

Emulgatoren stabilisieren Lebensmittel unterschiedlich schnell



Olaf Behrend



Thomas Danner



Helmar Schubert



Armin Hofmann

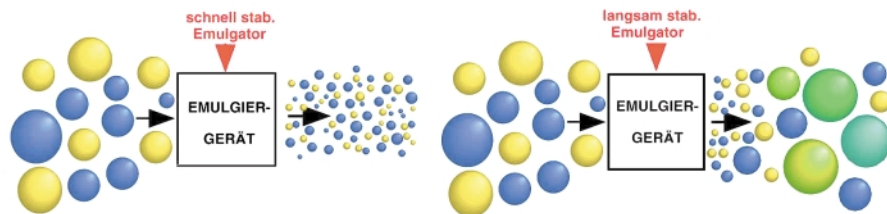


Abb. 1: Einfluss der Adsorptionsgeschwindigkeit von Emulgatoren auf Qualität der Emulsionen

Emulsionen allgegenwärtig

Wichtige Nährstoffe wie Fette und Öle sind in Wasser unlöslich (hydrophob). Liegen diese als kleine Tröpfchen in einer wässrigen Phase vor, so sind sie gut verdaulich und für den Menschen verfügbar. Das Grundnahrungsmittel Milch ist hierfür das Paradebeispiel. In Form mikroskopischer Tröpfchen sind hier alle hydrophoben sowie in der umgebenden wässrigen Phase alle wasserlöslichen (hydrophilen) Ingredienzen in einer scheinbar homogenen und begrenzt stabilen Flüssigkeit vereinigt. Viele flüssige und einige feste Nahrungsmittel sind Emulsionen: Im Falle von Milch, Rahm, Majonäse handelt es sich um Öl-in-Wasser (O/W)-Emulsionen, bei der Wasser die äußere Phase bildet. Liegen Wassertropfen in einer äußeren Phase aus Öl oder Fett vor, spricht man von Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionen; Beispiele hierfür sind Butter und Margarine.

Dass Emulsionen über einen längeren Zeitraum stabil sind und die Tropfen nicht zusammenfließen (koaleszieren), bis die Phasen wieder getrennt vorliegen, dafür sorgen Emulgatoren, amphiphile Moleküle, die sich bevorzugt an der Grenzfläche Öl/Wasser anlagern. Durch verschiedene, komplizierte Vorgänge sind die Emulgatoren in unterschiedlicher Weise geeignet, eine Tropfenkoaleszenz zu verringern oder sogar völlig zu vermeiden und damit eine Emulsion zu stabilisieren (Abb.1).

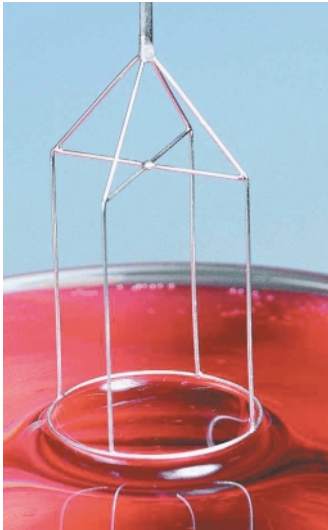
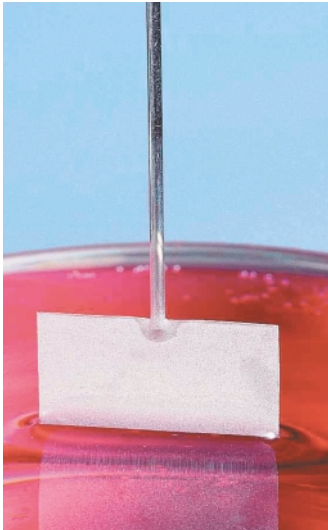


Man unterscheidet zwischen der Kurzzeit- und

Langzeitstabilität einer Emulsion. Die Kurzzeitstabilität bezieht sich auf eine Zeitspanne von einigen Sekunden nach der Tropfenbildung. Unmittelbar nach dem Tropfenaufbruch ist die neugeschaffene Grenzfläche nicht vollständig mit Emulgatormolekülen belegt, so dass Tropfen leichter koaleszieren können. Untersuchungen am Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik [1] der Universität Karlsruhe (TH) haben gezeigt, dass die Kurzzeitstabilität im allgemeinen mit der dynamischen Grenzflächenspannung zwischen der öligen und wässrigen Phase korreliert. Die dynamische Grenzflächenspannung gibt die Absenkung der Grenzflächenspannung als Funktion des Grenzflächenalters an. Je schneller die Grenzflächenspannung verringert wird, desto besser stabilisiert ein Emulgator die neu geschaffenen Grenzflächen. Schnell stabilisierende Emulgatoren können daher die Tropfenkoaleszenz wäh-



Abb.2: Modernes Ring/ Plattentensimeter mit PC-Steuerung

Tab. 1: Wichtige Meßmethoden zur Ober- bzw. Grenzflächenspannung

Ring	Platte	Tropfen-Volumen	maximaler Blasendruck
			
$F_{\max} = 2\pi \sigma d f_{\text{HJ}}$ (1)	$F = 2 \sigma (l + b)$ (2)	$V = 2\pi f_{\text{HB}} d \sigma / (\Delta\rho g)$ (3)	$\Delta P_{\max} = 4 \sigma / d$ (4)
<p>F: Zugkraft der Lamelle σ: Grenzflächenspannung d: Durchmesser (Ring bzw. Kapillare) l, b: Länge bzw. Dicke der Platte</p>		<p>f_{HJ}: Korrekturfaktoren nach Harkins-Jordan und Harkins-Brown ΔP_{\max}: Maximaler Blaseninnendruck $\Delta\rho$: Dichtedifferenz Flüssig/Luft bzw. Flüssig/Flüssig</p>	

rend oder unmittelbar nach der Tropfenentstehung in der Maschine vermeiden oder zumindest verhindern. Für eine quantitative Untersuchung der Tropfenkoaleszenz kann die im Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik entwickelte Färbemethode verwendet werden. Hierbei werden mit einer Marker-Methode die stabilisierenden Eigenschaften von Emulgatoren direkt im Emulgierprozess sichtbar gemacht [2].

Dynamische Grenzflächenspannung und deren Messung

Die bekanntesten Messmethoden für die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und Gasphase (Oberflächenspannung) oder zwischen unlöslichen flüssigen Phasen Wasser / Öl messen die Kräfte, die Flüssigkeitslamellen auf einen standardisierten Ring oder eine Platte ausüben. Hieraus kann bei bekannter benetzter Länge bei optimaler Benetzung die Oberflächenspannung berechnet werden (Tab.1). Ring/Platte-Tensiometer gibt es in verschiedenen Ausbaustufen bis hin zu vollautomatischen, PC-gesteuerten Systemen (Abb.2).

Bei der Plattenmethode nach Wilhelmly wird ein dünnes, an einer Kraftmessdose hängendes Platinplättchen mit der Grenzfläche in Kontakt gebracht. Das Plättchen verbleibt in dieser Position und der

zeitliche Verlauf der Lamellenzugkraft wird dann bis zum Gleichgewichtswert mitverfolgt.

Bei der Ringmethode wird ein dünner Platin/Iridium-Ring in die Probe eingetaucht, dann aber langsam herausgezogen, wobei sich eine Lamelle bildet, die erst nach Durchlaufen einer Maximalkraft abreißt. Aus dieser Messgröße wird die Grenzflächenspannung berechnet.

Bei beiden Methoden tastet der Messkörper immer dieselbe Grenzfläche ab. Reichern sich Tenside an, so wird die Energie der Grenzfläche herabgesetzt, die Grenzflächenspannung sinkt, abhän-

gig von der Diffusionsgeschwindigkeit und Konzentration der Tenside. Da bei herkömmlicher Probenvorbereitung die unabhängig ablaufende Anreicherung meist schon vor der eigentlichen Messung beendet ist, kann man schnell adsorbierende Emulgatoren so nicht untersuchen.

Blasenmethode

Für die Messung der Adsorptionskinetik ist die Maximale Blasendruck-Methode ausgelegt. Bei ihr werden mittels einer Kapillare Blasen in der vermessenden Flüssigkeit erzeugt und deren Innendruck mittels hochempfindlicher Drucksensoren gemessen [3]. Die Druckdifferenz zur Umgebung ist reziprok zur Krümmung und proportional zur Spannung der Oberfläche (Tab.1). Während der Entstehung einer Blase an der Kapillarenspitze wird daher der größte Druck beim kleinsten Blasenradius gemessen. Er entsteht dann, wenn die Blase eine Halbkugel auf der Kapillare bildet und somit deren Radius hat. Da dieser Radius bekannt ist, kann man aus dem Maximaldruck die Oberflächenspannung berechnen. Bei genügend schneller Blasenbildung können, z.B. mit dem MPT 2 von LAUDA, Adsorptionsvorgänge an nur Millisekunden alten Oberflächen erfasst werden. Da die Methode nur auf flüssige Oberflächen beschränkt ist, kann die Adsorption



Abb.3: Vollautomatisches Tropfenvolumentensiometer

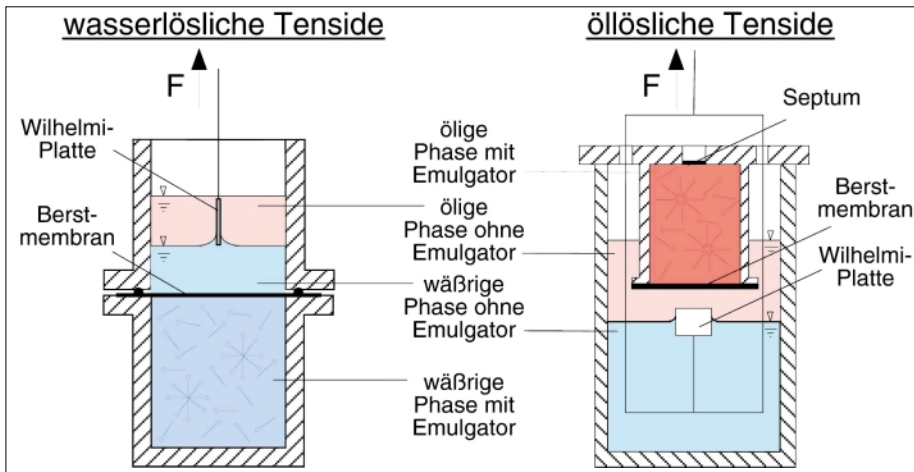


Abb. 4: Schematischer Aufbau der Messzelle mit Berstmembran

von Emulgatoren an die Grenzfläche Wasser/Öl nicht direkt gemessen werden, wohl aber deren Adsorption an die Oberfläche.

Tropfenvolumenmethode

Bei der Tropfenvolumenmethode (Abb. 2) [4] drückt man die Probe aus einer vertikal ausgerichteten Spritzenkapillare in Tropfenform aus und misst dabei über den entsprechenden Vorschub des Spritzenstempels das Volumen jedes von einer Lichtschranke detektierten Tropfens. Da die Netzkraft den Tropfen nur solange festhalten kann, bis diese durch das Gewicht des Tropfens kompensiert wird, lässt sich aus dem Tropfenvolumen die Oberflächenspannung bestimmen, sofern Dichte und Kapillardurchmesser bekannt sind. (Tab.1). Sehr einfach lässt

sich mit dieser Methode auch die Phasengrenze Öl/Wasser untersuchen, indem man die Wassertropfen in der Ölphase auspresst.

Ähnlich wie bei der Blasenmethode kann man hier das Grenzflächenalter über die Tropfenbildungsgeschwindigkeit beeinflussen. Zu kurzen Zeiten hin ist man auf mehrere Sekunden Grenzflächenalter begrenzt. Die sehr gute Reproduzierbarkeit und die einfache Bedienung prädestinieren diese Methode zur Untersuchung der Emulgatoradsorption. Allerdings sättigen sich besonders kurzketzige Emulgatoren unterhalb einer Sekunde und können daher so nicht erfasst werden.

Berstmembran-Methode

Um den Bereich unter einer Sekunde zu erfassen, wurde vom Institut für Lebens-

mittelverfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) die Berstmembran-Methode entwickelt [5], die in Verbindung mit einem Platte-Tensiometer arbeitet. Im Falle der Untersuchung wasserlöslicher Tenside trennt eine Gummimembran die wässrige Emulgatorlösung vom Zweiphasensystem Öl/Wasser. Die Messsonde (Wilhelmy-Platte) befindet sich dabei an der Grenzfläche des Öls und reinen Wassers auf der Membran, darunter luftfrei die Emulgatorlösung (Abb. 4). Zunächst wird die emulgatorfreie Grenzfläche gemessen, dann wird die Membran durch Aufstechen mit einer Nadel zum Platzen gebracht, so dass die Emulgatoren durch ein schnelles Vermischen der tensidfreien und tensidhaltigen wässrigen Phase in die Nähe der Phasengrenzfläche gelangen. In diesem Moment setzt die Adsorption an der Grenzfläche ein. Die Grenzflächenspannung nimmt ab. Die Messträgheit der Kraftmessdose bestimmt, welche zeitlichen Änderungen noch erfasst werden können. Aufgrund der langsamen Reaktionszeiten sind herkömmliche Laborwaagen oder Tensiometer mit integrierten Laborwaagen ungeeignet, während die beim genannten Tensiometer (TE 2 der Fa. LAUDA) eingesetzte Messdose (Hottinger-Baldwin) Messzeiten unter 0.1 s erlaubt. Das am genannten Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik verwendete System gestattet Messzeiten bis in den Bereich von Millisekunden. Allerdings liefert die Berstmembran-Methode keine Absolutwerte, sondern muss kalibriert werden, vorzugsweise mit der Tropfenvolumenmethode.

Anwendung auf typische Lebensmittel-Emulgatoren

Wie deutlich sich die dynamischen Grenzflächenspannungen von Emulgatoren unterscheiden, ergibt der Vergleich von typischen wasserlöslichen Emulgatoren, gemessen mit der Berstmembran-Methode (Abb. 5). Hierbei handelt es sich um den nicht für Lebensmittel zugelassenen Emulgator LEO-10 (Dodecyl alkohol 10 glykol-äther), ein Molke-Protein-Konzentrat (Lacprodan 60) und um Eigelb. Demineralisiertes Wasser und kommerzielles Pflanzenöl bilden die beiden Phasen, an deren Grenze die Adsorption abläuft. Der sehr unterschiedlich ausgeprägte Abfall der Grenzflächenspannung zeigt, dass das kurzketzige, nichtionische Tensid LEO10 um Größenordnungen schneller an der Grenzfläche adsorbiert wird als die großen, komplexen Proteinmoleküle.

Während die Berstmembran-Methode einer relativ aufwendigen Vorbereitung bedarf und Benetzungsprobleme der Wil-

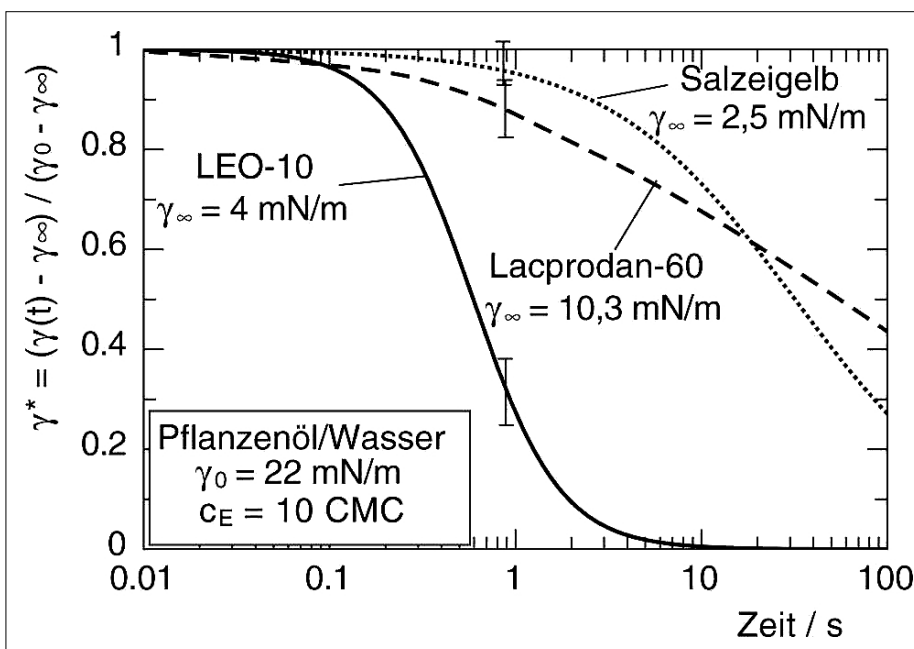


Abb. 5: Vergleich der Adsorptionskinetik ausgewählter Emulgatoren gemessen mit der Berstmembranmethode

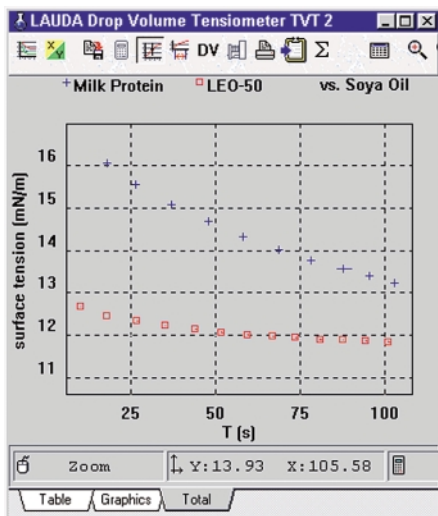


Abb. 6: Vergleich der Adsorptionskinetik ausgewählter Emulgatoren, gemessen mit der Tropfenvolumenmethode

helmy-Platte an Grenzflächen zu berücksichtigen sind, ist die Tropfenvolumenmethode einfach und komfortabel durchzuführen. Allerdings wird der für die Kurzzeitstabilität meist interessante Bereich $t < 1$ s nicht erfasst, so dass diese Methode nur für langsam stabilisierende Emulgatoren wie einige Proteine oder zum Kalibrieren der schnellen Berstmembran-Methode eingesetzt werden kann.

Abb. 6 zeigt die dynamische Grenzflächenspannung eines natürlichen Emulgators, eines Molkeproteins, im Vergleich zu einem technischen Emulgator (Laurylthylendioxyd-50; LEO-50) gemessen mit dem Tropfenvolumentensiometer (LAUDA TVT 2). Man erkennt, dass LEO-50 der schneller adsorbierende Emulgator ist, da die Sättigungsbelegungsichte innerhalb weniger Sekunden erreicht ist, während der natürliche Emulgator auch bei einem Grenzflächenalter von 125 s noch längst nicht im Gleichgewicht ist. Die Extrapolation auf den Sättigungswert liefert hier indes einen Wert (9.4 mN/m), der unter dem des LEO-50 (11.3 mN/m) liegt. Folglich ist LEO-50 zwar der deutlich „schnellere“ Emulgator, aber die Grenzflächenspannung im Gleichgewicht ist etwas größer als die des Molkeproteins.

Zusammenfassung

Eine hinreichende Kurzzeitstabilität von Emulsionen, erreichbar mittels schnell stabilisierender Emulgatoren, ist für die Herstellung feindisperser Emulsionen erforderlich. Um erste Informationen über die stabilisierenden Eigenschaften von Emulgatoren zu erlangen, kann die dynamische Grenzflächenspannung herangezogen werden, die mit folgenden Geräten gemessen werden kann:

- a) Ring/Platte-Tensiometer mit einer Vorrichtung zur definierten Aktivierung der Adsorption mittels einer platzenden Membran sind für langsam und schnell stabilisierende Emulgatoren geeignet. Da kein Absolutwert angezeigt wird, ist eine Kalibrierung zweckmäßig
- b) Tensiometer nach der Tropfenvolumenmethode sind bei langkettigen Emulgatoren z.B. Proteinen geeignet und lassen sich zum Kalibrieren der unter a) genannten Methode einsetzen.

Literatur

- [1] Stang, M.: Zerkleinern und Stabilisieren von Tropfen beim mechanischen Emulgieren. Dissertation Universität Karlsruhe (TH); 1998.
- [2] Danner, T., Heubel, C., Pohlke, R., Schubert, H., Stang, M.: Messung der stabilisierenden Eigenschaften von Emulgatoren in Emulsionen, Lebensmittel-Verfahrens- und Verpackungstechnik, 2000, (45), p. 29.
- [3] Miller R., Fainerman V.B., Schano K.-H., Hofmann A., Heyer W. : Tens. Surf. Det. 34,5 (1997) 357-363
- [4] Miller R., Hofmann A., Schano K.-H., Halbig A. und Hartmann R. : SÖFW Journal, 118,7 (1992), 435-441
- [5] Anbarci, A.; Armbruster, H.: Bestimmung der Grenzflächenbesetzungskinetik. Tens. Surf. Det. 24 (1987), Nr. 2, S. 111-115.

Die Autoren

Dipl.-Ing. Olaf Behrend

1991–1996 Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe. Seit 1997 Promotion am Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik der Universität Karlsruhe.

Dipl.-Ing. Thomas Danner

1992–1998 Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe. Arbeitsgebiet: Stabilisieren von Emulsionen. Koaleszenzuntersuchungen in Emulsionen.

Prof. Dr.-Ing. habil. Helmar Schubert

Studium Maschinenbau an der TU Berlin und Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe. Von 1967-1977 wiss. Mitarbeiter und Oberingenieur am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe, Promotion und Habilitation.

1977-1991 Leiter des Instituts für Verfahrenstechnik der Bundesforschungsanstalt für Ernährung (BFE). Von 1984-1994 und ab 1997 Mitglied des Vorstands der GVC (VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen), seit 1995 auch des Forschungskreises der Ernährungsindustrie.

Dr. rer. nat. Armin Hofmann

Diplomphysiker, 1974 – 1981 Studium an der Universität Karlsruhe. Bis 1989 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart, 1985 Promotion. Seit 1989 Produktmanager für Tensiometer und Viskosimeter bei der LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO KG.