Seite wollen Nutzer die Verwendung und den Verbleib ihrer Daten nicht aus der Hand geben. Aktuelle Ereignisse wie der millionenfache Datendiebstahl oder Abhörskandale haben die Nutzer weiter für das Thema sensibilisiert.

JustDelete.Me beschäftigt sich mit einem Aspekt der Verwendung persönlicher Daten, nämlich: Wie kann ich meine Daten nach Bedarf wieder löschen? Klar – so was steht alles in den Nutzungsbedingungen, denen man mal zugestimmt hat. Aber Hand-auf's-Herz: Wer liest sich schon jedes Mal seitenlang durch den Paragrafenwust? Viele beliebte Webdienste treiben außerdem einigen Aufwand, es dem durchschnittlichen Benutzer unmöglich zu machen, sein Profil zu entfernen. Die einen verstecken den „Löschen“-Knopf in un-

durchsichtigen Seitenstrukturen, während andere dazu auffordern, eine Person zu kontaktieren, um dabei eine verstörende Menge an persönlichen Informationen preiszugeben (So Ed Poole, einer der JustDelete.Me-Entwickler.).

JustDelete.Me führt Informationen über die am häufigsten genutzten Dienste in einer sehr übersichtlichen Liste zusammen. Jeder Eintrag kann angeklickt werden und führt gegebenenfalls auf die Zielseite zum Abmelden und Löschen von Profilen.

Die beiden jungen Entwickler/Designer Robb Lewis und Ed Poole haben JustDelete.Me als Wochenendprojekt begonnen, nachdem sie stundenlang erfolglos versuchten, ihre Daten bei einem Betreiber zu löschen. Sie wurden danach von Millionen Seitenaufrufen förmlich überrollt. Der Bedarf an Aufklärung ist groß, wie man sieht. Die beiden planen für die nächste Zukunft noch viele weitere Seiten zu bewerten und überlegen sich jetzt schon mal, wie sie das Hosting und ihre Analysen finanzieren werden. (MM)

(1) von Goethe, JW (1797) Zauberlehrling

→ pinksurfer@applichem.com

Weltweit die richtige Temperatur

LAUDA

LAUDA ECO Happy Hour:

Externes Temperieren jetzt inklusive!



www.eco-happyhour.de

Ökonomisches Temperieren von -50 bis 200 °C
jetzt auch bei externen Anwendungen – dank starkem
Zubehörpaket zum attraktiven Aktionspreis:

- + Pumpenanschluss für externe Anwendungen
- + Modul Pt 100 und LiBus
- + externer Temperaturfühler Pt 100
- + Baddeckel für mehr Sicherheit und Effizienz



Die LAUDA ECO Happy Hour:
Bis zu 15 Prozent auf die unverbindliche LAUDA
Preiseempfehlung der Aktionsbestandteile
sparen! Aktionsende 20.12.2013