

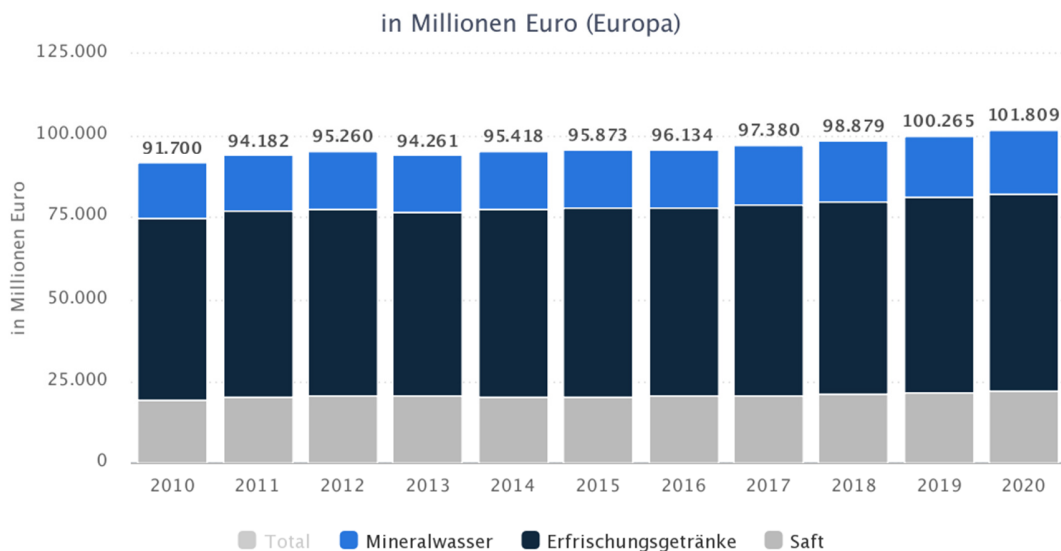
Skript zum Praktikumsversuch

Herstellung von Aromaölemulsionen und Charakterisierung eines Erfrischungsgetränks mittels Trübungsmessungen

1 Einleitung

Erfrischungsgetränke und Softdrinks wie z.B. Limonaden, sind weltweit einige der am häufigsten konsumierten Getränketypen. Sie machen in Europa einen Großteil des Umsatzes aus (vgl. Abbildung 1) und gehören zu den beliebtesten, nicht alkoholhaltigen Getränken.

Umsatz im Markt für Alkoholfreie Getränke



Quelle: Statista, Januar 2017

statista

Abbildung 1: Umsatz für alkoholfreie Getränke in den Jahren 2010 bis 2020, Quelle: Statista GmbH

Die Entscheidung, ob ein potenzieller Konsument ein Erfrischungsgetränk kaufen möchte oder nicht, wird aufgrund verschiedener Aspekte gefällt. Ausschlaggebend ist für den Konsumenten jedoch häufig der optische Eindruck der Limonade, über den die Qualität und Attraktivität des Getränks beurteilt wird. Je nach Produkt wird ein jeweils anderes Erscheinungsbild erwartet. So sind Cola-Getränke typischerweise dunkelbraun, Orangenlimonaden trüb und Zitronenlimonaden weisen häufig eine leicht gelbe Farbe bzw. eine vollständige Transparenz und Farblosigkeit auf. Für Orangenlimonaden ist insbesondere die Trübung, die gleichmäßig über das gesamte Getränk verteilt sein soll, ein entscheidendes Qualitätskriterium. Sie wird von Konsumenten häufig mit Natürlichkeit oder Ursprünglichkeit verbunden (z.B. auch bei naturtrübem Apfelsaft). Im Falle von Soft Drinks wird eine Trübung des Getränks durch fein verteilte Pflanzenöltropfen erzeugt. Diese können zur Farbgebung zusätzlich öllösliche Farbstoffe wie z.B. beta-Carotin enthalten.



Abbildung 2: Zwei Erfrischungsgetränke: Orangene, trübe Orangenlimonade und farblose, klare Zitronenlimonade. Quelle: <https://www.discounto.de/> (27.02.2017)

Ein weiteres wichtiges Qualitätskriterium bei Softdrinks ist natürlich der Geschmack. Auch dieser wird meist über Öle erzeugt, in diesem Fall jedoch über geschmackgebende Aromaöle. Z.B. wird für Zitronenlimonaden Zitronenöl in Form von Tropfen im Getränk fein verteilt, für Orangenlimonaden wird Orangenöl aus der Schale von frischen Orangen verwendet. Auch das feinverteilte Aromaöl kann eine Trübung im Getränk hervorrufen.

Limonaden besitzen häufig einen hohen Zucker-Anteil und einen niedrigen pH-Wert von ca. 1-3. Bei diesen Bedingungen ist das Mikroorganismenwachstum stark eingeschränkt, sodass die Haltbarkeit des Produkts weniger durch den mikrobiellen Verderb sondern vielmehr durch den

Verlust der charakteristischen optischen Eigenschaften limitiert ist. Limonaden sollen häufig eine Haltbarkeit von über einem halben Jahr aufweisen, sodass für diesen Zeitraum eine gleichmäßige Trübung des Getränks gewährleistet sein muss¹.

2 Definition einer Emulsion

Eine *Emulsion* besteht aus zwei oder mehr miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Die einfachste Emulsion besteht aus einem Öl (hydrophob, z.B. Aromaöl) und Wasser (hydrophil). Charakteristisch für eine Emulsion ist, dass eine Flüssigkeit in Form von Tröpfchen fein verteilt in der zweiten Flüssigkeit vorliegt. Diese fein verteilte Flüssigkeit wird disperse Phase genannt, während die Phase, in welcher die Tröpfchen verteilt sind, die kontinuierliche Phase ist (vgl. Abbildung 3).

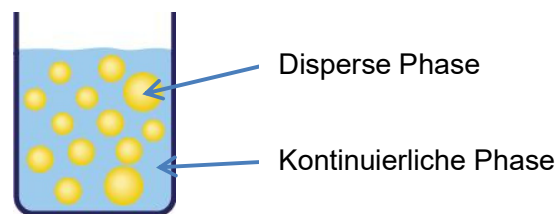


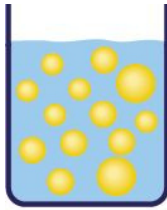
Abbildung 3: Eine Emulsion besteht aus einer dispersen und einer kontinuierlichen Phase

Die Tropfengröße der dispersen Phase kann je nach erwünschten physikochemischen Eigenschaften der Emulsion variieren. Die häufigsten Tropfengrößen in der Getränkeindustrie können in drei Gruppen unterteilt werden (vgl. Abbildung 4): Makroemulsionen mit Tropfengrößen größer als 1 µm, Mini- oder Submikroemulsionen mit Tropfen, welche kleiner als 1 µm sind und Nanoemulsionen mit Tropfengrößen unter 100 nm. Jedoch sind Nanostrukturen in Lebensmitteln rechtlich kritisch, weshalb sie auch im Getränk nicht erwünscht sind².

Makro-, Mini- und Nanoemulsionen sind thermodynamisch instabil. Das bedeutet, dass das System bestrebt ist, die freie Enthalpie durch Verringerung der Grenzfläche zu minimieren (vgl. Formel 1). Dies geschieht häufig durch Koaleszenz, d.h. durch ein Zusammenfließen der Tropfen. Dabei entstehen zunächst größere Tropfen, bis es schließlich zur vollständigen Phasenseparation kommt. Dieser Prozess kann je nach Produkt unterschiedlich lange dauern, von wenigen Minuten wie z.B. bei selbstgemachten Essig-Öl-Salatsaucen bis hin zu Jahren bei z.B. Hautcremes.

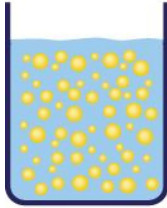
$$\Delta G \propto \sigma \cdot \Delta A \quad (1)$$

ΔG : Änderung der freien Enthalpie
 σ : Grenzflächenspannung zwischen den zwei Phasen
 ΔA : Änderung der Größe der Grenzfläche



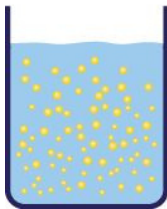
Makroemulsion:

- Tropfengröße $>1 \mu\text{m}$
- Optisch trüb



Mini- oder Submikroemulsion:

- Tropfengröße $<1 \mu\text{m}$
- Optisch trüb



Nanoemulsion:

- Tropfengröße $<100 \text{ nm}$
- Transparent oder leicht trüb

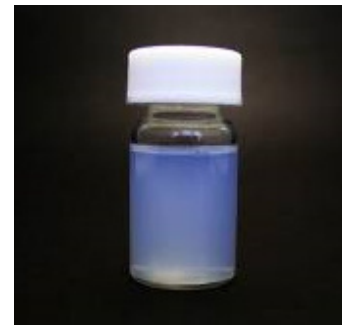


Abbildung 4: Verschiedene Emulsions-Arten und ihre Eigenschaften;
Quelle Bilder: http://www.jamstec.go.jp/e/about/press_release/20130514_2/ (02.03.2017)

3 Herstellung eines Erfrischungsgetränks

Erfrischungsgetränke werden in der Industrie in drei Schritten hergestellt, wie in Abbildung 5 zu sehen ist: Zunächst wird eine konzentrierte Emulsion (10-30 Gewichts-% Öl) hergestellt, welche das für das Erfrischungsgetränk geschmackgebende Aromaöl enthält. Industriell wird diese Emulsion mit einem Hochdruckhomogenisator hergestellt, in diesem Praktikums-Versuch wird hierzu die Zahnkranzdispergiermaschine verwendet. Die Tropfengrößen der Emulsion beeinflussen die optischen und geschmacklichen Eigenschaften des Erfrischungsgetränks. Der Schritt der Emulsions-Herstellung ist daher maßgebend für das fertige Erfrischungsgetränk, da sich die Tropfengrößen im Verlauf der weiteren Getränkeherstellung nicht mehr verändern. Im zweiten Schritt wird die konzentrierte Aromaöl-Emulsion mit einem Sirup, der die übrigen Zutaten wie Konservierungsmittel, wasserlösliche Farbstoffe, Zucker und Säureregulatoren enthält, gemischt. Im letzten Schritt wird der Sirup mit Wasser zum fertigen Erfrischungsgetränk verdünnt und je nach Wunsch mit Kohlensäure versetzt. Der Sirup ist aufgrund des hohen Zuckergehaltes dichter und höher viskos als das fertige Erfrischungsgetränk¹.

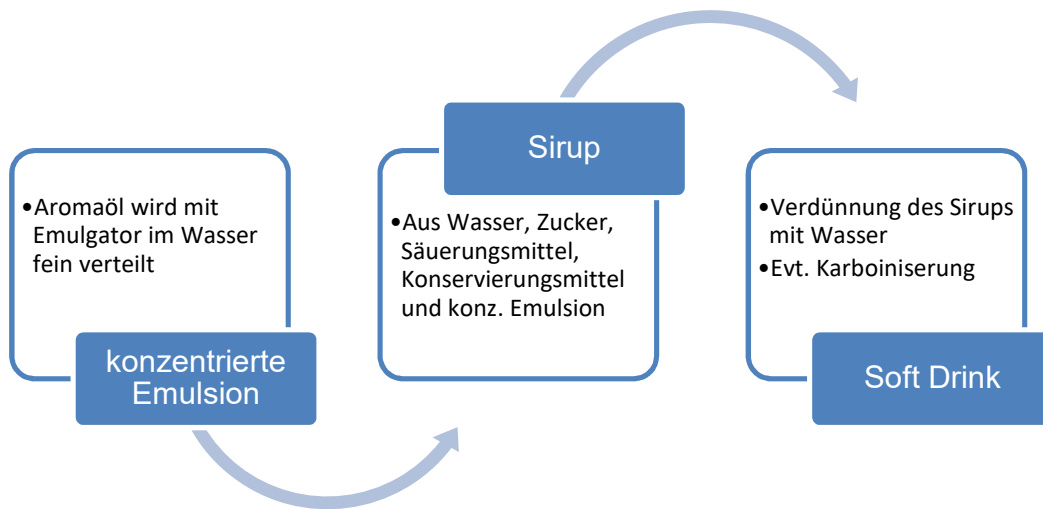


Abbildung 5: Schematische Darstellung des industriellen Herstellungsprozesses von Erfrischungsgetränken.

3.1 Emulgierprozess

Um eine Emulsion herzustellen, muss die disperse Phase fein in die kontinuierliche Phase verteilt werden, d. h. kleine Tröpfchen erzeugt werden. Der Emulgierprozess kann in drei Teilschritte unterteilt werden: Mischen, Tropfenzerkleinerung und Stabilisierung (Abbildung 6).

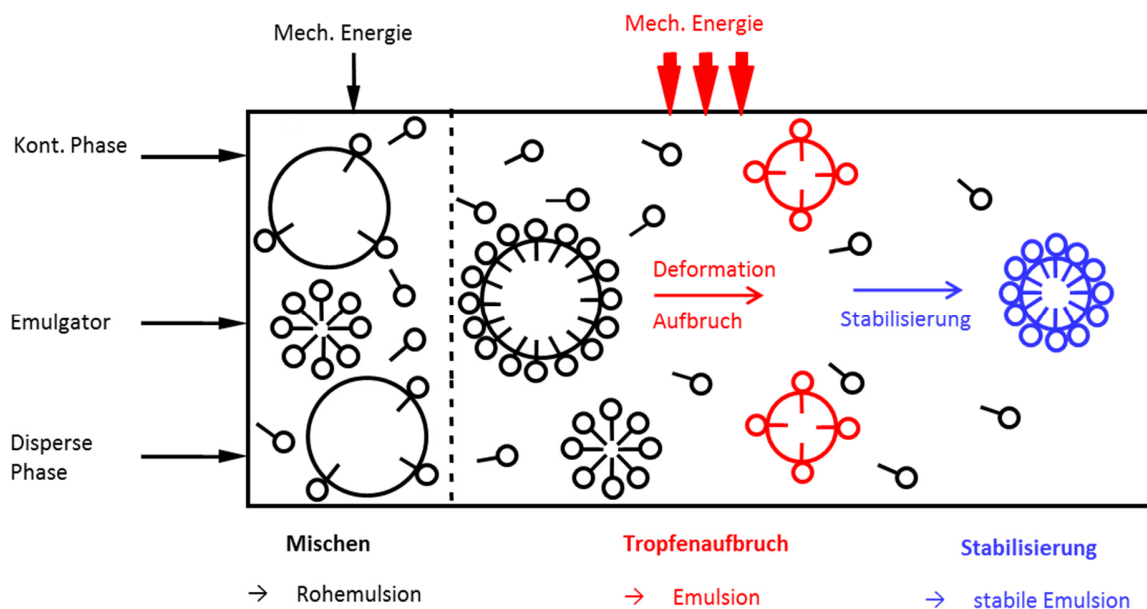


Abbildung 6: Die Herstellung einer Emulsion erfolgt in 3 Schritten: Mischen, Tropfenzerkleinerung und Stabilisierung

Bei der konventionellen Emulsionsherstellung werden die Komponenten Öl, Wasser, Emulgator und evtl. Stabilisator in einem ersten Schritt - dem Voremulgieren - gemischt. Durch das Eintragen mechanischer Energie wird eine Phase in der anderen zerteilt, und es entsteht eine grobe Rohemulsion mit großen Tropfen.

Beim anschließenden Feinemulgieren werden diese sehr großen Tropfen verformt. Wird nun eine kritische Deformation für eine ausreichend lange Zeit überschritten, werden die Tropfen aufgebrochen, das heißt zerkleinert. Je höher der Energieeintrag bei der Tropfenzerkleinerung, desto kleiner werden die Tropfen. Die eingetragene Energie steigt dabei zum Beispiel mit der Umdrehungsgeschwindigkeit, und der Zeit. Hochdruckhomogenisatoren können grundsätzlich einen sehr hohen Energieeintrag erreichen. Während dem Tropfenauflösung entsteht eine neue Phasengrenzfläche, die durch einen Emulgator im dritten Schritt erneut belegt wird. Durch die vollständige Belegung der Grenzfläche werden die Tropfen daran gehindert, wieder zusammenzufließen.

3.2 Emulgatoren

Emulgatoren zeichnen sich durch ihren amphiphilen („*beides liebenden*“) Charakter aus, d. h. sie besitzen sowohl hydrophile („*wasserliebende*“) wie auch hydrophobe („*wasserabweisende*“) Gruppen. Emulgatoren adsorbieren an der Tropfengrenzfläche mit ihren hydrophoben Gruppen, die in die Ölphase hineinragen. Die hydrophilen Gruppen sind in der Wasserphase gelöst und können durch sterische (räumliche) oder elektrostatische Abstoßung das Annähern einzelner Tropfen und somit Koaleszenz verhindern. Die in Getränken typischerweise verwendeten Emulgatoren sind Gummi arabicum (E414), Johannisbrotkernmehl (E410) und Zuckerrübenpektin (E440). Bei allen drei Arten handelt es sich um Polysaccharide (hydrophile Biopolymere), die mit fest gebundenen Proteingruppen (hydrophob) adsorbieren.

4 **Stabilität von Emulsionen**

Eine der wertgebenden Eigenschaften von kommerziellen Erfrischungsgetränken ist die Haltbarkeit, das heißt die Stabilität gegenüber physikalischen und chemischen Veränderungen. Die physikalische Stabilität einer Emulsion gibt die Beständigkeit gegen Veränderungen des dispersen Zustandes an. Eine Emulsion ist physikalisch vollkommen stabil, wenn ihre Tropfengrößenverteilung unabhängig von Zeit und Ort ist. Unter chemischen Veränderungen versteht man zum Beispiel den Abbau von funktionellen Inhaltsstoffen, welche zum Verlust der Farbe, des Geschmacks oder von Nährstoffen führen kann. Getränkeemulsionen erfahren eine Reihe an Beanspruchungen nach ihrer Herstellung, die sich sowohl auf die physikalische wie die chemische Stabilität auswirken können: Während des Transports werden mechanische Kräfte

eingetragen. Lagerung und Benutzung können die Haltbarkeit der Getränkeemulsion reduzieren. Mechanische Kräfte (z.B. Rühren, Pumpen, Vibrationen, Schütten), Temperaturveränderungen während der Herstellung (z.B. Pasteurisieren), des Transports oder der Lagerung (z.B. Kühlung) können die Emulsion destabilisieren. Eine Exposition von Licht oder Sauerstoff kann zu einem chemischen Abbau von Inhaltsstoffen führen. Für die optischen Eigenschaften des Erfrischungsgetränks ist meist eine hohe physikalische Stabilität wichtig.

Eine Art der physikalischen Instabilität ist das Sedimentieren oder Aufrahmen (siehe Abbildung 7). In der Regel besitzen die kontinuierliche und die disperse Phase einer Emulsion unterschiedliche Dichten. Im Erdschwere- bzw. Zentrifugalfeld kommt es daher zu einem Sedimentieren bzw. Aufrahmen (= Sedimentieren entgegen der Erdbeschleunigung) der Tropfen. Hierbei bleibt die Tropfengrößenverteilung der dispersen Phase konstant. Der Vorgang ist reversibel und der ursprüngliche Verteilungszustand lässt sich beispielsweise durch Schütteln oder leichtes Rühren wiederherstellen. Die Sedimentations- bzw. Aufrahmgeschwindigkeit v_{St} kann nach Stokes wie folgt berechnet werden:

$$v_{St} = \frac{(\rho_k - \rho_d) \cdot g \cdot x^2}{18 \cdot \eta_k} \quad (2)$$

ρ_k / ρ_d : Dichte der kontinuierlichen/dispersen Phase
 g : Erdbeschleunigung
 x : Tropfengröße
 η_k : Viskosität der kontinuierlichen Phase

Dieser Zusammenhang gilt genau genommen nur für Einzeltropfen in einer newtonschen Flüssigkeit oder bis zu einem Volumenanteil bis ca. 0.5 vol.-%. Um eine erste Näherung der Sedimentation zu erhalten, können auch Systeme mit Volumenanteilen bis zu 2 vol.-% betrachtet werden³.

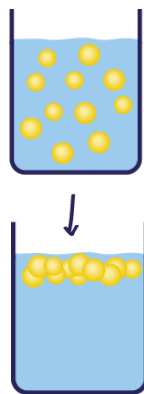


Abbildung 7: Aufrahmen in Emulsionen

5 Einführung in die Tropfengrößenanalyse

Während der Herstellung von Emulsionen werden bestimmte Tropfengrößen des Öls erzeugt, welche wiederum die Stabilität der Emulsion beeinflussen. Die Tropfengröße kann daher als Qualitätskriterium herangezogen werden.

Betrachtet man eine Emulsion unter dem Mikroskop, erkennt man, dass nicht alle Tropfen den gleichen Durchmesser aufweisen, sondern dieser sich von Tropfen zu Tropfen unterscheidet. Tropfendurchmesser sind also i.d.R. eine verteilte Größe. Dies lässt sich in Form einer Tropfengrößenverteilung darstellen. Oft ist die Breite einer Verteilung von Bedeutung. Ist eine Tropfengrößenverteilung eng, bedeutet das, dass die Tropfen alle in einem ähnlichen Größenbereich liegen. Bei einer breiten Tropfengrößenverteilung kommen große Abweichungen vom Mittelwert vor.

Um die Tropfendurchmesser einer Emulsion in Form einer Verteilung darstellen zu können, werden die Tropfengrößen in Größenklassen zusammengefasst. Es wird anschließend ermittelt, welcher Anteil an Tropfen sich in jeder dieser Klassen befindet. Der Anteil kann sich dabei auf beispielsweise auch auf das Volumen beziehen. Abbildung 8 zeigt ein Beispiel für eine Summenverteilung. Das dargestellte Tropfenkollektiv enthält Tropfen im Größenbereich zwischen x_{\min} und x_{\max} . Alle Tropfen sind in verschiedene Größenklassen der Breite Δx eingeteilt. Bei der volumenbezogene Summenverteilung Q_3 werden die Mengenanteile aufsummiert. Das heißt, $Q_3(x_1)$ beschreibt den Volumenanteil (bezogen auf das gesamte Volumen an disperger Phase) der Tropfen, deren Durchmesser $x \leq x_1$ ist.

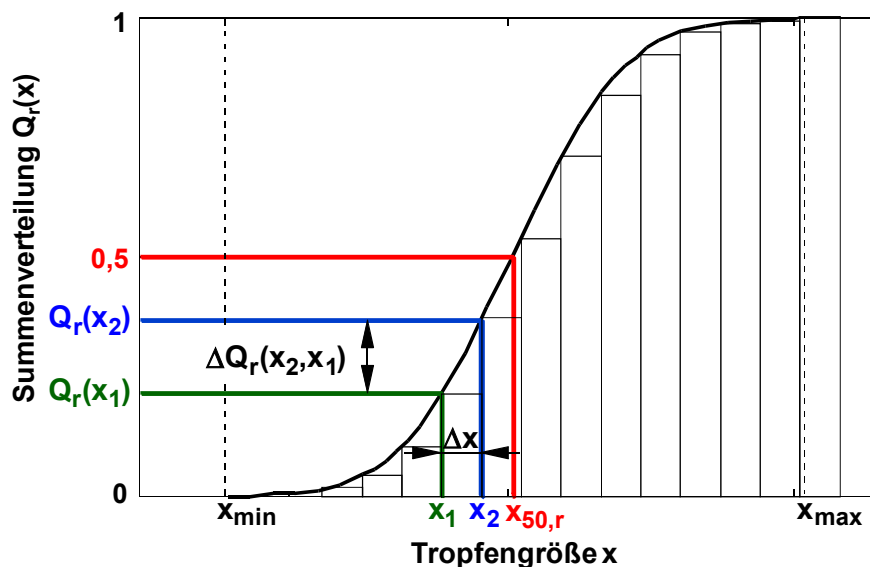


Abbildung 8: Darstellung einer Partikelgrößenverteilung: Summenverteilung⁴

Für die volumenbezogene Summenverteilung gilt:

$$Q_3(x_i) = \frac{\text{Summe aller Volumina von Tropfen mit } x \leq x_i}{\text{Summe aller Tropfenvolumina}}$$

Generell gilt für Summenverteilungen:

$$Q_3(x_{\min}) = 0 \qquad Q_3(x_{\max}) = 1$$

Typische Werte, die direkt aus einer Summenverteilung abgelesen und zur Emulsionscharakterisierung herangezogen werden können, sind der $x_{50,3}$, $x_{90,3}$, $x_{10,3}$.

6 Optische Eigenschaften eines Getränks

Der erste Eindruck, den ein Konsument von einem Getränk erhält, ist die äußere Erscheinung. Er entscheidet daraufhin über die Qualität und Attraktivität des Getränks. Er erwartet ein bestimmtes Erscheinungsbild, zum Beispiel eine dunkelbraune Cola, eine trübe Orangenlimo und eine klare, gelb bis farblose Zitronenlimonade.

Um trübe Getränke zu erhalten, werden in der Industrie zum Teil Trübungsmittel eingesetzt. Auch Trübungsmittel sind Emulsionen, sie bestehen jedoch nicht zwangsweise aus Aromaöl, sondern sind oft geschmacklose, hydrophobe Flüssigkeiten. Oft eingesetzt werden zum Beispiel Terpene (welche Aromaöle sind) oder Triacylglycerol (Pflanzenöle). Ihre Hauptaufgabe ist, das Licht stark zu streuen und so eine Trübung im Getränk zu erzeugen.

Einfluss der Emulsionstropfen auf Farbe und Trübung

Trifft ein Lichtstrahl aus einem Medium auf ein zweites, wird ein Teil des Lichts reflektiert, ein Teil wird adsorbiert und ein weiterer Teil tritt in das zweite Medium ein und wird dabei gebrochen. Dabei ändert es seine Ausbreitungsrichtung (vgl. Abbildung 9). Dies geschieht beispielsweise beim Übergang von Luft in eine Flüssigkeit oder beim Übergang des Lichts von Wasser in die Öltröpfchen einer Emulsion. Das Verhältnis von Reflektion zu Brechung hängt dabei von Zusammensetzung und Mikrostruktur der Emulsion ab.

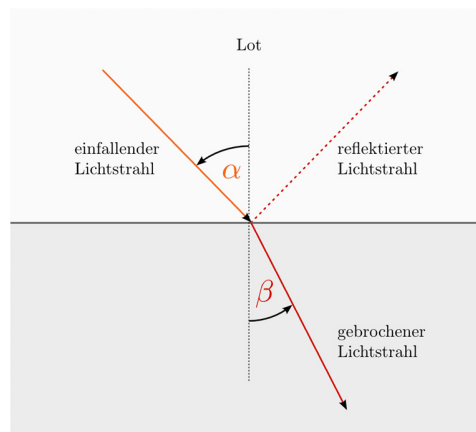


Abbildung 9: Übergang eines Lichtstrahls von einem Medium in ein zweites Quelle: <http://grund-wissen.de>

Unter der optischen Dichte versteht man den „Lichtverlust“ durch Lichtstreuung beim Durchleuchten einer Probe, was das menschliche Auge meist als Trübung wahrnimmt. Das heißt das Verhältnis von einfallendem zu austretendem Licht, wie in Gleichung 3 dargestellt:

$$E = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3)$$

E = Extinktion oder optische Dichte
 I_0 = Intensität des eintretenden Lichts
 I = Intensität des austretenden Lichts

Trifft nun ein Lichtstrahl auf eine Emulsion, wird das Licht an den Öltröpfchen gestreut, und damit die Intensität des austretenden Licht abgeschwächt. Dies erzeugt eine geringe Extinktion und wird als Trübung wahrgenommen. Wie stark das Licht gebrochen und gestreut wird, ist abhängig vom Brechungsindex des Mediums. Je höher die Differenz der Brechungsindices der beiden Medien, desto stärker wird das Licht gebrochen. Wasser hat dabei einen Brechungsindex von 1,33, Öl meist von 1,4 bis 1,6. Bei jedem Ein- bzw. Austritt des Lichts aus dem Tropfen wird das Licht erneut gebrochen und gestreut. Beispielsweise könnte es in einer stark verdünnten Emulsion nur an einem einzigen Tropfen gebrochen werden, während es in einer konzentrierten Emulsion an sehr vielen Tropfen gebrochen wird. D. h., die Lichtbrechung ist nicht nur vom Brechungsindex, sondern ebenfalls von der Konzentration der Tropfen, also dem Anteil an disperser Phase, abhängig. Einen weiteren Einfluss auf den Brechungswinkel hat die Tropfengröße relativ zur Wellenlänge. Eine Trübung ist maximal, wenn der Radius der Tropfen in etwa der Wellenlänge des sichtbaren Lichts entspricht, da hier die Lichtstreuung maximal ist. Sichtbares Licht hat etwa eine Wellenlänge von 380 bis 780 nm. Ist der Radius der Tropfen größer als die Wellenlänge des Lichts, nimmt die Trübung der Emulsion mit steigender

Tropfengröße wieder ab. Die Helligkeit einer Emulsion steigt mit steigender Tropfenkonzentration, steigendem relativem Brechungsindex und sinkender Tropfengröße. Da mit steigender Helligkeit eine Farbe blasser erscheint, nimmt die Farbigekeit eines Mediums mit steigender Helligkeit ab. So nimmt mit sinkender Tropfengröße und steigender Tropfenkonzentration die Farbigekeit einer Emulsion ebenfalls ab.

Das Licht, das in eine Emulsion eindringt, durchwandert diese und interagiert dabei mit den Tropfen. Dabei treten nicht nur Reflektion und Brechung auf, ein Teil des die Emulsion durchdringenden Lichts wird von unterschiedlichen Substanzen absorbiert. Typische absorbierende Stoffe sind zum Beispiel Farbstoffe. Dabei wird Licht mancher Wellenlängen stärker als Licht anderer Wellenlängen absorbiert, was sich in unterschiedlichen Farben äußert. So entstehen verschieden farbige Emulsionen⁵.

Gemessen wird die optische Dichte oft mittels eines Photometers bei einer bestimmten Wellenlänge, da sich Brechung und Reflektion mit der Wellenlänge des Lichts ändern. Ein Photometer besitzt immer eine Lichtquelle (z.B. Wolframlampe), um zunächst Licht verschiedener Wellenlängen zu erzeugen. Durch Linsen und Blenden wird aus einem diffusen Licht ein eng umgrenztes, aus parallelen Strahlen bestehendes Lichtbündel hergestellt. Über einen Filter oder Monochromator kann das Spektrum des auf die Messlösung einfallenden Lichts auf einen begrenzten Wellenlängenbereich bzw. eine Wellenlänge eingestellt werden (siehe Abbildung 10). Zuletzt wird über einen Detektor (z.B. Photozelle) das aus der Probe austretende Licht detektiert.

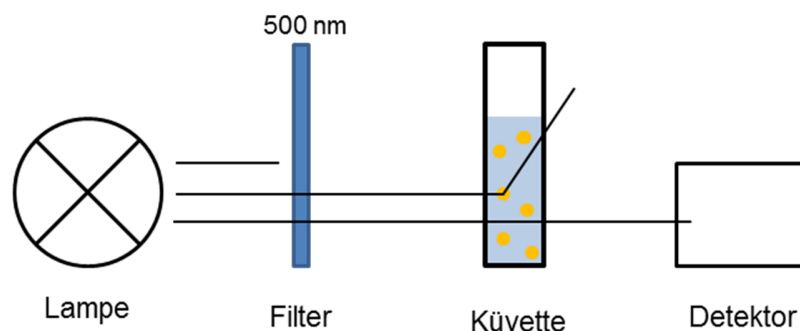


Abbildung 10: Vereinfachter, schematischer Aufbau eines Photometers

Die äußere Erscheinung einer Emulsion ist also von einer Kombination aus Lichtstreuung wie auch Absorptionsphänomenen abhängig. Dabei ist die Lichtbrechung und damit Streuung hauptverantwortlich für die Trübung und Helligkeit einer Emulsion, während die Absorption die Farbigekeit der Emulsion beeinflusst.

-
- 1 Piorkowski, D. T. & McClements, D. J. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. *Food Hydrocolloids* **42**, Part 1, 5-41, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.07.009> (2014).
 - 2 McClements, D. J. *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. (CRC press, 2015).
 - 3 Mollet, H. & Grubenmann, A. *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, feste Formen*. (Wiley-VCH, 1999).
 - 4 Hedenqvist, M. S., Backman, A., Gällstedt, M., Boyd, R. H. & Gedde, U. W. Morphology and diffusion properties of whey/montmorillonite nanocomposites. *Composites Science and Technology* **66**, 2350-2359, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.026> (2006).
 - 5 McClements, D. J. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Third Edition*. (CRC Press, 2015).