

Einfluss der Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen von Pektinen und ausgewählten Produktinhaltsstoffen auf die Stabilisierung von Öltröpfen in Lebensmittelemulsionen

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik Prof. Dr. Heike Karbstein/Dr. Ulrike S. van der Schaaf
Industriegruppe(n):	Fachverband Pektin e.V., Neuenbürg Projektkoordinator: Prof. Dr. Hans-Ulrich Endreß Herbstreith & Fox KG, Neuenbürg
Laufzeit:	2015 – 2017
Zuwendungssumme:	€ 248.820,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Emulsionen sind thermodynamisch instabile Systeme. Sie benötigen grundsätzlich Hilfsmittel, wie grenzflächenaktive Emulgatoren oder verdickend wirkende Stabilisatoren, zur Stabilisierung ihrer Struktur. Seitens der Verbraucher besteht dabei der zunehmende Wunsch nach natürlichen Lebensmittelinhaltsstoffen, also auch nach natürlichen Stabilisierungshilfsmitteln, wie Hydrokolloiden aus pflanzlichen Quellen. Das in der Getränkeindustrie häufig verwendete *Gummi arabicum* (GA) stellt Hersteller von Limonaden etc. oft vor Probleme, da es Qualitätsschwankungen unterliegt, hygienisch oft problematisch ist und häufig aus politisch wenig stabilen Regionen der Welt importiert werden muss, was eine stabile Versorgung erschwert. Pektine, ebenfalls pflanzliche Hydrokolloide, werden bereits in Feinkostemulsionen als Stabilisatoren und in Getränkeemulsionen teilweise auch als emulsionsstabilisierende Inhaltsstoffe eingesetzt. Ihre emulsionsstabilisierenden Eigenschaften sind bekannt, obwohl nur unzureichend verstanden ist, worauf die Wirkung beruht. So wird beispielsweise die Grenzflächenspannung nur geringfügig gesenkt. Bei der Auswahl und beim Einsatz von Pektinen zur Emulsionsstabilisierung wird daher häufig

erfahrungs-basiert vorgegangen. Insbesondere ist bisher trotz intensiver internationaler Forschungsanstrengungen weitgehend ungeklärt, wie die molekulare Struktur von Pektinen, d.h. die Art und Menge funktionaler Gruppen, mit produktspezifischen Inhaltsstoffen interagiert und die Fähigkeit der Pektine zur Emulsionsbildung und -stabilisierung beeinflusst. Über Rezepturparameter (pH-Wert, Trockenmassegehalt, Ionenstärke) können in Kombination mit der Art und Häufigkeit funktionaler Gruppen (Methyl-, Acetyl-, Amid-, Proteingruppen) z.B. die elektrostatische Abstoßung oder die hydrophobe Wechselwirkung im Pektinmolekül beeinflusst werden. Diese wiederum können sowohl die räumliche Ausdehnung des Moleküls als auch wechselwirkende Kräfte zwischen den Molekülen ändern. Dadurch können das Adsorptionsverhalten der Moleküle an der Öl-Wasser-Grenzfläche in Emulsionen und die abstoßenden Kräfte zwischen gebildeten Öltröpfen beeinflusst werden. Dies beeinflusst die Mikrostruktur und Stabilität der Emulsionen und somit auch konsumentenrelevante Eigenschaften, wie Farbe, Textur, Konsistenz, Aufnahmeverhalten und Trübung. Obwohl einzelne der o.g. Aspekte bereits betrachtet wurden, fehlen aber bislang systematische Untersuchungen, um Zusammenhänge zwischen

den Rezepturparametern, den resultierenden Strukturen und den Eigenschaften der Produkte aufzuklären.

Ziel des Forschungsvorhabens war es deshalb, anhand von ausgewählten Pektintypen und modellhaft ausgewählten Lebensmittel-emulsionen zu untersuchen, wie sich die Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen der Pektine und ausgewählten Produktinhaltsstoffen auf die Stabilisierung von Öltröpfen in Emulsionen auswirken.

Forschungsergebnis:

Um die emulgierende und emulsionsstabilisierende Wirkung von Pektin aufzuklären, wurden das Verhalten verschiedener Pektintypen in der Lösung, an der Öl-Wasser-Grenzfläche sowie in Modell-Emulsionen untersucht. Es kamen Citruspektine mit unterschiedlichem Veresterungsgrad und Molekulargewicht, sowie Zuckerrübenpektine mit unterschiedlichem Acetylierungsgrad zum Einsatz.

Bei der Charakterisierung der Pektine in Lösung konnte festgestellt werden, dass der hydrodynamische Radius der Moleküle umso kleiner war, je geringer das Zetapotential des Pektinmoleküls war. Ein niedriges Zetapotential konnte durch eine geringe Molekülladung, also durch einen niedrigen Veresterungsgrad bzw. eine geringe Anzahl an Carboxylgruppen erreicht werden, sowie durch einen niedrigen pH-Wert. Durch eine Abschirmung der Ladung bei hohen Ionenstärken konnten ebenfalls geringe hydrodynamische Radii erreicht werden. Die Adsorptionskinetik der Pektine an die Öl-Wasser-Grenzfläche war umso schneller, je kleiner der hydrodynamische Radius war. In Emulgierversuchen konnte gezeigt werden, dass eine schnellere Adsorptionskinetik vorteilhaft für die Stabilisierung der aufgebrochenen Öltröpfen ist. Mit Citruspektinen konnten die kleinsten Tropfen daher bei hohem Veresterungsgrad (84 %) sowie niedrigstem pH-Wert (pH 2) stabilisiert werden. Eine Reduktion des hydrodynamischen Radius durch eine Depolymerisierung des Moleküls von 80 kDa auf ca. 40 kDa war hier jedoch nicht förderlich, da so auch das sterische Stabilisierungsvermögen der bereits adsorbierten Pektinmoleküle reduziert wur-

de. Durch Salzzugabe, d.h. bei hoher Ionenstärke, konnte der hydrodynamische Radius der Pektine zwar ebenfalls reduziert werden, jedoch war bei diesen Bedingungen auch eine Erhöhung der Pektinkonzentration zur Emulsionsstabilisierung notwendig. Grund hierfür war eine Aggregation der Pektinmoleküle in Lösungen hoher Ionenstärke, die zur Bildung von Mikrogelpartikeln führt. Diese Mikrogelpartikel sind ebenfalls in der Lage, Emulsionen effektiv zu stabilisieren, doch sind hierfür höhere Konzentrationen nötig.

Bei Zuckerrübenpektinen konnte eine von Citruspektin deutlich unterschiedliche emulsionsstabilisierende Wirkung festgestellt werden. Kleinere Tropfen konnten mit Zuckerrübenpektin bei einer Erhöhung des Acetylierungsgrads von 23 auf 47 % sowie einer Erhöhung des pH-Werts von 2 auf 4 erzielt werden. Nur mit Zuckerrübenpektinen konnten Emulsionen mit Tropfen im Bereich $< 1 \mu\text{m}$, wie sie für die Anwendung im Getränkebereich notwendig sind, bei Dispersphasenanteilen $> 10 \%$ stabilisiert werden. Daher wurden mit Zuckerrübenpektin stabilisierte Emulsionen in Modellgetränke ausgemischt und die Stabilität dieser Getränke über einen Zeitraum von drei Monaten untersucht. Hierbei zeigte sich eine homogene Trübung über das gesamte Modellgetränk. Es kam zu keinerlei typischen Destabilisierungsphänomenen, wie Ringbildung oder die Bildung einer aufschwimmenden Ölphase. Ein Vergleich mit Emulsionen bzw. Getränken, die unter gleichen Bedingungen jedoch mit *Gummi arabicum* hergestellt wurden, zeigte eine vergleichbare Stabilität. Im Gegensatz zu *Gummi arabicum*, das in konzentrierten Emulsionen üblicherweise mit einer Konzentration von 20 % eingesetzt wird, wurden jeweils nur 1 % Zuckerrübenpektin zur Emulsionsstabilisierung benötigt. Somit wird bei der Verwendung von Zuckerrübenpektin nur ein Zwanzigstel der üblichen Stabilisatormenge benötigt. Zuckerrübenpektine stellen daher einen vielversprechenden Ersatz für *Gummi arabicum* im Getränkebereich dar.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Rohstoffauswahl, produktspezi-

fischen Parametern, Prozessführung und Produkteigenschaften sind für jede Prozess- und Produktinnovation essentiell. Gerade für Rohstoffe aus natürlichen Quellen, wie für Pektine, fehlen diese bislang. Pektine zeichnen sich durch wertvolle technofunktionelle Eigenschaften sowie ein positives Image aus, was ihren Einsatz in Clean-Label-Produkten ermöglicht. Im Gegensatz zu chemisch hergestellten Emulgatoren liefert die Anwendung von pektinbasierten Emulgierhilfsstoffen zusätzlich einen Beitrag zur Nachhaltigkeit, da Pektine aus nachwachsenden Quellen gewonnen werden.

Besonders interessant ist der Einsatz von Pektinen zur Stabilisierung von Aromaölen, z.B. in Getränken. Auf Basis der Ergebnisse könnten Hydrokolloide, wie *Gummi arabicum*, in emulsionsbasierten Produkten künftig durch Pektine ersetzt werden und deutsche KMU damit unabhängiger gegenüber Rohstoffengpässen und Schwankungen im Weltmarktpreis gemacht werden.

Eine Anwendungsmöglichkeit besteht z.B. in der Fertigung von Aromaölemulsionen. Die Aromenindustrie in Deutschland umfasst derzeit 60 Betriebe, von denen mehr als die Hälfte kleine und mittelständische Unternehmen sind mit rd. 5.000 Mitarbeitern und einem jährlichen Umsatz von ca. 340 Mio €. Aromen wiederum werden in unterschiedlichsten Lebensmittelprodukten eingesetzt, so z.B. in Erfrischungsgetränken. Der Umsatz dieser Branche (rd. 170 Unternehmen mit mehr als 26.000 Mitarbeitern) im Bereich Limonaden/Brausen betrug 2016 in Deutschland rd. 8 Mrd. €.

Durch die Kenntnis der Wechselwirkungen von Pektinen mit unterschiedlichen produktspezifischen Parametern wird je nach Produkthanforderung bereits im Vorhinein abschätzbar, welche Pektintypen in welchen Anwendungen eingesetzt werden können. Damit erübrigt sich die bisher übliche, sehr aufwändige „trial and error“-Vorgehensweise. Durch Kenntnis der Struktur-Eigenschafts-beziehungen können Pektine zudem leichter untereinander ausgetauscht werden.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2017.

2. Schmidt, U.S., Schütz, L. und Schuchmann, H.P.: Interfacial and emulsifying properties of citrus pectin: Interaction of pH, ionic strength and degree of esterification. *Food Hydrocoll.* 62, 288-298, doi: [10.1016/j.foodhyd.2016.08.016](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.016) (2017).
3. Schaaf van der, U.S.: Emulsions. In: *Ullmann's Encycl. of Indust. Chem.* 1-16, doi: 10.1002/14356007.a09_297.pub2 (2017).
4. Schmidt, U.S. und Schuchmann, H.P.: Polyelectrolyte properties of citrus pectins & their influence on oil-in-water emulsions. In: *Gums & Stabil. for the Food Ind.* 18 – *Hydrocoll. Function. Afford. and Sustain. Glob. Food Sol.* 115-122 (2016).
5. Schmidt, U.S.: Citrus pectin as a hydrocolloid emulsifier - Emulsifying and emulsion stabilizing properties. Dissertation KIT Karlsruhe. doi: 10.5445/IR/1000054229 (2016).

Weiteres Informationsmaterial:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik
Teilinstitut I: Lebensmittelverfahrenstechnik
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe
Tel.: +49 721 608-42497
Fax: +49 721 608-942497
E-Mail: heike.karbstein@kit.edu

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:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



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.