

Stabilisierung von Emulsionen durch proteinbasierte Partikel

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL) Abt. Technologie, Freising Prof. Dr. Ulrich Kulozik/M.Sc. Franziska Kurz
Industriegruppe(n):	Bundesverband der Deutschen Eiprodukten-Industrie e.V. (BVEP), Bonn Verband der Hersteller kulinarischer Lebensmittel e.V. (Kulinaria Deutschland), Bonn
	Projektkoordinator: Klaus Mielke OVOBEST Eiprodukte GmbH, Neuenkirchen-Vörden
Laufzeit:	2016 - 2019
Zuwendungssumme:	€ 249.330,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Emulsionen und Schäume sind thermodynamisch instabile Systeme mit großer Bedeutung in der Lebensmittelindustrie sowie in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie. In der Regel erfolgt die Stabilisierung der Öl/Wasser-Grenzfläche (Emulsion) sowie der Luft/Wasser-Grenzfläche (Schaum) durch grenzflächenaktive Substanzen, wie z.B. niedermolekulare Emulgatoren oder Proteine. Allerdings ist die reine Grenzflächenstabilisierung durch diese selten ausreichend, um eine langfristige Aufrechterhaltung gewünschter Produkteigenschaften (z.B. Maskierung/Freisetzung von Aromen, Transport/Freisetzung von Wirkstoffen etc.) zu gewährleisten. Alternativ zu von Natur aus grenzflächenaktiven Substanzen besteht die Möglichkeit, Emulsionen und Schäume auch durch feste Partikel zu stabilisieren; hierbei entstehen sog. „Pickering“-Emulsionen und -Schäume. Der Fokus bei der Erzeugung von „Pickering“-Systemen lag bisher vor allem auf der Verwendung synthetischer Partikel (z.B. Silikate), die in ihrem Grenzflächenverhalten relativ leicht zu steuern sind. Allerdings ist deren Einsatzmöglichkeit gerade im Lebensmittelbereich stark eingeschränkt. Ansatz und Ziel des Forschungsvorhabens war es, neuartige

biogene Partikel („Clean Label“) als Alternative zu anorganischen Partikeln zu gewinnen bzw. aus Monomeren zu erzeugen und zur Emulsions- und Schaumstabilisierung zu verwenden.

Hypothese ist, dass aus natürlichen Lebensmittelsystemen mit darin enthaltenen partikulären Komponenten (z.B. Eigelbpartikel) neue, geeignete Partikel biogenen Ursprungs fraktioniert werden können. Daneben können kleine Proteinmonomere, wie das Molkenprotein β -Lactoglobulin (β -Lg), so partikuliert werden, dass biogene Partikel unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften entstehen. Im Speziellen wird postuliert, dass biogene Partikel mit ihren chemisch-physikalisch reaktiven Oberflächen Emulsionen und Schäume besser stabilisieren können als die derzeit verwendeten grenzflächenstabilisierenden Substanzen, die zum Erreichen einer langfristigen Stabilisierung i.d.R. zusätzlich auf Hydrokolloide angewiesen sind.

Ziel war, neue Wege zur Stabilisierung von Emulsionen und Schäumen mittels proteinbasierter Partikel aufzuzeigen und die erforderliche prozesstechnische Plattform (Toolbox) dafür zu entwickeln.

Forschungsergebnis:

Zur Untersuchung der Stabilität von Emulsionen und Schäumen durch protein-basierte Partikel werden Partikel mit unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften benötigt. Hierfür wurden einerseits Partikel aus Molkenprotein (β -Lactoglobulin)-Monomeren thermisch induziert und andererseits Granula- und Plasmafraktionen aus Eigelb mittels Zentrifugation isoliert.

Ziel der Herstellung der β -Lactoglobulin (β -Lg) Partikel war es, sowohl (1) Partikel unterschiedlicher Größe und vergleichbarer Charakteristika (Oberflächenladung, Deformierbarkeit, Nativität/Denaturierungsgrad) als auch (2) Partikel vergleichbarer Größe und unterschiedlicher Charakteristika herzustellen, um Schlüsselfaktoren in Hinblick auf die Grenzflächenstabilisierung zu identifizieren. Hierfür wurde hochreines natives β -Lg bei variablen Milieubedingungen (pH-Wert und Ionenstärke) thermisch (ϑ : 80 °C/90 min, c: β -Lg: 1 %) partikuliert. Um eine Beeinflussung der Charakterisierung und der Grenzflächenstabilisierung der hergestellten Partikel durch Reste von nativem Protein sowie durch NaCl zu verhindern, wurden die Partikel im Anschluss an die Erhitzung mittels isoelektrischer Fällung bzw. Membrantrennfahren aufgereinigt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Erhöhung des Erhitzungs-pH-Werts von 5,8 auf 6,8 bzw. 8,5 mit einer abnehmenden Aggregationsneigung, einer sinkenden Partikelgröße sowie einem sinkenden Molekulargewicht einhergeht, bei gleichzeitiger Erniedrigung der Oberflächenladung und einer verstärkten Stabilisierung der Partikelstruktur durch kovalente Bindungen. Eine Erhöhung der NaCl-Konzentration auf 60 mM resultiert in einer Zunahme der Partikelgröße sowie einer verringerten Stabilisierung durch kovalente Bindungen.

Der Einsatz der β -Lg Partikel zur Stabilisierung von Emulsionen und Schäumen zeigte, dass partikuliertes β -Lg sowohl Luft/Wasser als auch Öl/Wasser-Grenzflächen effektiv stabilisieren kann. Die Adsorptionskinetik wird dabei vor allem von der Oberflächenladung und weniger von der Partikelgröße bestimmt. Allerdings weisen die β -Lg Partikel ein unterschiedliches Verhalten in Hinblick auf die Schaum- und Emulsionsstabilität auf. Hierbei konnte festgestellt

werden, dass eine Zunahme der Partikelgröße für Emulsionen mit einer Absenkung der Stabilität korreliert, wohingegen Schäume gegenteiliges Verhalten aufweisen. Mischungen aus sehr großen Partikeln (140 nm) und nativen Protein-Monomeren hingegen erweisen sich als positiv in Hinblick auf die Emulsions- und die Schaumstabilität.

Im Gegensatz hierzu zeigen Eigelb-stabilisierte Schäume keine Abhängigkeit von der Partikelgröße der Eigelbfraktionen (Granula und Plasma). Die Verwendung des Gesamteigelbs resultierte hierbei in der höchsten Schaumstabilität. Die Stabilität der eigelbstabilisierten Schäume ist jedoch deutlich reduziert im Vergleich zu den mit β -Lg Partikeln stabilisierten Schäumen.

Auf Basis der im Rahmen des Vorhabens entwickelten Partikel-Toolbox können strukturelle Eigenschaften genutzt werden, um sowohl Emulgier- als auch Schäumungseigenschaften zu steuern und die Emulsions- und Schaumstabilität durch lebensmitteltaugliche, deklarationsfreie Partikel zu erhöhen.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Die im Rahmen des Vorhabens angestrebte prozesstechnische Plattform (Toolbox) wird sowohl Herstellern von Endprodukten als auch Herstellern von Zusatzstoffen auf Proteinbasis neue Wege zur Emulsionsstabilisierung aufzeigen. Die betroffenen Industriebranchen (Pharma-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie) sind überwiegend mittelständisch geprägte Wirtschaftszweige. In der pharmazeutischen sowie in der kosmetischen Industrie waren im Jahr 2016 in über 91,8 % bzw. in 2018 über 92,7 % der Unternehmen weniger als 500 Mitarbeiter beschäftigt. In der Lebensmittelindustrie beschäftigten sogar 97,5 % der Betriebe weniger als 500 Mitarbeiter, 56 % weniger als 50. Die Pharmaindustrie war mit einem Umsatz von mehr als 42,5 Mrd. € im Jahr 2017 europaweit führend. Insgesamt waren 2016 mehr als 130.000 Mitarbeiter in dieser Branche beschäftigt. Im Jahr 2018 waren im Lebensmittelsektor 5.566 Betriebe mit einem Jahresumsatz von 157 Mrd. € angesiedelt. Der Umsatz der kosmetischen Industrie mit Körperpflegemitteln belief sich im Jahr 2018 auf 6,33 Mrd. €.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2019.
2. Kurz, F., Reitberger, V., Hengst, C., Bilke-Krause, C., Kulozik, U. & Dombrowski, J.: Correlation between Physico-Chemical Characteristics of Particulated β -Lactoglobulin and Its Behavior at Air/Water and Oil/Water Interfaces. *Foods* 10 (6), 1426. <https://doi.org/10.3390/foods10061426> (2021).
3. Kurz, F., Hengst, C. & Kulozik, U.: RP-HPLC method for simultaneous quantification of free and total thiol groups in native and heat aggregated whey proteins. *MethodsX* 7, 101112. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.101112> (2020).
4. Hartinger, M., Napiwotzki, J., Schmid, E.-M., Kurz, F. & Kulozik, U.: Semi-quantitative, spatially resolved analysis of protein deposit layers on membrane surfaces. *MethodsX* 7, 100780. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.100780> (2020).
5. Hartinger, M., Napiwotzki, J., Schmid, E.-M., Hoffmann, D., Kurz, F. & Kulozik, U.: Influence of Spacer Design and Module Geometry on the Filtration Performance during Skim Milk Microfiltration with Flat Sheet and Spiral-Wound Membranes. *Membr.* 10 (4). <https://doi.org/10.3390/membranes10040057> (2020).
6. Kurz, F. & Hengst, C.: Bestimmung von freien Thiolgruppen mittels einer neuen RP-HPLC-Methode, *Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-20-6, 51-52 (2020).
7. Kurz, F.: Herstellung, Charakterisierung und Emulgiereigenschaften proteinbasierter Partikel. *Jahresber. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-10-7, 67-69 (2018).

8. Kurz, F.: Stabilisierung von Emulsionen durch proteinbasierte Partikel. *Jahresber. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-00-8, 69-71 (2017).
9. Kurz, F.: Stabilisierung von Emulsionen durch proteinbasierte Partikel. *Jahresber. Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-939182-93-1, 56-57 (2016).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität München
Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittel-forschung (ZIEL), Abt. Technologie
Weihenstephaner Berg 1, 85354 Freising
Tel.: +49 8161 71-3535
Fax: +49 8161 71-4384
E-Mail: ulrich.kulozik@tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn
Tel.: +49 228 3079699-0
Fax: +49 228 3079699-9
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.