



Hochschule Anhalt

Anhalt University of Applied Sciences

Thema

Verwendung von acetyliertem Distärkephosphat und Distärkeadipat als Stabilisator in einer Lachscreme auf Emulsionsbasis

Bachelorarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science

(B. Sc.)

Von: Rolan Maldybaev
geboren am: 11.01.1990
Studiengang: Lebensmitteltechnologie
Gutachter: Frau Prof Dr. Renate Richter
Herr Prof. Dr. Thomas Kleinschmidt

Köthen, 31.03.2016

Abstract

The present Bachelor thesis gives an overview of the influence of some starch esters (acetylated distarch phosphate (E 1414) and adipate (E1422)) as stabilizing agents in a salmon-emulsion-cream. The aim of this work was the development of an optimal recipe. Different concentrations of starches were used in combination with xanthan gum. The methods were used to describe the rheological, microphotographical, microbiological, chemical and sensorial characteristics of the spread. The analysis of determination and development of droplet size showed a significant reduction in coalescence process. Rheological experiments indicated that high concentrations of E 1414 are necessary getting a slightly higher viscosity than in case of the E 1422 creams. The microbiological results showed minimal differences. All tested samples showed high stability against oxidation. For the use of a new recipe acetylated distarch adipate is the better choice in this case.

Die vorliegende Bachelorarbeit gibt einen Überblick über den Einfluss ausgewählter Stärkeester (acetyliertes Distärkephosphat (E1414) und Distärkeadiapat (E1422)) als Stabilisatoren in einer Lachscreme auf Emulsionsbasis. Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer optimalen Rezeptur. Die Stärken wurden zusammen mit Xanthan in unterschiedlichen Konzentrationen und Verhältnissen gemischt. Die Untersuchungsmethoden wurden genutzt um rheologische, mikrofotografische, mikrobiologische, chemische und sensorische Charakteristiken zu erfassen. Bei der Tropfengrößenbestimmung und -entwicklung wirken beide Stärken dem Koaleszenzeffekt entgegen. Rheologische Analysen ergaben, dass die gebildete Viskosität mit E 1414 erst bei höheren Konzentrationen größer ist als bei den E 1422 Cremes. Der mikrobiologische Befund zeigte nur minimale Unterschiede. Die untersuchten Proben zeigten eine relativ starke oxidative Beständigkeit. Acetyliertes Distärkeadiapat ist aufgrund der Resultate besser zur Nutzung als Stabilisator für die neue Rezeptur geeignet.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	I
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Feinkostprodukte	3
2.1.1 Qualitätsanforderungen der Fischsalate	3
2.2 O/W- Emulsionen.....	4
2.2.1 Struktur und Wirkungsweise von Emulgatoren	5
2.2.3. Rührtechnik für die Erzeugung der Emulsionen	7
2.2.4 Stabilität der Emulsion	8
2.2 Verdickungsmittel	10
2.2.1 Modifizierte Stärken.....	10
2.2.2 Xanthan	12
2.2.2 Emulsion-Polysaccharid-Interaktionen	14
3 Material und Methoden	17
3.1 Herstellung der Proben.....	18
3.2 Versuchsstand Rheometer	21
3.3 Mikroskopische Tropfengrößenbestimmung.....	23
3.4 Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit.....	24
3.5 Mikrobiologische Analyse	24
3.6 Ermittlung der chemischen Stabilität	25
3.7 Sensorische Testmethoden	26
4 Ergebnisse	27
4.1 Ergebnisse verschiedener Rührprozesse	27
4.2 Rheologische Eigenschaften	28
4.3 Tropfengrößenbestimmung und Entwicklung.....	32
4.4 Leitfähigkeitsmessungen.....	34
4.5 Mikrobiologischer Befund	35
4.6 Chemische Stabilität.....	36
4.6.1 pH Entwicklung	36
4.6.2 Oxidative Beständigkeit	37
4.7 Sensorische Analysen.....	38
5 Auswertung	40
5.1 Rührprozessanalyse.....	40
5.2. Rheologische Eigenschaften	41
5.3 Mikroskopische Eigenschaften	44
5.4 Mikrobiologische Eigenschaften.....	45
5.5 Chemische Eigenschaften	46
5.5.2 Leitfähigkeit	47
5.5.3 Lipid Oxidation	47

5.6 Sensorische Eigenschaften	49
6 Zusammenfassung	50
7 Diskussion und Ausblick	52
8 Literaturverzeichnis	54

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 : Schematische Darstellung: Emulgator (l.), Ölpartikel (r.)	5
Abbildung 2 : Instabilisierungserscheinungen in O/W Emulsionen.....	8
Abbildung 3: Einteilung der modifizierten Stärken	11
Abbildung 4 : Allgemeine chemische Struktur der Stärkeester	12
Abbildung 5 : Strukturformel Xanthan	13
Abbildung 6 : Grafische Darstellung der Emulgator benetzten Öltröpfchen	15
Abbildung 7 : Schematische Darstellung der zur Herstellung der Creme	18
Abbildung 8 : Fließbilder zur Herstellung der Proben	19
Abbildung 9 : Darstellung UMC 5 electronic.	20
Abbildung 10 : Logarithmische Darstellung verschiedener Fließkurven.....	21
Abbildung 11: Frontalansicht der gesamten Apparatur; rechts: Nahaufnahme.....	28
Abbildung 12 : Mikroskop mit Nomenklatur.....	23
Abbildung 13 : Balkendiagramm mit bewerteten Attributen	27
Abbildung 14 : Viskositätsverlauf der Proben L1 und L2.....	28
Abbildung 15 : Viskositätsverlauf der Proben L3 und L4.....	29
Abbildung 16 : Viskositätsverlauf der Proben L5 und L 6.....	30
Abbildung 17 : Viskositätsverlauf der Proben L7 und L8.....	31
Abbildung 18 : Mikroskopische Aufnahmen der Öltröpfchen am Tag 0.....	32
Abbildung 19 : Mikroskopische Aufnahmen der Öltröpfchen am Tag 20.....	33
Abbildung 20 : Grafische Darstellung des Anstiegs der pH-Werte aller Proben	36
Abbildung 21 : Netzdiagramm mit Darstellung der Texturprofile in Bezug auf ihre Intensität.....	39
Abbildung 22 : 3 D-Modell der Viskosität.....	42

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 : Verwendetes Material der Versuchsreihe mit wichtigen Zusatzinformationen.....	17
Tabelle 2 : Prozentuale Zusammensetzung der Rezepturen.....	18
Tabelle 3 : Geometriedaten der verwendeten Messelemente	22
Tabelle 4 : Messdaten der Cremes [20 % Öl; 20 % Lachs].....	28
Tabelle 5 : Messdaten der Cremes [24 % Öl; 20 % Lachs].....	29
Tabelle 6 : Messdaten der Cremes [18,75 % Öl; 25 % Lachs].....	30
Tabelle 7 : Messdaten der Cremes [22,5 % Öl; 25 % Lachs].....	31
Tabelle 8 : Veränderung der Leitfähigkeit der Proben in Abhängigkeit der Lagerzeit	34
Tabelle 9 : Keimzahlwachstum der acht Rezepturen und der zwei Basisemulsionen.....	35
Tabelle 10 : Auflistung der gemessenen pH Werte.....	36
Tabelle 11 : Peroxidzahlen der vier Rezepturen und der zwei Basisemulsionen	37
Tabelle 12 : Rangordnung der Proben in Bezug auf gefragte Eigenschaften	38

1 Einleitung

Fische und Fischerzeugnisse werden nicht nur geschmacklich als eine besondere Nahrungsquelle angesehen, sondern bieten auch physiologische Vorteile aufgrund ihrer Zusammensetzung. Bevorzugte Fischarten sind: Der Lachs, Thunfisch, Makrele und Hering. Aus einer Befragung ging jedoch hervor, dass der Lachs mit 29 % der am meist präferierte ist. Ein großer Teil der deutschen Bevölkerung (ca. 50 %) gab in der Seafood Studie aus dem Jahr 2014 an, dass sie mindestens einmal die Woche Fisch(-Produkte) konsumieren. Dennoch ist der Pro-Kopf Verbrauch im Vergleich zu dem Wert aus dem Jahr 2010 von 15,3 kg auf 13,4 kg gesunken. Unterteilt man die deutsche Bevölkerung in Altersgruppen erkennt man, dass sowohl die jüngere Generation der 20-29 und die der 50+ Jährigen einen regelmäßigen Konsum aufweisen. In der Gruppe der 30-49 Jährigen ist die Affinität zum Fisch schwächer ausgeprägt. Die Schwankungen zwischen den Geschlechtern sind minimal. In Relation zu anderen europäischen Ländern ist die durchschnittliche Verzehrsmenge gering. Dies lässt sich durch regional kulturelle Unterschiede erklären, welche andere Ernährungsgewohnheiten hervorbringen. So weisen Länder wie Portugal und Norwegen einen Konsum auf, der fast viermal so hoch ist. Die allgemeine Häufigkeit von Fischmahlzeiten liegt in den erwähnten Ländern bei zweimal pro Woche. Hauptgründe für den niedrigen Konsum sind unter anderem: Der markante Geschmack bzw. Geruch, welcher nicht jedem Verbraucher zusagt, ein unbefriedigendes Preis-Leistungsverhältnis und geringe Kenntnisse der Kunden in Bezug auf die Einschätzung der Frischeparameter. Um das Konsumverhalten positiv zu beeinflussen, ist es notwendig das Sortiment und Image im Convenience und Snack Bereich aufzurüsten. [1]

Der Focus der Fischindustrie liegt also nicht nur bei der Steigerung des Konsums der „klassischen Fischprodukte“, sondern befasst sich auch mit moderneren Fischerzeugnissen. Diese lassen sich nämlich nach Garungsgrad und Charakter in verschiedene Kategorien einteilen: Enzymatisch oder thermisch gegarte Erzeugnisse, Konservenwaren, Imitate, Öle, Proteinkonzentrate und salatartige Produkte. Letztere bestehen laut Definition aus einem gewürzten Gemenge aus gegarten Fischteilen oder Fischbräten (manchmal auch Imitate) mit Beigaben in Öl oder flüssigen/pastösen Zubereitungen. Durch Rührprozesse wird eine Masse erzeugt, die als stichfeste Creme auf den Markt gebracht werden kann. Es ergeben sich hierbei zwei Problemstellungen. Das Kreieren einer akzeptablen Konsistenz erweist sich häufig als schwierig, sodass Verdickungsmittel und Stabilisatoren benötigt werden, um ein homogenes Gemisch zu erzeugen. Aus chemischer Sicht handelt es sich meistens um Kohlenhydrate, die aufgrund ihrer Struktur als Hydrokolloide die Konfiguration in einem Lebensmittel

bestimmen. Als Zutat wird nur ein geringer prozentualer Anteil benötigt, welcher aber die Viskosität des Produktes deutlich beeinflusst. Nutzbare Verdickungsmittel sind Modifizierte Stärken. Vom menschlichen Körper werden sie nicht wie die natürliche Stärke verdaut. Handelt es sich zusätzlich um eine Emulsion, wird der Einsatz eines Emulgators benötigt. Um die Stabilität der Emulsion zu erhalten, werden Phospholipide wie Lecithine eingesetzt.

Die Pesca GmbH ist Experte im Gebiet Kaviar und Sea Food und besitzt ein breites Spektrum von Kaviarsorten und exklusiven Produkten. Als Hauptprodukt wird der beliebte rote Kaviar in verschiedenen Varianten (diverse Lachs und Forellensorten) verarbeitet. Einen Nebenzweig des Vertriebs bilden Lachs- und Matjes. Diese werden saisonal nicht nur als Filets verkauft sondern in Form von Cremes und Sorten weiterverarbeitet. Intention dieser Arbeit soll die Produktentwicklung und Verbesserung einer Lachscreme auf Öl/Wasser Basis sein. Dabei wird die vorhandene Rezeptur weiterentwickelt und hinsichtlich ihrer sensorischen und mikrobiologischen Stabilität optimiert. Im Vordergrund steht die Entwicklung einer sensorisch akzeptablen aber auch kostengünstigen Creme mit dem Einsatz von Stärke-derivaten, die vorrangig aus finanziellen und technologischen Gründen genutzt werden sollen. Steigende Konzentration und Kombinationen mit dem Verdickungsmittel Xanthan zeigen, wie sich Konsistenz, Textur und Aussehen der Creme verändern. Es werden ebenfalls verschiedene Verhältnisse der Grundzutaten gemischt. Daraus lassen sich die folgenden Aufgaben ableiten: Rezepturenentwicklung, physikalisch-chemische Untersuchungen zur Konsistenz und Stabilität, mikrobiologische Bewertung, chemische Qualitätsparameter. In dieser Arbeit werden außerdem graphische Elemente verdeutlichen, wie sich die Stoffe auf die Creme auswirken.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Feinkostprodukte

Die meisten Feinkostprodukte sind Salate auf Basis einer O/W-Emulsion. Diese Produkte sind sensibel hinsichtlich ihrer physikalischen Stabilität und der vom Handel und Verbraucher geforderten Haltbarkeit von mehreren Wochen und damit verbundenen Lagerstabilität. Man unterscheidet die folgenden Produktgruppen:

a. Erzeugnisse aus Fischen, Krebs- und Weichtieren

b. Fleischartige Erzeugnisse (Wild und Geflügel, hitzegegart, gepökelt)

c. Feinkostsalate aus überwiegend pflanzlichen Zutaten

d. Soßen wie Mayonnaise und/oder Salatmayonnaise, andere mehr oder minder emulgierte Zubereitungen, wahlweise aus Speiseöl, Essig, Sahne, Joghurt, Crème fraîche

Werden die aufgeführten Verkehrsbezeichnungen verwendet, so müssen die Mindest- bzw. Höchstmengen und die gestellten Anforderungen eingehalten werden. Zu beachten ist, dass sich die Prozentangaben auf das Gewicht zum Zeitpunkt der Herstellung beziehen. Einzelne Rohwaren können herstellungsbedingt oder durch Stoffaustausch, beispielsweise durch Wasserverlust oder Wasseraufnahme, Gewichtsveränderungen erleiden oder in ihrer Struktur verändert werden. [2]

2.1.1 Qualitätsanforderungen der Fischsalate

Feinkostsalate, deren wertgebende Zutaten aus Fleisch von Fischen, Krebs- und/oder Weichtieren sowie Erzeugnissen von ebendiesen bestehen, werden als Fischsalate zusammengefasst. Gängige Verkehrsbezeichnungen beinhalten die Art des verwendeten Fisches (z.B. Lachssalat). Die Auswahl der Zutaten wird in den jeweiligen Definitionen festgelegt und regelt sowohl deren Höchst- als auch Mindestanteile fest. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht zum Zeitpunkt des Zusammenfügens der Zutaten. Die Leitsätze für Fische, Krebs- und Weichtiere enthalten verschiedene Anforderungen an die verwendeten Rohstoffe. Die Fischbestandteile (hitzebehandelt, mariniert oder anderweitig garm gemacht) müssen entgrätet sein und mindestens 20 % am Gesamtgewicht des Produktes ausmachen. Grundsätzlich können Gemüse- und Früchtesorten beigefügt werden, die sich geschmacklich dazu eignen. Dazu zählen würzende Zutaten wie Gewürzgurken, Zwiebeln oder Tomaten. Werden z.B. Sahnesoßen und -cremes benutzt, müssen diese mindestens 2%

Milchfett enthalten. Wird das Wort „Sahne“ vorangestellt (z.B. Sahne-Lachssalat), muss die Soße einen Milchfettanteil von mindestens 4% aufweisen. Soßen und Cremes auf der Basis mayonnaiseähnlichen Erzeugnissen müssen mindestens 50% dieser Zutaten enthalten. Die Art der Soßen ist aber nicht vorgeschrieben. Begrenzte Mengen an Sorbinsäure, Benzoesäure und deren Salze dürfen zur Konservierung verwendet werden. Die Nutzung von Süßstoffen ist gemäß Zusatzstoff-Zulassungsverordnung möglich, muss jedoch beim Einsatz dieser Stoffe durch einen entsprechenden Hinweis kenntlich gemacht werden. [3]

2.2 O/W- Emulsionen

Emulsionen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Ölgehaltes, der Verwendung von Dickungsmitteln und durch die Verwendung unterschiedlicher geschmacksgebender Zutaten. Die Matrix der Emulsion wird meistens durch eine Öl-Wasser-Mischung gebildet, womit es sich um ein disperses System, das mindestens aus zwei Phasen besteht, handelt. Innerhalb der kontinuierlichen, äußeren Phase dieser Emulsionen befinden sich Flüssigkeitstropfen (innere, disperse Phase), welche nur begrenzt oder vollkommen unlöslich sind. Man kann durch die vorliegende Größe der Tropfen die Emulsionen in Makro- (0,15 – 100 µm) und Mikroemulsionen (0,0015 µm - 0,15 µm) einteilen. Die thermodynamische Stabilität nimmt mit Verringerung der Größe zu, weil negative Effekte wie die Koaleszenz nicht bzw. viel langsamer auftreten. Der Aggregatzustand dieser Emulsion kann in Bezug auf die Vielfältigkeit von Lebensmitteln variieren. Soße Hollandaise ist ein Beispiel für eine flüssige bzw. thixotrope Emulsion. Die Unterscheidung der Emulsionstypen erfolgt nach dem Prinzip der Wahl des Dispersionsmediums. Ist die äußere Phase ein Öl bzw. Fett und wird in Wasser gelöst, spricht man von einer O/W Emulsion z.B. Mayonnaise. Dieser Typus wird bei sensorischen Analysen als cremige Textur wahrgenommen und kann mit zusätzlichen Mengen Wasser verdünnt werden, um rheologische und geschmackliche Komponenten zu ändern. Die Konsistenz wird hauptsächlich durch die Viskosität der kontinuierlichen Phase bestimmt. Da die begrenzte Stabilität eine wesentliche Problematik bei der Lagerung darstellt, ist man zwingend auf die Verwendung von grenzflächenaktiven Substanzen wie beispielsweise Emulgatoren angewiesen. Zusätzlich werden Stabilisatoren eingesetzt, welche in der kontinuierlichen Phase die Viskosität erhöhen und somit Entmischungsvorgängen entgegenwirken. [4]

2.2.1 Struktur und Wirkungsweise von Emulgatoren

Amphiphile Substanzen, welche die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verringern können, werden als Emulgatoren bezeichnet. Der chemische Aufbau dieser Moleküle besitzt sowohl einen hydrophilen als auch hydrophoben Teil. Der hydrophile Teil, der dem Molekül durch seine Elektronenverteilung ein Dipolmoment verleiht, verfügt über eine starke Affinität zu polaren Substanzen, während die hydrophobe Gruppe unpolare Stoffe bevorzugt. Der hydrophile Charakter des Emulgators bestimmt dessen Löslichkeit. Diese strukturelle Besonderheit ermöglicht es durch Anreicherung an den Grenzschichten der Phasen als Mediator an den jeweiligen hydrophilen/hydrophoben Gruppen zu fungieren und die Bildung einer stabilen Emulsion zu erzeugen. [5]

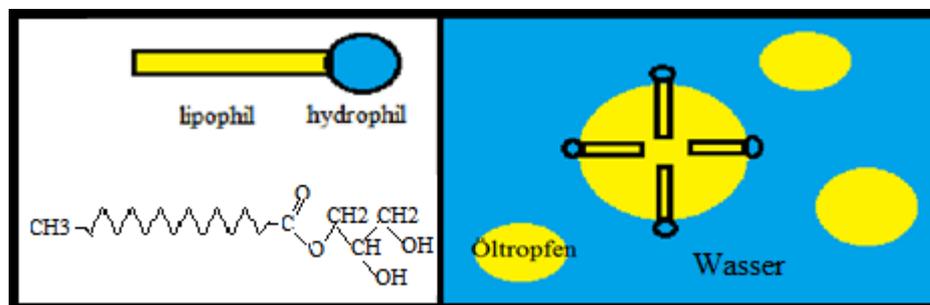


Abbildung 1 : Schematische Darstellung des Emulgators (l.) und Anlagerung an disperse Ölpartikel (r.),
Quelle: selbst erstellte Grafik

Die Unterscheidung der Emulgatoren kann nach verschiedenen Merkmalen erfolgen u.a. Ladung der hydrophilen Gruppen, Verhältnis hydrophiler zu lipophiler Teile, Art der lipophilen Gruppe, Löslichkeit und Kristallformen. Sie werden dem jeweiligen Emulsions-Typus O/W bzw. W/O zugeordnet und können mit dem HLB-Wert (hydrophile-lipophile-balance) charakterisiert werden. Das Stärkeverhältnis der hydrophilen zu den lipophilen Gruppen innerhalb des Moleküls bestimmt diesen Wert, der sich auf Ölsäure bezieht (1,0) und eine Orientierung für praktische Anwendungen ist. In einer Skala von 1-20 lässt sich somit festlegen, welche Eigenschaften der Emulgator in einer Lösung hervorbringt. Werte der W/O Emulgatoren liegen bei 3-6 und O/W Emulgatoren haben einen Wert zwischen 8-18. Der stabilisierende Effekt der Emulgatoren beruht auf der Bildung von Grenzflächenfilmen, sterischen Barrieren und elektrostatischen Kräften. [6] Bei Flüssigkeiten, die nicht mischbar sind, liegt eine sogenannte Grenzfläche vor. Durch die molekularen Anziehungskräfte der beiden Flüssigkeiten resultieren Kräfte, die ins Innere der Medien wirken. Die gebildeten Kräfte der unterschiedlichen Moleküle führen zu einer unvollständigen Kompensation, sodass eine Grenzflächenspannung erzeugt wird. Die Flüssigkeitsoberflächen können durch einen

Eintrag von mechanischer Einwirkung vergrößert werden. Mit dem Herabsetzen der Grenzflächenspannung durch Emulgatoren wird der Betrag der benötigten, mechanischen Arbeit reduziert. An der Grenzfläche der Flüssigkeiten orientieren sich die Emulgatoren aufgrund ihrer polaren und unpolaren Anteile so an, dass die Öltröpfchen in Wechselwirkung mit dem lipophilen Teil und der hydrophile Kopf in Wechselwirkung mit dem Wasser treten. Die Ölpartikel liegen in einer dispergierten Form vor. Der entstehende Emulsionstyp hängt von der Stärke des hydrophilen Charakters des Emulgators ab, welcher die Grenzflächenspannung teilweise sehr stark senken kann. Ist dies nicht der Fall, bildet sich eine Wasser in Öl Emulsion. Der direkte Kontakt der mit Emulgatoren benetzten Öltröpfchen kann folglich nicht stattfinden, womit Koaleszenz unterbunden wird. Außerdem wird durch die Anlagerung von Wassermolekülen eine Hydrathülle bei z.B. Monoglyceriden erzeugt, welche das Zusammentreffen der Tröpfchen verhindert. [7] Der Volumenanteil der dispersen Phase legt nicht nur die Wahl des Emulgators fest, sondern bestimmt auch die benötigte Konzentration. Der gängige Wert im Lebensmittelbereich liegt zwischen 0,1-1%. Die Steigerung der Emulgator Konzentration führt zwar zur Reduktion der Oberflächenspannung, jedoch bleiben die Werte ab einer kritischen Micellenkonzentration, die abhängig von den Temperatureinflüssen ist, in etwa konstant. Aus Gründen der räumlichen Auslastung werden die Emulgatoren gezwungen ins Innere der Flüssigkeit zu gehen und dort Micellenstrukturen auszubilden. Die Micellen können apolare Stoffe in ihr Zentrum einlagern. Bestimmte Wasserkonzentration bewirken, dass die Emulgatoren in einen flüssigkristallinen Zustand übergehen. Die lyotrope Mesomorphie wird mit dem Erwärmen des Wassers begünstigt.

Die strukturelle Vielfalt und Wirkungsweise der Emulgatoren ermöglicht es sie als wichtiges funktionelles Bestandteil in Lebensmitteln zu nutzen. Das Merkmal der polymorphen Kristallisation kann z.B. das Wachstum und die Kristallisationsform von Fetten beeinflussen. Plastische Attribute von Cremes lassen sich positiv modifizieren, da die Streichfähigkeit mit einem höheren Grad an Homogenität verbessert wird. Die Einarbeitung von Luft bzw. Sauerstoff in halbfeste Systeme z.B. „luftige Brotaufstriche“ kann ebenfalls unterstützt werden. Die Verbesserung der Benetzung fetthaltiger Partikel führt zur Beschleunigung der Löslichkeit in Wasser. Die Rückkristallisation von gequollener Stärke (Retrogradation) wird verzögert.

Der Einsatzbereich der Emulgatoren wird in der Lebensmittelzusatzstoffverordnung geregelt. Die Entwicklung der letzten zehn Jahre tendiert immer mehr zum Gebrauch von alternativen und natürlichen Stoffen z.B. Lecithine, weil die Aspekte der Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit in den Vordergrund gerückt sind. [8]

2.2.3. Rührtechnik für die Erzeugung der Emulsionen

Um eine homogene Verteilung der dispersen Phase zu schaffen, ist es notwendig bestimmte technische Grundprozesse einzuhalten. In der Emulgiertechnik erfolgt die Aufteilung in drei Schritten: Das Zusammenbringen der nichtmischbaren Komponenten, der Zerkleinerungsvorgang der inneren Phase durch mechanische Krafteinwirkung und die Stabilisierung. Der zeitliche Verlauf und Abfolge der Teilschritte wird mit der Wahl des Emulgierverfahrens festgelegt. Das Emulgierverfahren ist abhängig vom Emulsionstyp, dem Volumenverhältnis, den Stoffgrößen der Phasen (Dichte, Viskosität und Feststoffanteil) sowie den Anforderungen an Tropfengröße und Lagerstabilität. Im ersten Schritt kann der Emulgator entweder nur in die kontinuierliche Phase oder auch in beide Phasen eingebracht werden. Es folgt die Zugabe der dispersen Phase in die kontinuierliche. Es bildet sich eine grobe Emulsion. Anschließend werden im zweiten Schritt die Tropfen verformt und zerkleinert, wodurch eine Feinemulsion entsteht. Deformationskraft und Zeit müssen eingestellt werden, damit es zu einem erfolgreichen Aufbruch kommt. Theoretisch errechnete Tropfendurchmesser sind immer kleiner als Praxis erzielbare. Bestimmend für die Deformation sind die Art des Energieeintrages und die Höhe auf die er wirkt. Das Überwiegen der Zerkleinerungsvorgänge gegenüber den Koaleszenzvorgängen und die schnelle Anlagerung der Emulgatoren an die Oberflächen der Tropfen erzeugen eine stabile Matrix.

Das Modell eines Rotor-Stator-Systems ist simpel und kostengünstig. Rotierende Elemente erzeugen in einem Behälter ein bestimmtes Strömungsprofil, welches zu Mischungs- und Zerkleinerungsvorgängen führt. Die mechanische Zerkleinerung beinhaltet komplexe Vorgänge, weil nach dem Aufbruch der Tröpfchen koaleszierende Kräfte wirken können. Der Aufbruch kann sowohl im laminaren als auch turbulenten Bereich erfolgen. Je größer die eingebrachte Scherenergie ist, desto kleiner werden die Ölpartikel. Dieses Prinzip der Hochgeschwindigkeitsrotation erzeugt optimale Ergebnisse. Die geometrische Variation der Behälter wird an die erwünschte Produktionsleistung angepasst. Bei besonderen Modellen ist es ebenfalls möglich den Emulgiertprozess mit einer thermischen Energiezufuhr zu kombinieren, sodass ein Pasteurisieren bzw. Abkühlen stattfinden kann. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Emulgieren ist die eingebrachte Leistung geringer, womit die mittleren Tropfendurchmesser größer und die Tropfengrößenverteilung breiter sind. Zusätzlich entstehen durch längere Verweilzeiten bei höheren Temperaturen unerwünschte Nebenprodukte. Für das Herstellen feindisperser Emulsionen ist dieses System durch eine geringe Energiedichte nicht unbedingt geeignet. [9]

2.2.4 Stabilität der Emulsion

2.2.4.1 Physikalische Stabilität

Nach beendetem Mischprozess muss die Beständigkeit der Emulsion gewährleistet werden, da endogene und exogene Faktoren im Laufe der Zeit Destabilisierungen hervorrufen können.

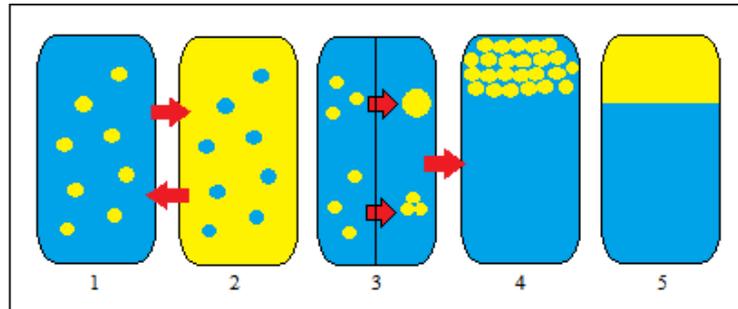


Abb. 2 : Instabilisierungserscheinungen in O/W Emulsionen: 1. Normalzustand, 2. Phaseninversion, 3. Koaleszenz (oben) und Aggregation (unten), 4. Aufrahmung und 5. Emulsionsbruch, Quelle: selbst erstellte Grafik

Der gebildete Emulsionstypus weist sechs Hauptattribute, welche sich aus den verfahrenstechnischen Maßnahmen ableiten lassen, auf. Alle Hauptattribute werden durch den bestehenden pH Wert und Salzgehalt teilweise positiv oder negativ beeinflusst. Im Bereich der Produktentwicklung ist es also notwendig, die richtigen Konzentrationen zu verwenden, damit die Stabilität des Gutes nicht gefährdet wird. Der wichtigste Parameter ist jedoch die Tropfengröße.

Die Eigenschaft der physikalischen Stabilität gibt eine Aussage über die Beständigkeit gegen Umstrukturierungen des dispersen Systems an. Ist die Tropfengößenverteilung stabil, so können negative Prozesse wie Sedimentation, Aggregation und Koaleszenz nicht auftreten. Eine feinere Verteilung der Phasen und kleinere Tröpfchendurchmesser erhöhen die Beständigkeit. Bei den Teilchengrößen unterscheidet man zwischen 1-5 µm Durchmesser in einer Makroemulsion und 10-15 nm in einer Nanoemulsion, die stabil gegen Aufrahmung sind. Die Aggregation (Traubenbildung) und Koaleszenz, das Zusammenfließen und Vereinigen der Tropfen, wird durch abstoßende Kräfte, die z.B. mit Emulgatoren erzeugt werden, vermieden. Können die genannten Risikofaktoren nicht unterbunden werden, so tritt im schlimmsten Fall ein Brechen der Emulsion ein, was eine totale Entmischung zur Folge hat. Die physiko-chemische Stabilität wird maßgeblich durch die Tropfengröße und die Zusammensetzung der Emulsion bestimmt. Die vorhandenen Van-der-Waals-Wechselwirkungen und die Verteilung der Emulgatoren innerhalb der Emulsion sind ebenfalls entscheidend. Reaktionsmechanismen, welche durch UV Strahlung, Sauerstoff oder

durch Wechselwirkungen der Emulsionskomponenten ausgelöst werden, werden hierbei betrachtet. Die Bildung von Grenz-flächenfilmen kann jedoch instabile Effekte reduzieren, da diese eine Art Schutzschicht darstellen.

Optische Attribute wie Glanz und Farbe werden im Wesentlichen durch den Durchmesser der Partikel geprägt. Beträgt dieser weniger als $5\mu\text{m}$ (Wellenlänge des menschlich sichtbaren Lichts), so erhält die Emulsion ein transparentes, samtiges Aussehen. Auch der sensorische Charakter lässt sich modifizieren. Durch mechanische Krafteinwirkung in sogenannten Kolloidmühlen kann die Größe der Teilchen künstlich verkleinert werden, um z.B. eine Soße samtiger und klarer erscheinen zu lassen und ihr einen gewissen Glanz zu verleihen. Das Dispersionsmedium (Öl/Fett) bestimmt den Zustand der Emulsion, welche in flüssiger oder fester Form vorliegen kann. Hierbei spielt die Zusammensetzung und Länge der Fettsäuren eine Rolle, da diese einen unterschiedlichen spezifischen Schmelzpunkt haben. [10]

2.2.4.3 Rheologische Eigenschaften

Einen besonderen Stellenwert haben die rheologischen Eigenschaften, weil sie viele Qualitätsparameter festlegen. Die kontinuierliche Phase legt die Viskosität und Fließeigenschaften der Emulsion fest. Obwohl sich die Tropfen der dispersen Phase wie kleine Kugeln verhalten und die Viskosität kaum ändern, nimmt deren Einfluss mit steigendem Anteil zu, weil diese sich ebenfalls verformen. Die damit verbundenen Eigenschaftänderungen sind wiederum abhängig vom Volumenanteil φ_b der dispersen Phase. Bei monodispersen Emulsionen, die Werte $< 0,74$ haben, tritt bei Scherbeanspruchung eine Deformation der Kugelform ein, sodass die Viskosität abnimmt. Im Falle eines polydispersen Systems sind die Werte größer als $0,74$ und man erkennt bereits im Ruhezustand eine Deformation in Polyederform. Steigt dieser Wert weiter entstehen geordnete Koagulationsstrukturen (Gelstruktur). Die Profilbilder dieser Mischungstypen zeigen strukturviskoses Verhalten, Plastizität und Thixotropie. [11]

2.2.4.2 Mikrobiologische Stabilität

Ein weiteres Merkmal ist die mikrobiologische Beständigkeit, die ein Maß für die Sensibilität gegenüber Mikroorganismen ist. Fischerzeugnisse zählen aus mikrobiologisch-hygienischer Sicht zu den besonders leicht verderblichen Lebensmitteln. Je nach den Erfordernissen der Proben oder des Untersuchungsauftrages werden die Fische auf Krankheitserreger wie Salmonellen oder Hygieneindikatoren wie E. Coli untersucht. Bei mikrobiellem Verderb entsteht Histamin, welches bei hohen Mengen Schwindel und Übelkeit hervorrufen kann.

Fische aus Aquakultur weisen teilweise Rückstände von Tierarzneimitteln auf. Außerdem ist ein parasitärerer Befall der Fische nicht immer ausgeschlossen. [12]

Mit zunehmendem Anteil an Wasser ist das allgemeine Risiko einer Kontamination erhöht, sodass eine O/W Emulsion einen idealen Nährboden für zahlreiche Organismen bietet. Um einer Destabilisierung entgegenzuwirken, können im Vorfeld konservierende Maßnahmen eingeleitet werden z.B. Pasteurisieren und Sterilisieren oder die Zugabe von Konservierungsmitteln. Mit der Nutzung von Emulgierhilfsmitteln ist man somit in der Lage physikalisch-chemische Reaktionen zu regulieren, womit die allgemeine Stabilität erhöht wird. So können unter Anderem gebildete elektrische Ladungen an der Grenzfläche kompensiert werden. Aber auch der Zusatz von Hydrokolloiden in der kontinuierlichen Phase ändert wesentlich die rheologischen Eigenschaften und stabilisiert das System.

2.2 Verdickungsmittel

Verdickungsmittel sind Substanzen, welche aus linearen oder verzweigten makromolekularen Polysaccharid- oder Proteinstrukturen bestehen können. Die Basis bilden sowohl tierische als auch pflanzliche Ausgangsstoffe, wobei die Bedeutung der pflanzlichen Verdickungsmittel stärker gewichtet ist. Obwohl viele dieser Hydrokolloide, wie bereits zuvor erwähnt, zur Gruppe der Ballaststoffe gehören, zeigt sich bei der Aufteilung dieser Zusatzstoffgruppe ein breites Spektrum der Klassifizierung, bei der man die Stoffe in sieben Hauptgruppen einteilen kann. [13]

2.2.1 Modifizierte Stärken

Das Reservekohlenhydrat Stärke ist eine Stoffgruppe, die durch physikalische und chemische Maßnahmen im Rahmen der technischen Industrie umgewandelt wird. Es ergeben sich modifizierte Eigenschaften, die wiederum verbesserte Verarbeitungsbedingungen bei der Herstellung von Lebensmitteln und der allgemeinen Beschaffenheit des Endproduktes schaffen. Eine Untergruppe dieser Umwandlungsprodukte bilden die Esterstärken. Die entstandenen Produkte dürfen nicht mehr als native Stärke deklariert werden, weil diese nun einer Derivatisierung unterzogen wurden. Sie erhalten nach Verordnung der Zulassung von Zusatzstoffen eine E- Nummer. Die Modifikationsverfahren können in drei Kategorien unterteilt werden:

1. Änderung der Zustandsform mit physikalischen Maßnahmen. Beispiel: Quellstärkegewinnung durch hydrothermische Vorgänge.
2. Geringfügige Umstrukturierung auf molekularer Ebene auf oxydativem, hydrolytischem oder biochemischem Wege. Beispiel: Dünnkochende Stärke durch Oxidation oder Hydrolyse.
3. Einführung funktioneller Gruppen durch chemische Reaktionen. Beispiele: Veresterung, Veretherung und Vernetzung der Moleküle.

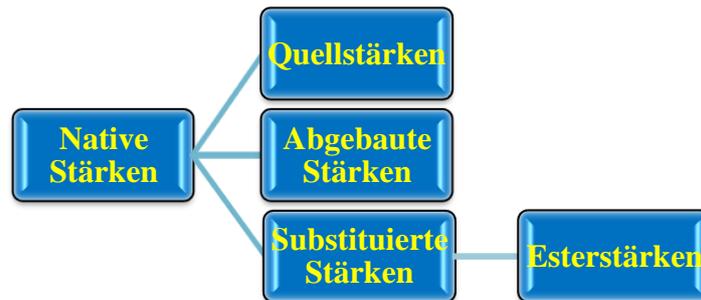


Abb. 3: Einteilung der modifizierten Stärken, Quelle: selbst erstellte Grafik

Die Wirkungsweise der Esterstärken in einer emulgierten Matrix basiert auf dem Prinzip eines Hydrokolloids. Als Verdickungsmittel und Stabilisatoren binden sie die Wassermoleküle der emulgierten Creme und fixieren somit die Struktur des Mediums und kreieren die erwünschte Viskosität. Entscheidend für ihr Einflusspektrum bzw. die Effizienz sind die chemische Struktur und der Grad der Substitution mit der diese gefertigt wurden. Diese Parameter werden stark durch die Herkunft der verwendeten Stärken beeinflusst. Das Verhältnis von Amyloperktin zu Amylose ist hierbei nennenswert. Im Folgenden werden der chem. Aufbau der Esterstärken, wichtige Eigenschaften und ihre Bedeutung in Emulsionen erläutert. [14]

2.2.1.1 Eigenschaften der Esterstärken

Hydroxylgruppen der C 2,3 Atome und bevorzugt des C 6 Atoms, weil es eine exponierte Position einnimmt, können durch Reaktionen mit Säuren oder Alkoholen Esterverbindungen ausbilden. Intermolekulare Vernetzungen entstehen, wenn die Stärke mit bi- oder polyfunktionellen Verbindungen wie z.B. mit Distärkephosphaten oder Adipinsäuren reagiert. Der Ladungscharakter der modifizierten Stärke wird durch diese ionischen Gruppen wesentlich geprägt. Substitutionsgrade von 0,01- 0,1 reichen schon aus um die Eigenschaften so zu optimieren, dass ein Einsatz in der Lebensmittelindustrie ermöglicht wird. Die Klassifizierung der Ester erfolgt nach der Wahl des Reaktionspartners. Man unterscheidet zwischen anorganischen Säuren z.B. Phosphorsäure und organischen z.B. Adipinsäure. Das Erzeugen der Ester mit Nutzung von Säuren bringt den negativen Effekt der Wasserfreisetzung mit sich.

Industrielle Verfahren bevorzugen Säurechloride in Gegenwart eines alkalischen Katalysators (Alkalihydroxide).

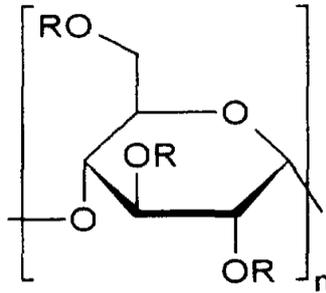


Abbildung 4 : Allgemeine chemische Struktur der Stärkeester[15]

Größte Bedeutung haben die Distärkephosphatester der anorganischen Gruppe erlangt. Ihr Veresterungsgrad liegt bei 0,03-0,04 %. Zum Herstellungsprozess benötigt man entweder Natriumtrimetaphosphat, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in wässriger Suspension. Eine Verbesserung der technologischen Vorteile bewirkt letztlich eine Acetylierung. Nach beendeter Reaktion folgen ein Reinigungsvorgang der Stärke mit Wasser und eine pH Einstellung auf 6-7. Die Trocknung kann pneumatisch oder mit Walzentrocknern realisiert werden. Die Vernetzungsenergie der Distärkephosphatester ist sehr stark und wirkt der Quellung (Zunahme der Verkleisterungstemp. um 11°C) entgegen. Außerdem nimmt die Stabilität in Bezug auf hohe Temperaturen, Rühr- bzw. Scherbeanspruchungen und Säuren zu. Weitere Eigenschaften sind eine Gefrier-Taustabilität und Minimierung der Retrogradation bzw. Synärese. Gebildete Cremes und Pasten haben eine optisch klare Struktur. Die Wasserbindekapazität kann bis zu 300 g/g Polymer betragen. [16] [17]

2.2.2 Xanthan

Mit Hilfe mikrobieller Fermentation des Organismus *Xanthomonas campestris* lässt sich das Polysaccharid Xanthan (E 415) herstellen. Substrate hierfür können Glukose, Saccharose oder Laktose sein. Die industrielle Produktion verläuft unter optimalen Konditionen mit ausgewählten MO und ermöglicht ein reguliertes Wachstum. Zu Beginn tritt eine Phosphorylierung der Substrate durch ein Hexokinase Enzym, welches Adenosintriphosphat nutzt. Die entstandenen UDP Einheiten werden als Grundbausteine für den Aufbau eines Pentasaccharids benötigt. Ein komplexer multienzymaler Prozess bildet schließlich das Xanthan.

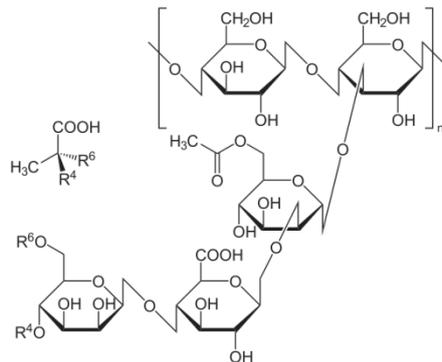


Abbildung 5 : Strukturformel Xanthan [18]

Strukturell gesehen handelt es sich bei Xanthan um ein Heteropolysaccharid mit wiederholenden Pentasaccharid Einheiten, die aus zwei D-Glucose, zwei D-Mannose und einem D-Glucuronsäure Molekül bestehen. Das Grundgerüst bildet eine β -(1-4)-Verknüpfung der D-Glucose. An jede zweite Glucoseeinheit ist α -(1-3)-glycosidisch eine β -D-Mannopyranosyl-(1-4)- β -D-glucuronopyranosyl-(1-2)-6-O-acetyl- α -D-mannopyranosyl-Seitenkette geknüpft. Die Fermentationsbedingungen bestimmen den Aufbau der Seitenkette, sodass Unterschiede im Anteil an Ketalen mit Benzoesäure entstehen. Die Gesamtstruktur kann als einfach, doppelt oder dreifach Helix auftreten. Das molekulare Gewicht liegt je nach Sorte zwischen um 1000 kDa.

Sein anionischer Charakter garantiert eine gute Löslichkeit in kaltem als auch heißem Wasser. Die hohe Wasserbindekapazität ist verantwortlich für Frost und Taustabilität. Die Viskosität des Xanthan, die durch Zugabe von Salzen kaum verändert wird, ist bei niedrigen pH-Werten und hohen Temperaturen für einen langen Zeitraum stabil, während andere Hydrokolloide ihre Viskosität unter den gleichen Bedingungen verlieren. Die hohe Viskosität der Xanthan-Lösungen ermöglicht bei niedrigen Scherraten eine Partikelsuspension und verhindert, dass Öltröpfchen zusammenfließen und verschmelzen (Koaleszenz). Wirkt eine Scherkraft auf das Produkt ein so sinkt die Viskosität. Sobald die Kraft entfernt wird, erhalten die Lösungen ihre Anfangsviskosität sofort wieder. In Kombination mit Johannisbrot- oder Guarkernmehl verbessern sich die Viskositäts- und Geliereigenschaften. Außerdem zeigte sich in Studien, das Xanthan resistent gegen enzymatischen Abbau ist. [19], [20]

2.2.2 Emulsion-Polysaccharid-Interaktionen

Modifizierte Polysaccharidstrukturen sind im Lebensmittelsektor ein essentieller Bestandteil, wenn sie dem Erhalt der charakteristischen Eigenschaften des Produktes dienen. Durch die Anlagerung funktioneller Gruppen ergeben sich höhere Wasserbindekapazitäten und eine verbesserte Löslichkeit. Sie fungieren als Verdickungsmittel und erhöhen das Wasserhaltevermögen. In diesem Kapitel werden die physikalisch-chemischen Mechanismen erklärt, welche die rheologischen Parameter beeinflussen und einen positiven Effekt in Bezug auf die Stabilisierung zeigen.

Mit dem Einbringen des Hydrokolloids, das bereits in kleinen Mengen im Bereich von 0,5 % die Viskosität der Emulsion deutlich steigert, erfolgt ein komplexer Prozess, der mit steigender Konzentration den newton'schen Fließkurvenverlauf in einen strukturviskosen umwandelt. Der hydrodynamische Radius der Stärkemoleküle ist dabei für das Wachstum der Viskosität verantwortlich. Dabei wird die Diffusion der Teilchen innerhalb der Flüssigkeit aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt, sodass die Anisotropie der Moleküle sowie die Größe und Permeabilität der Stärkestruktur mit berücksichtigt werden müssen. Die genannten Parameter werden in der Mark-Houwink-Gleichung genutzt, um ein Einflussverhältnis auf die Viskosität zu erhalten, bei der die Konstanten der Formel bei jedem Hydrokollid-Lösungsmittel Gemisch empirisch ermittelt werden :

$$\text{Gleichung 1: } [\eta] = K \cdot M^\alpha \quad \text{M: mittlere Molmasse, K, } \alpha: \text{ spez. Konstanten}$$

Die Struktur des Hydrokolloids beruht zwar im Wesentlichen auf den chem. Verknüpfungen des Moleküls, jedoch führt ein ionischer Charakter dazu, dass sich die kompakte Geometrie des Körpers in eine expandierte Konformation umwandelt, welche ein größeres hydrodynamisches Volumen aufweist. Mit dem Wachstum der Konzentration wird ein Punkt erreicht, an dem die Strukturen aufgrund der räumlichen Dichte als vernetztes Gebilde angesehen werden können. Unterhalb dieses Punktes ist der Viskositätsanstieg schwächer ausgeprägt als nach dem Überschreiten der kritischen Konzentration. Die Emulsion ist nun sehr zähflüssig und reagiert erst bei einer Scherkräfteinwirkung stark verdünnend, weil die Anordnung durcheinander gebracht wird und die Moleküle nicht mehr interagieren können. Beendet man den Schervorgang, regeneriert sich das System nach Ablauf einer spezifischen Zeit. [21]

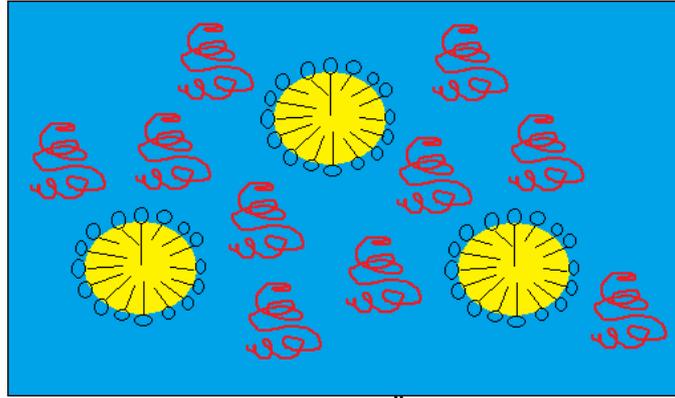


Abb. 6: Grafische Darstellung der Emulgator benetzten Öltröpfchen in der Polysaccharidlösung, Quelle: selbst erstellte Grafik

Die Verdickung des Mediums hat zur Folge, dass sich innerhalb der kontinuierlichen Phase die Bewegungen der Öltröpfchen ändern. Die allgemeine Gesetzmäßigkeit dieser Dynamik beruht auf Gravitationskräften, die als Auftriebskraft wahrgenommen wird. Entscheidend ist hierbei die Dichtedifferenz zwischen Tropfen und Lösungsmittel. Folgende Formel wird verwendet:

Gleichung 2: $F_a = V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g$ V [m³]: Volumen; ρ [$\frac{g}{cm^3}$] Dichte; g : Erdbeschl.

Die Auftriebskraft F_a wirkt der entstandenen viskoelastischen Kraft $F_{viscous}$ des umgebenden Mediums entgegen. Dabei versucht das Tröpfchen sich in vertikaler Richtung nach oben zu bewegen. Je kleiner die Dichte des Tröpfchens, desto höher ist die Auftriebsgeschwindigkeit u .

Gleichung 3: $F_{viscous} = 3\pi\eta du$ d [μm]: Durchmesser der Tröpfchen

Nimmt die Viskosität zu, so sinkt die Auftriebsgeschwindigkeit. Der Prozess des Aufrahmens kann stark reduziert werden, weil die cremige Umgebung die Teilchengeschwindigkeit verlangsamt. Die Zähflüssigkeit des Emulsionssystems reduziert zwar Koaleszenz und das Aufrahmen, jedoch sind auch andere Parameter an der Stabilisierung der Matrix beteiligt. [22]

Die räumliche Anordnung der Makromoleküle bildet zwischen den Ölpartikeln eine Barrierschicht, sodass sie sich die langkettigen und verzweigten Konstrukte behindern und den Kontakt der Ölteilchen einschränken. Es bilden sich Abstoßungspotentiale durch elektrostatische Kräfte, welche am Verdickungsmittel und Emulgator vorhanden sind, sodass Annäherungsversuche der Ölpartikel scheitern. Die ionischen Schichten des Polysaccharids sind von einer Schicht aus Gegenionen umgeben. Weitere Ionen weisen eine lockere Anordnung auf, die in die flüssige Phase hineinreicht (diffuse Schicht). Die diffuse Verteilung sorgt für ein ausgeglichenes Ladungsverhältnis. Anzahl und Abstand zwischen den Ladungen ergeben den Wert der Ladungsdichte. Da die diffuse Schicht keine starre Verbindung ist und

die Partikel in der Emulsion ständig eine Bewegung aufweisen, verwendet man bei dynamischen Vorgängen den Begriff elektrokinetisches Potential oder Zeta-Potential. Gemessen werden kann das Zeta-Potential, indem das geladene Partikel durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegt wird. Die resultierende Geschwindigkeit ist dann ein Maß für das Zeta-Potential. Die auftretenden Scherkräfte haben hierbei keinen Einfluss auf die innere gebundene Ionenschicht. Die elektrostatische Anziehung zwischen den Schichten verringert sich aber mit zunehmender Distanz, wodurch die Konzentration der zunächst überwiegend vorhandenen Gegenionen mit der Entfernung weniger wird. Wird das Zeta-Potential verstärkt, bewirkt es heftige interpartikuläre Abstoßungskräfte, so dass Aggregationen minimiert oder sogar beseitigt werden kann. Während elektrostatische/-dynamische Prozesse starke abstoßende Kräfte erzeugen, sorgen Van-der-Waals Wechselwirkungen für geringe Anziehungskräfte. Auslöser dieses Phänomens sind Elektronenbewegungen der Atome, die zu fluktuierenden Dipolen führen. Durch Schwerpunktsverlagerung dieser Rotation wird eine räumliche Trennung der Ladungen bewirkt, wodurch ein Dipol entsteht. Dipol-Dipol Wechselwirkungen sind die Folge. [23]

Die bisherigen Prozesse können in einem umfassenden Modell zusammengefasst werden und sind als DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) bekannt. Die attraktiven und repulsiven Mechanismen werden durch eine Formel dargestellt, welche die Stabilität des dispersen Systems analysiert. Die Komplexität realer Vorgänge ist eine Überlappung zahlreicher Interaktionsenergien und wird von vielen Faktoren beeinflusst, welche man nicht alle erfassen kann, jedoch liefert die Formel ein Ergebnis, das nach wie vor in wissenschaftlichen Kreisen gültig ist. Zu den genannten Faktoren lässt sich z.B. sagen, dass eine Schwankung bzw. Verlagerung der Stoffkonzentrationen im Salz- oder Säuregehalt schnell destabilisierende Effekte hervorrufen können. [24]

Zusammengefasst kann der Charakter des Hydrokolloids durch Wechselwirkungen die Destabilisierungsvorgänge in der Emulsion wesentlich beeinflussen. Molekulares Gewicht, Verknüpfungsart, Grad der Substitution und Ladung müssen stets berücksichtigt werden. Die Wahl der richtigen Konzentration wird anhand der Zusammensetzung der Emulsion getroffen. Die Kombination mit anderen Verdickungsmitteln kann synergetische Mechanismen hervorbringen, welche die Stabilität weitgehend verbessern.

3 Material und Methoden

In dem vorliegenden Kapitel werden der angewandte Vorgang zur Herstellung und die Methoden der Stabilitätsprüfungen näher beschrieben. Es werden die Funktionsweise der Geräte und Analyseverfahren der Untersuchung kurz erläutert. Verwendete Modelle der Geräte, Stoffdaten der Chemikalien und Parameter wie Temp. und Druck werden vorgestellt.

Tabelle 1 : Verwendetes Material der Versuchsreihe mit wichtigen Zusatzinformationen

Geräte	Hersteller	Konzentration/Version
Rheometer Kinexus	Malvern	Pro
pH Meter	Voltcraft	pH 100 ATC
Taschenmessgerät für Leitfähigkeit	Hanna Instruments	HI-98304
Mikroskop	Olympus	Serie BX51
Objektträger	Roth	Standard-0656
Pipette	Roth	2 ml Volumen, plastik
Rührgerät	Stephan	UMC 5 Universal
Programme		
SigmaPlot	SYSTAT GmbH	Version 11
Stream Start	Olympus	1.9
Chemikalien/Substanzen		
Xanthan	Schmidt und Co.	98 % Reinheit
Acetyliertes Distärkeadipat	Schmidt und Co.	Starch 8, < 10 % Wassergehalt
Acetyliertes Distärkephosphat	Schmidt und Co.	Erol CPS, < 6 % Wassergehalt
Eigelbpulver	Schmidt und Co.	Mayomil EGA, < 5 % Wassergehalt
Rapsöl	Holstensegen	Raffiniert
Nähragar	Roth	Plate Count Standard
Zucker	Pfeifer und Langen	99 %ig
Essigsäure	Delikato	25 %ig (Lösung)
Ascorbinsäure	Schmidt und Co.	94 %ige Reinheit (Pulver)

3.1 Herstellung der Proben

Tabelle 2 : Prozentuale Zusammensetzung der Rezepturen

Zutaten	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	L 6	L 7	L 8
Lachs		20				25		
Wasser	55,08	54,68	51,66	51,26	51,65	51,3	48,43	48,03
Rapsöl	20		24		18,75		22,5	
Emulgator		0,8				0,75		
Xanthan	0,4		0,36		0,375		0,3375	
Stärke	2,8 ¹	3,2 ²	2,4 ¹	2,8 ²	2,625 ¹	3,0 ²	2,25 ¹	2,65 ²
Zucker	0,6			0,5			0,45	
Essigsäure			0,3				0,25	
Ascorbinsäure	0,02		0,025		0,02		0,025	

1= E 1422, 2= E 1414

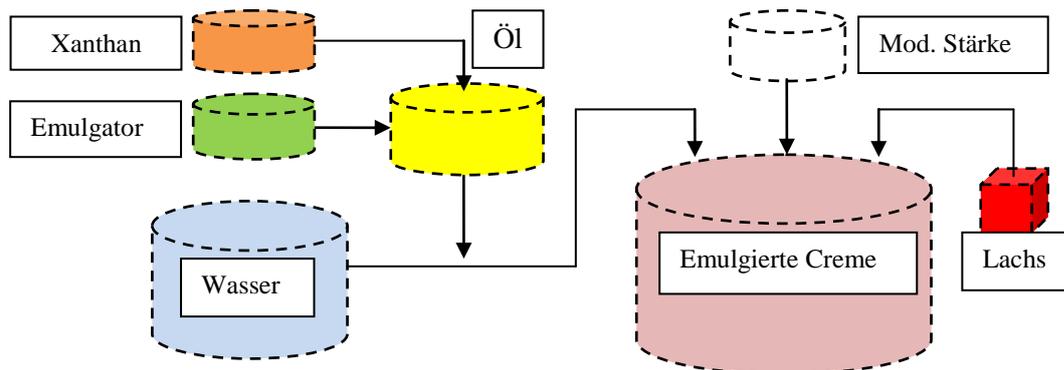


Abbildung 7 : Schematische Darstellung der zur Herstellung der Creme

Der Emulgator wird zusammen mit dem Xanthan in das Öl eingemischt. Unter ständigem Rühren wird der Wasserphase in das Öl beigefügt. Die entstandene Emulsion wird mit der modifizierten Stärke eingedickt. Die Lachsbestandteile werden zum Schluss beigefügt. Nach einer Ruhezeit von vier Stunden wird die Essigsäure hinzugegeben.

Durch das Modifizieren der zeitlichen Parameter und einiger Änderungen der Abläufe kann man das Emulgierverfahren, welches in Abb. 7 beschrieben wurde, mehrmals anwenden. Im Folgenden werden drei Herstellungsmethoden getestet:

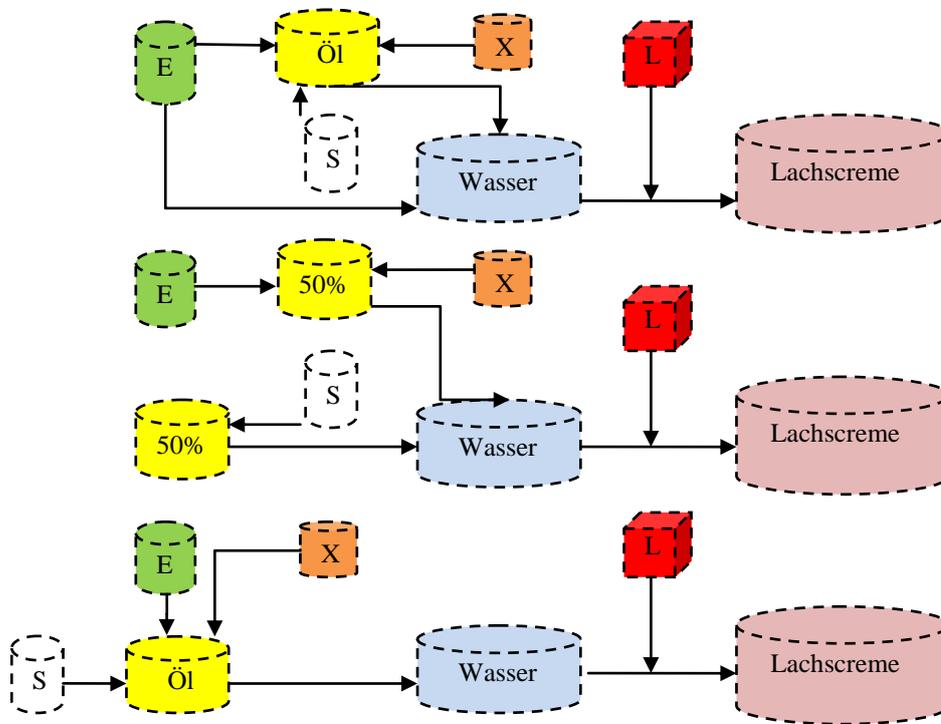


Abb.8 : Fließbilder zur Herstellung der Proben: 1. Methode (oben), 2. Methode (mitte) und 3. Methode (unten)

1. Im ersten Versuch wird der Emulgator in gleichem Verhältnis auf die Wasser- und Ölphase aufgeteilt. Zunächst wird das Wasser bei 600 u/min 100 s gerührt. Es folgt das Einbringen der Öl-Emulgator Mischung, in der sich bereits das Xanthan und die Stärke befinden. Nach einer Mischzeit von drei Minuten werden sowohl die Lachsbestandteile als auch Zucker und Konservierungsstoffe/Säuerungsmittel beigelegt. Die Drehzahl wird auf 3000 U/min erhöht und weitere zwei Minuten vergehen bis der Gesamtmischvorgang abgeschlossen ist.

2. Beim Premix des zweiten Verfahrens werden 50 % des Ölanteils mit der ausgewählten Stärke zusammen mit dem Wasser, in dem sich bereits Zucker, Essigsäure und Ascorbinsäure befinden, bei 800 U/min 120 s lang gemischt. Anschließend wird die Öl-Emulgator-Stärke Mischung langsam durch das Schlauchsystem beigelegt. Befindet sich das komplette Öl im Rührkessel wird die Drehzahl auf 3000 U/min erhöht und der Inhalt wird weitere 120 s gemischt. Zum Schluss wird der Lachs eingebracht und es folgt die letzte Mischphase bei 3000 U/min., welche 90 s dauert.

3. Die letzte Methode beinhaltet eine Anrührphase der reinen Wasserphase von ca. 90 s. Innerhalb dieser Zeit wird langsam über das Schlauchsystem die Öl-Emulgator-Stärke Mischung bei einer Drehzahl von 600 u/min beigelegt. Befindet sich der gesamte Ölanteil im Behälter, wird die Drehzahl auf 3000 u/min erhöht, sodass der Inhalt weitere 120 s gemischt wird. Als nächstes werden die Lachsbestandteile eingebracht und die Creme wird zusätzliche 100 s gemischt. Nach einer Ruhezeit von vier Stunden wird die Essigsäure hinzugegeben.

Temperaturbereich zwischen -20°C - 100°C . Das Arbeitsvolumen des Behälters liegt bei 0,5-2,5 L. Das Rührelement besteht aus zwei glatten, geschwungenen Messern. Die Leistung des Hauptmotors wird ohne Getriebe direkt auf die Messer übertragen. Dieser Drehstrommotor wird mit einer speziell für Dauerbetrieb ausgelegten, elektronischen Frequenzsteuerung für einen Drehzahlbereich von ca. 300 - 3000 min^{-1} gesteuert. Bei der Rotation wird für ein optimales Ergebnis zusätzlich manuell ein Räumearm verwendet, welcher die Randzonen des Behälters abstreift. Alle produktberührenden Teile bestehen aus Edelstahl-Rostfrei bzw. anderen physiologisch unbedenklichen Werkstoffen.

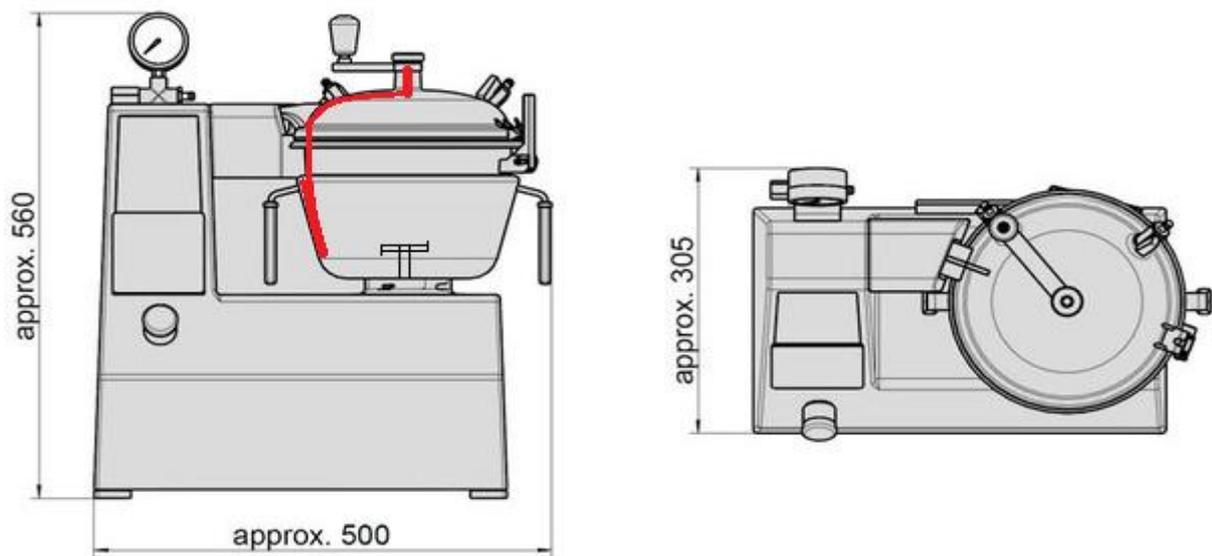


Abbildung 8 : Darstellung UMC 5 electronic. Links sieht man die Frontalansicht und rechts die Draufsicht. Die Größenangaben sind in mm. Der Räumearm ist in rot gekennzeichnet. [25]

Um repräsentative Werte zu erhalten, wird ein Gesamtvolumen von 1,7 L genutzt. Die Zutaten werden mit einer Sartorius Waage mit einer Genauigkeit von 0,1 g abgewogen. Während des Versuchs wird zunächst der Behälter mit Wasser gefüllt. Nach dem Erzeugen des Vakuums kann eine Drehzahl von 500 u/min eingestellt werden. Ein Schlauchsystem, welches mit der Apparatur verbunden ist, saugt das Öl, in dem sich sowohl das Xanthan und der Emulgator befinden, an. Die Leistung des Rührers wird auf 3000 U/min erhöht und die Zutaten werden zwei Minuten lang gemischt. Es ergibt sich eine Gesamtarbeitszeit von ca. 3:30 Minuten. Da der obere Schutzdeckel transparent ist, kann man die ganze Zeit die Vorgänge im Inneren betrachten. Somit ist es möglich unnötige Rührzeiten zu vermeiden, weil man durch das Betrachten der Probe schnell erkennt, ob der gewünschte Endzustand bereits erreicht worden ist.

3.2 Versuchsstand Rheometer

Die Viskosität gibt das Maß der Zähflüssigkeit eines Fluids an. Die wirkenden Reibungskräfte der Molekülschichten bestimmen maßgeblich den Verwendungszweck dieser Stoffe. Die Bindungen der Teilchen in einer Flüssigkeit erzeugen einen Widerstand, der überwunden werden muss, um eine Bewegung zu schaffen. Steigt die Viskosität, nimmt die Fluidität ab. Bei der Einwirkung einer Kraft auf die Oberfläche entsteht ein Geschwindigkeitsgradient innerhalb des Fluids, da die Haftungsenergie (Kohäsion) der obersten Fluidschicht diese schneller bewegt als die unteren Schichten. Die Ableitungen dieser Zusammenhänge lassen sich als Schergeschwindigkeit und Schubspannung darstellen. [26]

Gleichung 4 $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; η : dynamische Viskosität, Pa: Druck $[\text{N}/\text{m}^2]$

Gleichung 5 $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$; Schergeschwindigkeit

Gleichung 6 $\tau = \frac{F}{A}$; Schubspannung, F: Kraft $[\text{N}/\text{m}^2]$, A: Fläche [33]

Ist die Beziehung [6] zu [5] linear, so handelt es sich um ein Newton'sches Fluid. Jedoch weisen viele Substanzen ein anderes Verhalten auf. Die Dauer und Krafteinwirkung auf das Medium während des Rührprozesses bestimmen den Verlauf der Kurve.

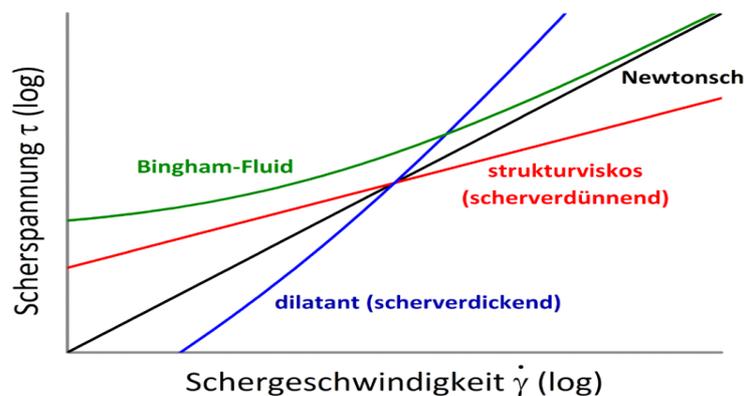


Abbildung 9 : Logarithmische Darstellung verschiedener Fließkurven [27]

Zur Untersuchung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur wurde das Analysegerät Kinexus Pro der Firma Malvern genutzt. Die Messwerte dieses Apparates sind im Rahmen der Betriebsparameter sehr genau, sodass man entsprechend mit einer Arbeitszeit von ca. einer Stunde je Probe rechnen muss. Der Typ des Messsystems muss für den entsprechenden Probentyp und die Prüfung geeignet sein.

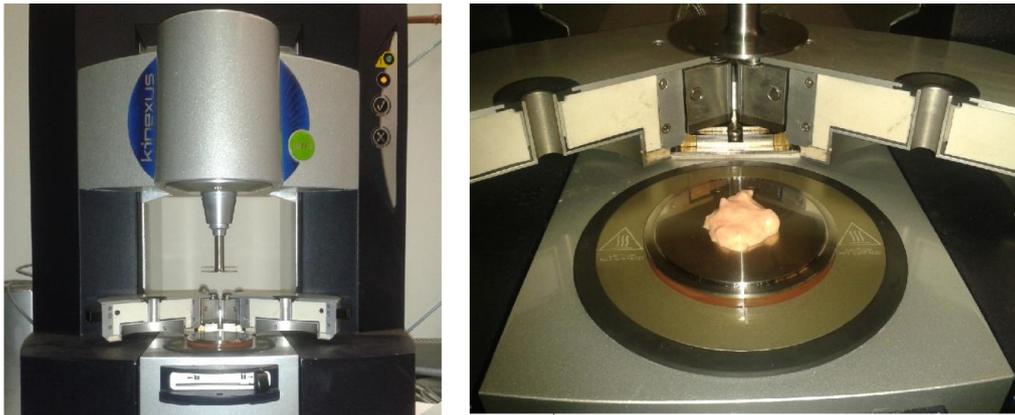


Abb. 10: links: Frontalansicht der gesamten Apparatur mit geöffneter Schutzhaube; rechts: Nahaufnahme der Unterplatte mit Probematerial

Eine vorprogrammierte Erstellung der Abfolge mit steigender Scherbeanspruchung liefert an den ausgewählten Haltepunkten die gewünschten Messdaten. Das Rheometer besteht aus einem Rührtrieb, in welchen verschiedene Rührorgane eingesetzt werden können und einer unteren Druckplatte, auf dem die Probe liegt. Die Messgeometrie, die speziell für die rheologische Charakterisierung von Dispersionen und anderen komplexen Flüssigkeiten sowie weichen Feststoffen entwickelt wurde, kann durch ein Plug&Play System schnell angebracht werden und wird mit Hilfe einer automatischen Konfiguration nutzbar gemacht.

Tabelle 3 : Geometriedaten der verwendeten Messelemente

Bezeichnung	Durchmesser [mm]	Winkel	Oberflächenrauheit
PL 6550898 SS (Unterplatte)	65	0°	$R_a \leq 0,76 \mu\text{m}$
CP4/ 40SR02188 SS (Zylinder)	40	0,5°	$R_a \leq 0,76 \mu\text{m}$

Die Scherrate und Temperatur können manuell eingestellt werden. Durch einen externen Wärmeregler ist es möglich Temperaturen im Bereich von $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ – $70 \text{ }^\circ\text{C}$ zu nutzen. Die zu messende Probe wird im Spalt zwischen zwei Körpern, einem Zylinder und der Platte, eingebracht. Diese bestehen aus dem Edelstahl Typ 316, der ein austenitisch, rostfreier Stahl mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit ist. Ein Teil der Anordnung rotiert oder oszilliert mit definierter Geschwindigkeit, während der andere ruht. Aus der Geometrie der Messanordnung und der Geschwindigkeit des bewegten Teiles ergibt sich die Schergeschwindigkeit. Das zur Aufrechterhaltung der Bewegung notwendige Drehmoment wird gemessen, woraus sich dann die Schubspannung und damit die Viskosität ermitteln lassen. [28]

3.3 Mikroskopische Tropfengrößenbestimmung

Um den Aufbau der Öltröpfchen einer Emulsion zu erfassen, kann eine lichtmikroskopische Untersuchung schnell Ergebnisse liefern. Es ist möglich eine Aussage über Größe, Verteilung und Homogenität der Probe zu machen. Durch mehrmalige Aufnahmen in festgelegten Zeitabständen können Koaleszenzerscheinungen betrachtet werden. Diese Methode ist abhängig von der Größe der Tröpfchen und eignet sich nur ab einem Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$.

Bei mikroskopischen Aufnahmen wirken im Wesentlichen sechs Elemente zusammen. Das Okular (1), welches in verschiedenen Vergrößerungsstufen verfügbar ist, ist eine dem Auge zugewandte Linse. Das Objektiv (2), das dem untersuchten Körper zugewandt ist, bildet die 2. Vergrößerungsstufe. Das Mikroskopsystem ist mit mehreren Objektiven ausgestattet, zwischen denen mit einem Revolver-Mechanismus gewechselt werden kann. Die Objektive haben Vergrößerungen zwischen 10- und 100-fach. Die Gesamt-Vergrößerung des Mikroskops errechnet sich durch Multiplikation der Vergrößerungen der 1. und der 2. Vergrößerungsstufe. Der Objektträger (3) ist am Objektisch (4) befestigt. Damit das Licht der unterhalb des Objektträgers angebrachten Lichtquelle (6) das Objekt optimal ausleuchtet, haben Durchlicht-Mikroskope ein gesondertes Linsensystem, den sogenannten Kondensator (5). Kondensator und Objektisch können gemeinsam zum Scharfstellen des Objekts in senkrechter Richtung verschoben werden. Eine elektrische Lichtquelle wird bei modernen Mikroskopen eingesetzt. [29]



Abbildung 11: Foto des genutzten Mikroskops Olympus Serie BX51 mit Nomenklatur

Mit dem Olympus Mikroskop, welches über ein USB-Kabel mit einem Computer verbunden ist, werden in einem Zeitraum von zwei Wochen an jedem zweiten Tag Fotos mit den Vergrößerungsstufen 10x(5;10;20;50;100) gemacht. Die Visualisierung der Aufnahmen erfolgt durch das Bildanalyseprogramm Olympus Stream. Die Bildauflösung liegt bei 1920x1374. [30] Das Probematerial wird zwischen zwei Objektträgern (76x26 mm) der Firma Roth aufgetragen. Das Verwenden von Klebebandstreifen an den Seiten erzeugt eine definierte Schichtdicke. Als Referenzwerte werden die reinen Emulsionen, die nicht mit Stärke oder Xanthan verdickt wurden, ebenfalls untersucht.

3.4 Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit

Aufgrund der Volumenanteile eignet sich der Emulsionstyp O/W zur Leitfähigkeitsmessung. Es ist möglich an verschiedenen Positionen des Testexemplars Messungen durchzuführen, da die kontinuierliche Phase das Wasser ist. An der Oberfläche der Emulsion kann durch die Aufrahmung die Leitfähigkeit abnehmen, da es zu einer Zunahme der nichtleitenden Öltröpfchen-Konzentration kommt. Durch Sedimentation nimmt dieser Wert andererseits am Boden zu. Nennenswerte Änderungen treten bei einer natürlichen Lagerung erst nach langer Wartezeit ein, sodass die Analysen beschleunigt werden, indem die Probe einer Temperaturbehandlung ausgesetzt wird. [31]

3.5 Mikrobiologische Analyse

Zur Ermittlung der Gesamtkeimzahl wird die Methode Din EN ISO 4833-1 benutzt. Als internationale anerkannte Norm beruht dieses Verfahren auf einer horizontalen Zählung von in einem festen Medium wachsenden und Kolonien bildenden Mikroorganismen mittels Gussplattenverfahren nach aerober Bebrütung bei 30 °C. Mit diesem Verfahren werden Produkte, die für den menschlichen Verzehr oder als Futtermittel bestimmt sind, untersucht.

Die vorliegende Norm wird für Folgendes empfohlen:

- um zuverlässige Keimzahlen zu erhalten, wenn eine niedrige Nachweisgrenze (unterhalb 10^2 /g beziehungsweise ml für flüssige Proben und unter 10^3 /g für feste Proben) festgelegt ist.
- für Produkte, bei denen zu erwarten ist, dass sie schwärmende Kolonien enthalten, die Kolonien anderer Organismen verschleiern.

Es werden alle Mikroorganismen (Bakterien, Hefen und Schimmelpilze) gezählt, die unter den Bebrütungsbedingungen anwachsen. Es werden in erster Linie aerobe und fakultative anaerobe, mesophile Keime erfasst. Diese Norm dient dem gesundheitlichen Verbraucherschutz sowie der Qualitätssicherung. [32]

Bei der Testreihe dieser Untersuchungen werden insgesamt 2x8 Rezepturen einer Kurzzeit bzw. Langzeitanalyse unterzogen. Zunächst werden die ersten acht Rezepturen einer Bebrütung bei 30°C unterzogen und dann analysiert. Die restlichen acht werden erst nach einer siebentägigen Aufbewahrung bei einer Temperatur von 6°C +/-1°C getestet. Das Plattengußverfahren kommt zum Einsatz: Eine geringe Menge einer Rohkultur oder einer verdünnten Bakteriensuspension gibt man in sterilen, flüssigen, auf 50 °C abgekühlten Nähragar (Nährboden) hinein, der dann durch Schütteln gut durchgemischt und in sterile Petri-Schalen ausgegossen wird. Nach dem Erstarren des Agars werden die Platten bebrütet. Die voneinander getrennten Keime wachsen zu makroskopisch sichtbaren Kolonien aus, die gezählt oder zur Gewinnung von Reinkulturen abgeimpft werden können. Aus der Koloniezahl wird die Anzahl der vermehrungsfähigen Keime (Lebendkeimzahl) in der Ausgangssuspension bestimmt; es werden aber in der Regel nur die Mikroorganismen erfasst, die auf dem verwendeten Nähragar gut wachsen können. Die Probenmenge liegt im Bereich von 80-86 g. Als Verpackungsmaterial wurde ein PET Glas mit Schraubdeckel der Firma pesca GmbH verwendet.

3.6 Ermittlung der chemischen Stabilität

Um die chemische Stabilität der Proben zu untersuchen werden zwei Kennzahlen bestimmt: Die Peroxidzahl und der pH Wert. Die Peroxidzahl (POZ) gibt das Maß für den Gehalt eines Fettes oder Öles an peroxidisch gebundenem Sauerstoff (insbesondere Hydroperoxiden) an und dient neben anderen Kennzahlen der Beurteilung des Oxidationsgrades. Angegeben wird sie als Milliäquivalente aktiven Sauerstoffs, die in 1 kg Fett enthalten sind. Bei rohen, gepressten Ölen liegt die Peroxidzahl zwischen 5 und 20, bei raffinierten Ölen zwischen 0 und 1. Der pH-Wert ist ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung. Er ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität und eine dimensionslose Zahl. Im Lebensmittelbereich dient er unter anderem als Indikator für mikrobiologischen Verderb. [33]

Das Verfahren der POZ Bestimmung ist anwendbar solange die Probe ein Peroxidgehalt von 0 bis 30 Milliäquivalenten aktivem Sauerstoff pro Kilogramm aufweist. Wie bereits zuvor wird auch hier eine Untersuchung am Tag 0 und eine Untersuchung nach einer definierten Lagerzeit (168 h) vorgenommen. Durch eine Soxhlet Apparatur wird zunächst die Fettphase der Emulsion extrahiert. 5 g Probe werden genau in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach Zugabe von 50 mL des Eisessig-Isooctan-Gemisches (3+2) wird die Probe unter Umschwenken gelöst. Nun werden 0,5 mL der gesättigten Kaliumiodidlösung hinzugegeben,

der Kolben verschlossen und genau 60 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden sofort 100 mL dest. Wasser zugegeben. Das ausgeschiedene Iod wird unter kräftigem Schütteln mit 0,1_nNatriumthiosulfat-Maßlösung titriert. Sobald die Gelbfärbung zu verschwinden beginnt wird Stärkelösung hinzugegeben und bis zum Endpunkt titriert. Man sollte darauf achten durch wirklich kräftiges Umschwenken wirklich das gesamte Iod in die wässrige Phase zu überführen. Die Titration ist beendet, wenn die Farblosigkeit mindestens 30 sec bestehen bleibt. Auf die gleiche Weise wird ein Blindversuch durchgeführt. Hier sollte nicht mehr als 0,1 mL der Thiosulfatmaßlösung verbraucht werden. [34]

Bei der Messung der pH Werte werden die Proben in Reagenzgläsern mit festen Markierungen aufbewahrt. Die pH-Elektrode wird vor Beginn der Untersuchungen an den jeweiligen Tagen kalibriert und danach bis zur markierten Eintauchtiefe eingeführt. Es erfolgt jeweils eine Doppelbestimmung. Nach jeder Messung wird die Sonde mit destilliertem Wasser abgespült.

3.7 Sensorische Testmethoden

Die Sensorischen Tests der Cremes sollen in erster Linie Textureigenschaften beurteilen, da optische Unterschiede minimal sein werden. Erwünscht sind glatte Oberflächen, ein sanftes Mundgefühl und ein markanter Geschmackseindruck. Körnige Strukturen hingegen wirken meist unangenehm und werden als Störfaktor betrachtet. Das Fließverhalten ist ebenfalls entscheidend und wird durch die Viskosität geprägt. Dabei wird besonders auf die Streichfähigkeit geachtet. Die Harmonie sämtlicher Inhaltsstoffe steht im Vordergrund der Beurteilung.

Für die hergestellten Cremes werden zwei sensorische Analysemethoden verwendet: Die Rangordnungsprüfung liefert allgemeine Informationen über alle Sinneseindrücke und bewertet die Proben in verschiedenen Kategorien. Damit lassen sich sowohl positive, als auch negative Aspekte erkennen und ergeben ein Gesamtprofil. Proben können in Testgruppen eingeteilt werden, sodass beide Konzentrationen desselben Stoffes (Lachsanteil) geprüft werden. Als zweite Methode ist ein Texturprofil auf der Basis von Merkmalen, die in einer Intensitätsskala zu sehen sind, geeignet. Hier können die detaillierten Unterschiede der Rezepturen erfasst werden. Die Kombination der beiden Analysen optimiert den Prozess der Produktentwicklung. [35]

4 Ergebnisse

4.1 Ergebnisse verschiedener Rührprozesse

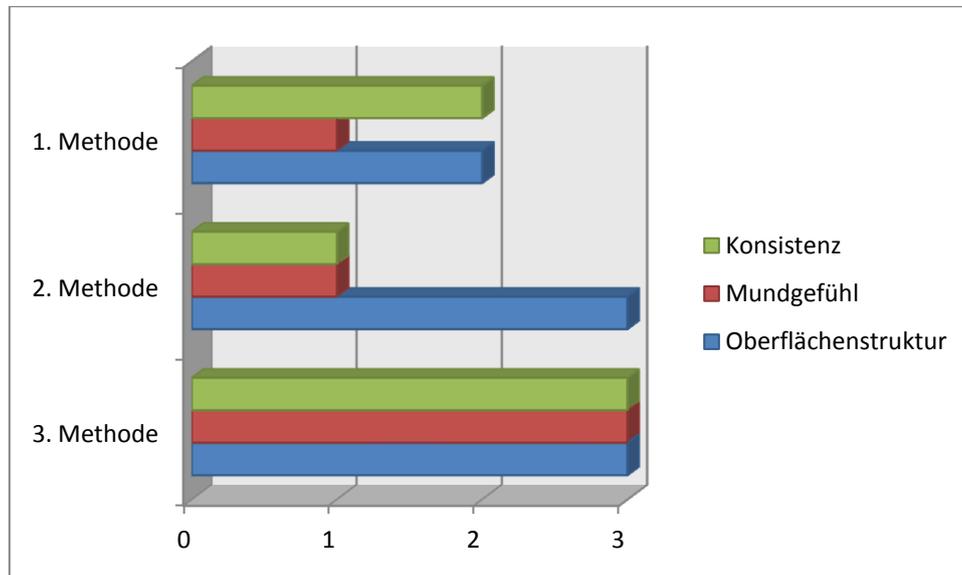


Abb. 13 : Balkendiagramm mit bewerteten Attributen(1= schlecht, 2= akzeptabel, 3= gut) der erzeugten Cremes

1. Methode: In Bezug auf die Konsistenz war die erste Creme nicht zufriedenstellend und etwas zu flüssig. Eine gute Streichfähigkeit war nicht gegeben. Ein unangenehmes Mundgefühl entstand beim Verzehr. Die glänzende und glatte Oberfläche wirkte nicht ansprechend.

2. Methode: Die Konsistenz dieser Creme war völlig ungeeignet für weitere Versuche. Wie im ersten Versuch war auch hier ein unbefriedigendes Mundgefühl vorhanden. Die Oberfläche wies eine bessere und weniger glänzende Struktur auf.

3. Methode: Alle Parameter der dritten Creme waren zufriedenstellend. Die Konsistenz war für ein streichfähiges Produkt gegeben. Sämtliche Folgeuntersuchungen wurden mit den Cremes gemacht, die mit der 3. Methode hergestellt wurden.

4.2 Rheologische Eigenschaften

Tab. 4 : Messdaten der Cremes [20 % Öl; 20 % Lachs] bei verschiedenen Temp. mit steigender Scherrate

Shear Rate	Viscosity-L 1 20°C [Pas]	Viscosity- L 1 6°C [Pas]	Viscosity-L 2 20°C [Pas]	Viscosity-L 2 6°C [Pas]
1	69	138,16	70,266	167,52
1,585	48,58	84,833	45,8	114,4
2,512	32,86	51,622	28,85	73,7
3,981	22,38	32,86	18,35	48,3
6,31	15,23	20,876	11,58	28,9
10	10,03	13,566	7,303	16,38
15,85	6,229	8,175	4,511	10,56
25,12	4,015	5,156	2,931	6,82
39,81	2,095	3,156	1,898	4,442
63,1	1,346	1,927	1,171	2,234
100	0,8294	1,292	0,793	1,431
158,5	0,5264	0,8571	0,532	0,905
251,2	0,284	0,538	0,3505	0,506
393,1	0,151	0,3452	0,2335	0,307
631	0,077	0,232	0,083	0,203

Der Unterschied von 1,2 Pas zwischen den Werten von L1 und L2 ist bei einer Scherrate von 1 s^{-1} ist minimal, obwohl der Stärkeanteil zum Wasser in der Basisemulsion um 0,8 % auf 5,8 % wächst. Wird eine Temperaturerniedrigung vorgenommen ändert sich jedoch dieses Verhältnis. Das Absenken der Temperatur führt zu einem Viskositätsanstieg von L1 um ca. 100 %, während der Wert von L2 um 138 % steigt. Die Viskosität von L2 ist dann um 21% größer. Der Verlauf der Messdaten bei Erhöhung der Scherrate zeigt, dass L1 anfangs mehr Widerstand gegenüber einer Krafteinwirkung zeigt. Bei Scherraten, die größer als 100 sind, reagiert L1 jedoch sensibler gegenüber einer Krafteinwirkung als L2. Im kalten Temperaturbereich sind die Unterschiede im allgemeinen Verlauf geringer.

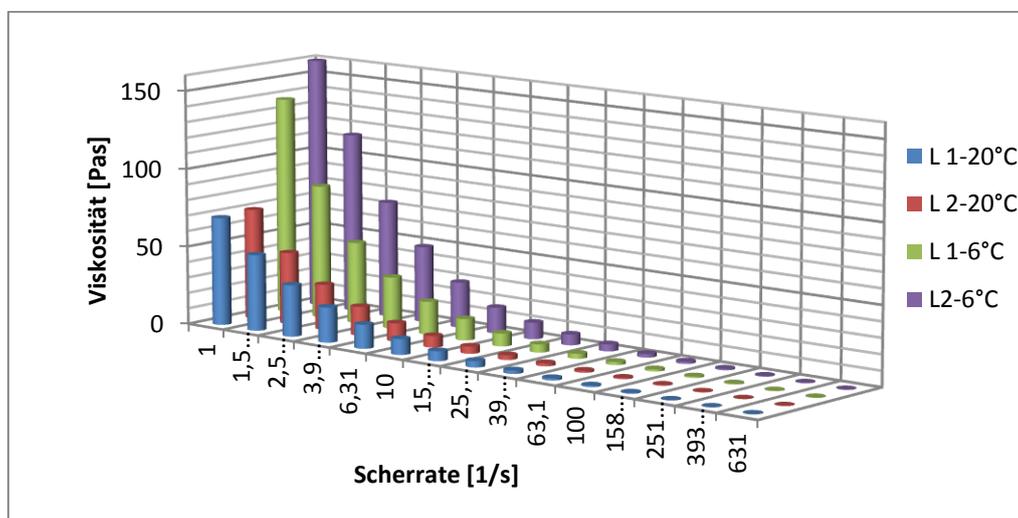


Abb. 12: Viskositätsverlauf der Proben L1 und L2 bei steigender Scherrate und verschiedenen Temp.

Tab. 5 : Messdaten der Cremes [24 % Öl; 20 % Lachs] bei verschiedenen Temp. mit steigender Scherrate

Shear Rate	Viscosity-L 3 20°C [Pas]	Viscosity- L 3 6°C [Pas]	Viscosity-L 4 20°C [Pas]	Viscosity-L 4 6°C [Pas]
1	61,35	147,8	64,92	183,21
1,585	40,58	91,46	40,9	120,73
2,512	26,24	56,06	24,6	78,6
3,981	15,08	37,6	16,66	51,022
6,31	8,83	24,92	10,876	32,87
10	5,03	14,183	7,566	20,102
15,85	3,139	9,44	4,975	12,061
25,12	2,115	6,046	3,156	7,831
39,81	1,225	3,899	2,056	4,954
63,1	0,664	2,38	1,327	3,08
100	0,419	1,425	0,8841	1,94
158,5	0,253	0,935	0,5271	1,29
251,2	0,134	0,6031	0,358	0,73
393,1	0,102	0,403	0,2352	0,518
631	0,056	0,2405	0,131	0,327

Der Ölanteil dieser Proben ist um 4 % größer als bei den Vorgängerrezepturen. Die Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1} ist aber im Vergleich zu den Werten von L1 und L2 niedriger. L3 ist um 11 % kleiner als L1 und L4 ist um 8 % kleiner als L2. Der Unterschied zwischen den Rezepturen ist hierbei etwas größer und liegt bei ca. 3,5 Pas. Die Rezepturänderung, speziell das Xanthan/Stärke/Wasserverhältnis, zeigt somit deutliche Resultate. Die Temperatursenkung bringt hohe Wachstumsraten der Viskosität von ca. 140 % bei L3 und 180 % bei L4 hervor. Es wird deutlich, dass die Rezepturen sich mit der Steigerung der Scher rate bei Raumtemperatur gleich verhalten. Bei niedrigeren Temperaturen und höheren Scheraten sinkt die Viskosität von L3 schneller als L4, was sich durch den Vergleich der Werte bei einer Scherrate von 631 und z.B. 63,1 zeigt.

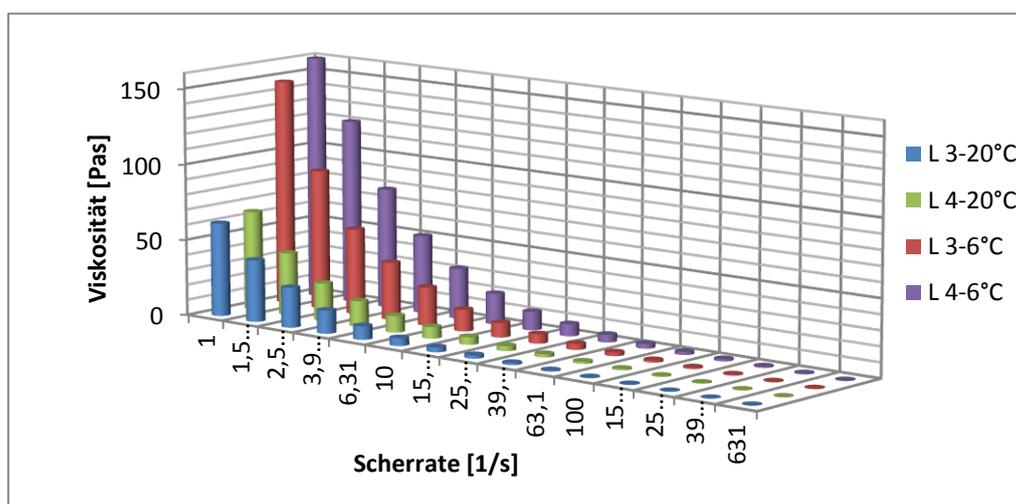


Abb. 13 : Viskositätsverlauf der Proben L3 und L4 bei steigender Scherrate und verschiedenen Temp.

Tab 6 : Messdaten der Cremes [18,75 % Öl; 25 % Lachs] bei verschiedenen Temp. mit steigender Scherrate

Shear Rate	Viscosity-L 5 20°C [Pas]	Viscosity- L 5 6°C [Pas]	Viscosity-L 6 20°C [Pas]	Viscosity-L 6 6°C [Pas]
1	78,57	178,9	81,34	194,42
1,585	55,3	120,16	47,93	142,6
2,512	38,38	76,49	29,326	93,2
3,981	20,85	50,284	17,76	62,2
6,31	12,95	31,501	11,101	38,5
10	7,68	20,441	7,017	23,9
15,85	5,303	11,852	4,084	14,9
25,12	2,711	8,615	2,49	10,2
39,81	1,831	5,134	1,472	6,824
63,1	1,098	3,394	0,912	4,29
100	0,751	1,976	0,6143	2,63
158,5	0,4232	1,227	0,3936	1,711
251,2	0,2627	0,72	0,251	1,12
393,1	0,1505	0,48	0,1643	0,693
631	0,095	0,29	0,1042	0,466

Mit der Erhöhung des Lachsanteils auf 25 % sind auch die Werte der Viskosität gestiegen. Der Mittelwert der Proben bei 20°C liegt bei 79,955 Pas und ist damit 20 % höher als der Mittelwert aller Proben mit 20 % Lachsanteil. Die Viskosität der Proben unterscheidet sich bei einer Scherrate von 1 s⁻¹ um 2,77 Pas. Der Unterschied bei kalten Temperaturen liegt bei ca. 15,5 Pas und ist damit um 5 % kleiner als bei den Rezepturen L1-L4, welche einen größeren Ölanteil haben. Die Einstellung einer Scherrate von 10 s⁻¹ zeigt bei beiden Proben eine analoge Entwicklung zu den Vorgängerrezepturen. Die Temperaturerniedrigung bewirkt, dass die Werte bei L5 um 127 % und L6 um ca. 139% steigen. Bei 20°C reagiert L6 bis zu einer Schererate von 100 s⁻¹ sensibler auf Kräfteinwirkungen als L5. Der Verlauf der Werte im kalten Bereich ist im Verhältnis ähnlich.

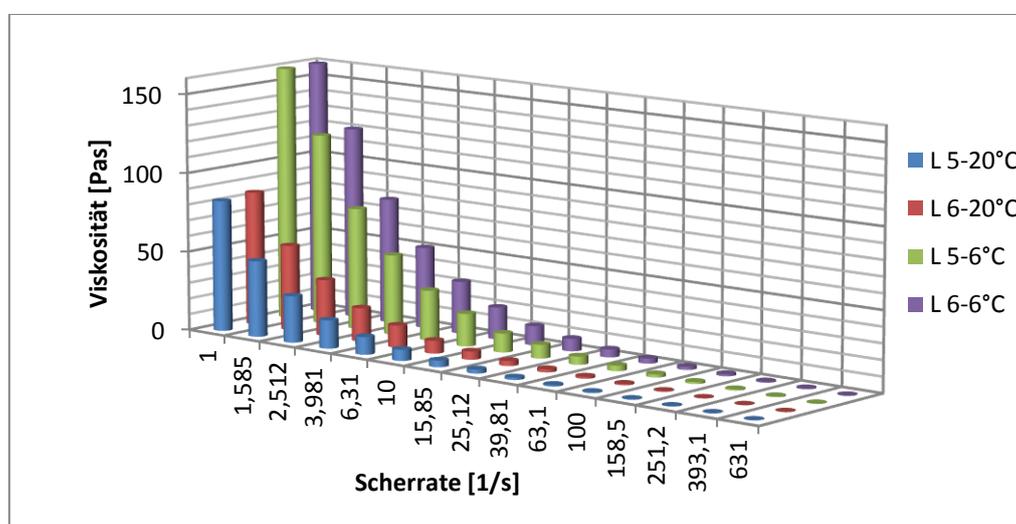


Abb. 14 : Viskositätsverlauf der Proben L5 und L 6 bei steigender Scherrate und verschiedenen Temp.

Tab. 7 : Messdaten der Cremes [22,5 % Öl; 25 % Lachs] bei verschiedenen Temp. mit steigender Scherrate

Shear Rate	Viscosity-L 7 20°C [Pas]	Viscosity- L 7 6°C [Pas]	Viscosity-L 8 20°C [Pas]	Viscosity-L 8 6°C [Pas]
1	72,62	173,2	75,91	189,1
1,585	45,36	115,28	53,29	130,18
2,512	27,44	74,033	33,19	79,47
3,981	16,72	47,172	18,63	52,21
6,31	9,64	29,804	11,9	34,09
10	5,724	18	7,49	21,446
15,85	3,471	11,024	4,725	13,224
25,12	1,922	7,315	3,031	8,823
39,81	1,091	4,733	1,874	5,751
63,1	0,636	2,731	1,077	3,49
100	0,417	1,829	0,663	2,33
158,5	0,543	1,147	0,3502	1,511
251,2	0,349	0,676	0,231	0,921
393,1	0,104	0,441	0,1513	0,619
631	0,0891	0,284	0,0868	0,392

Bei Raumtemperatur unterscheidet sich die Viskosität der Proben mit der Einstellung einer Scherrate von 1 s^{-1} um 3,29 Pas und der Mittelwert liegt bei 74,44 Pas. Somit ist der Mittelwert im Vergleich zu den Vorgängerproben um mehr als 5 Pas gesunken, was einer Erniedrigung von 7 % entspricht. Der Unterschied der Viskosität bei kalten Temperaturen liegt bei 15,9 Pas. Die Wirkung der Scherverdünnung ist bei beiden Proben ähnlich. Die Sensibilität auf Temperaturveränderungen ist aber bei L8 größer. Wird die Temperatur reduziert, steigen die Werte um 138 % (L7) bzw. 149 % (L8). Mit der Betrachtung aller Proben wird deutlich, dass sämtliche Rezepturen wie erwartet einen strukturviskosen Verlauf aufzeigen und es keine ungewöhnlichen, starken Schwankungen im Verlauf gibt.

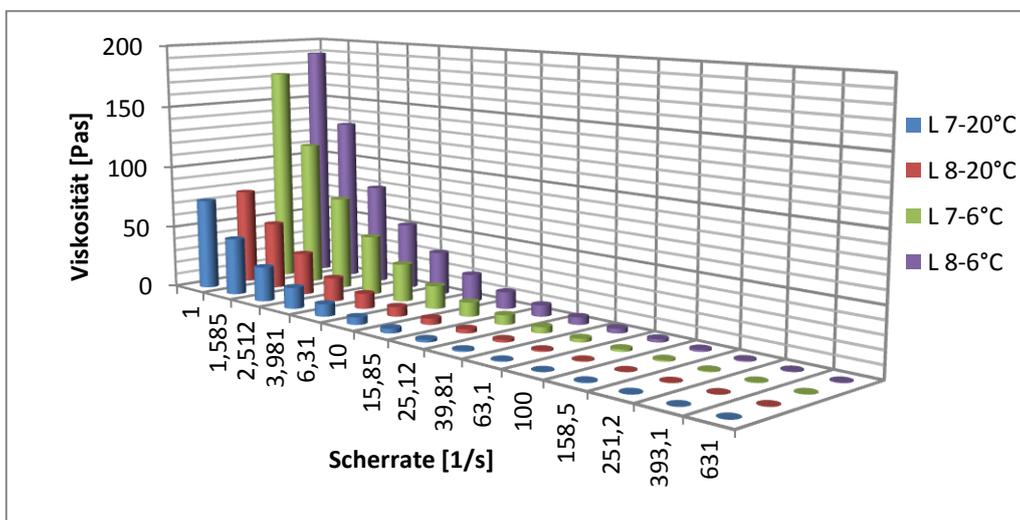


Abb. 15 : Viskositätsverlauf der Proben L7 und L8 bei steigender Scherrate und verschiedenen Temp.

4.3 Tropfengrößenbestimmung und Entwicklung

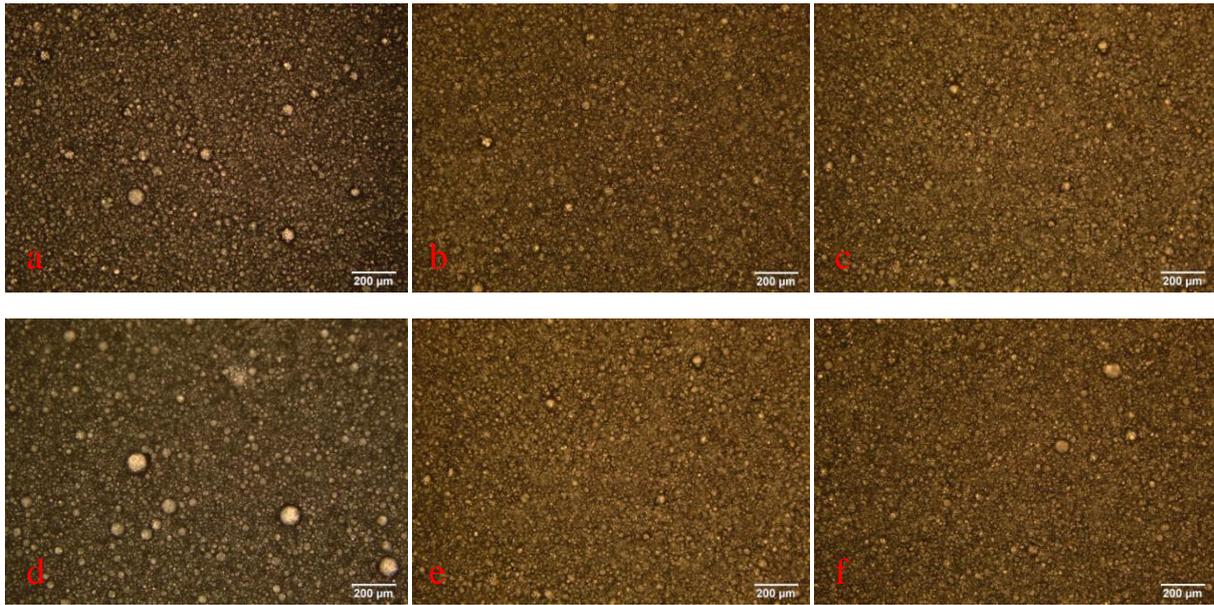


Abbildung 16 : Mikroskopische Aufnahmen der Öltröpfchen am Tag 0. a: Rohemulsion mit 25% Ölanteil, b: verdickte Emulsion mit 3,5 % E 1422, c: verdickte Emulsion mit 4 % E1414, e: Rohemulsion mit 30% Ölanteil, e: verdickte Emulsion mit 3,5 % E 1422 und f: verdickte Emulsion mit 4 % E1414.

Die Rohemulsion mit 25 % Öl zeigt eine grobe und unregelmäßige Tröpfchenstruktur und weist zahlreiche lokale Ansammlungen von großen Öltröpfchen auf, die sich bereits am ersten Tag zu größeren Objekten zusammengeschlossen haben. Größere Objekte im Bereich von 50-80 µm sind erkennbar. b), c), e) und f) sind am ersten Tag nicht wesentlich voneinander zu unterscheiden. Obwohl diese einen relativ hohen Anteil von 3,5- 4 % an Verdickungsmitteln haben, ist der Unterschied zu den Rohemulsionen am Tag 0 geringer als erwartet. Jedoch haben diese im Vergleich zu den Rohemulsionen eine etwas feinere Struktur und besitzen eine kleinere Anzahl an großen Öltröpfchen. Der Tröpfchendurchmesser der verdickten Proben liegt im Bereich von 5-30 µm. Mit der Erhöhung des Ölanteils in der Rohemulsion gibt es minimale sichtbare Unterschiede bei der mikroskopischen Aufnahme. Die durchschnittliche Größe der Tropfen steigt leicht an und es bilden sich vereinzelte, größere Strukturen. Diese strukturelle Änderung beeinflusst aber nicht das Erscheinungsbild der verdickten Proben. Partikel mit einem Durchmesser >100 µm sind nicht vorhanden.

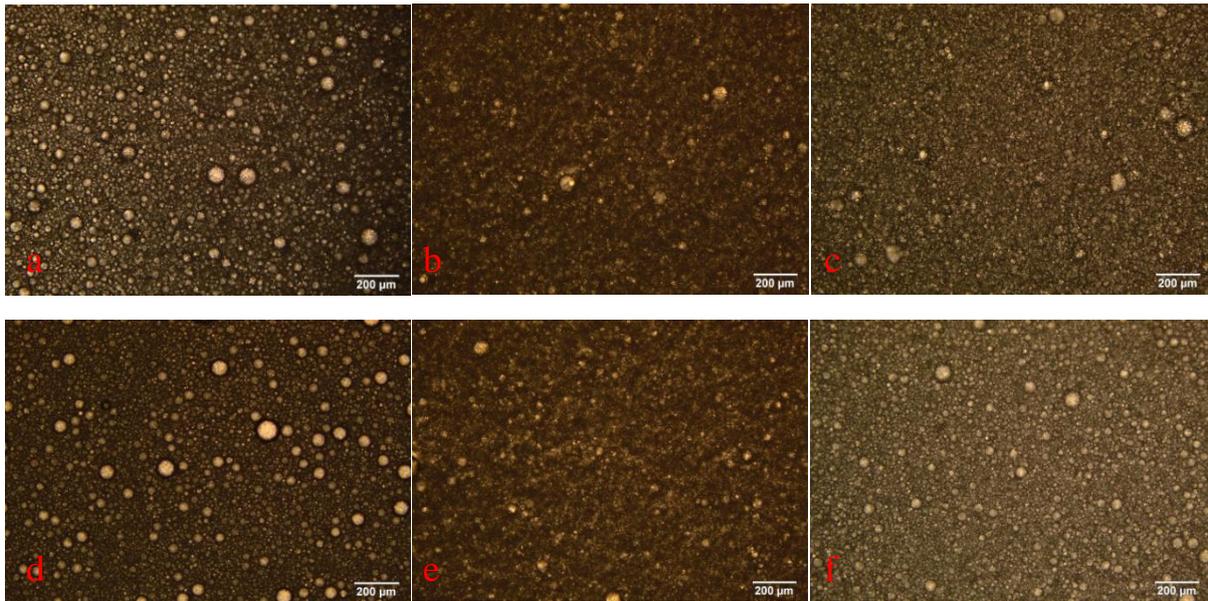


Abbildung 19 : Mikroskopische Aufnahmen der Öltröpfchen am Tag 20. a: Rohemulsion mit 25% Ölanteil , b: verdickte Emulsion mit 3,5 % E 1422, c: verdickte Emulsion mit 4 % E1414, e: Rohemulsion mit 30% Ölanteil, e: verdickte Emulsion mit 3,5 % E 1422 und f: verdickte Emulsion mit 4 % E1414.

Eine Lagerung von 20 Tagen bei 10°C zeigt deutliche Veränderungen zu den Anfangsproben. Sowohl die Anzahl als auch die Größe der Öltröpfchen ist bei den Rohemulsionen und bei den verdickten Proben gestiegen. In den Proben mit höherem Ölanteil haben sich tendenziell größere Öltröpfchen gebildet. a) und d) weisen viele Partikel auf, die einen Durchmesser von ca. 30 µm haben. Tröpfchen mit größeren Durchmessern sind nun eindeutig erkennbar und haben Durchmesser von >80 µm. Außerdem wird nun sichtbar, dass auf der Oberfläche der großen Öltröpfchen sich viele kleinere (15 µm Ø) angekoppelt haben. Die Proben, die mit E 1414 verdickt wurden, haben sich von ihrer Struktur her nicht so stark verändert. Man erkennt aber, dass die Öltröpfchen gewachsen sind. Tröpfchen im Bereich 50-80 µm Ø sind entstanden. Diese sind im Wesentlichen in f) stärker zu sehen als in c). Die E 1422 Proben b) und e) weisen die geringste Koaleszenzgeschwindigkeit auf. Diese besitzen ein Tropfengefüge, welches feiner aufgebaut ist. Es hat sich ebenfalls eine Art Netzwerk gebildet, das den Destabilisierungsprozess verlangsamt hat. Nach Ablauf der Versuchslagerzeit zeigt sich, dass es keine sichtbaren Änderungen der strukturellen Merkmale im makroskopischen Bereich gibt. Die unverdickten Proben wurden bei ca. 20 °C bis zur totalen Entmischung nach einer Lagerzeit von 53 Tagen aufbewahrt.

4.4 Leitfähigkeitsmessungen

Tabelle 8 : Veränderung der Leitfähigkeit der Proben in Abhängigkeit der Lagerzeit

Probenbezeichnung	Tag 0	Tag 0	Tag 7	Tag 7	Tag 14	Tag 14	Einheit
	oben	Unten	oben	unten	oben	unten	
E-25	1,5	1,5	1,1	1,9	0,8	2,4	mS/cm
E-30	1,4	1,4	0,9	2,0	0,5	2,6	mS/cm
L 1	3,8	3,8	3,7	3,9	3,8	3,9	mS/cm
L 2	3,7	3,7	3,4	3,8	3,3	4,0	mS/cm
L 3	3,4	3,4	3,3	3,3	3,4	3,5	mS/cm
L 4	3,1	3,1	2,9	3,2	2,8	3,2	mS/cm
L 5	3,9	3,9	3,7	4,0	3,8	4,1	mS/cm
L 6	3,6	3,6	3,4	3,7	3,3	3,7	mS/cm
L 7	3,3	3,3	3,2	3,4	3,3	3,3	mS/cm
L 8	3,0	3,0	2,8	3,1	2,7	3,1	mS/cm

Es wurden acht Rezepturen und die zwei Basisemulsionen mit 25/30 % Ölanteil untersucht. Die Proben wurden bei ca. 12-15°C gelagert und 45 min vor Ermittlung der Werte bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Wie erwartet sinkt die Leitfähigkeit im oberen Bereich der Proben, während sie im unteren steigt. Die Anfangswerte der Emulsionen sind im Vergleich zu den Cremeproben wesentlich geringer. Der Wert der Leitfähigkeit ist bei Proben mit höherem Ölanteil geringer. Erhöht sich z. B. der Ölanteil der Rohemulsion um 5 %, so sinkt die Leitfähigkeit um 7 %. Diese allgemeine Tatsache lässt sich auf die Ergebnisse der Rezepturen übertragen. Hierbei spielen aber andere Faktoren wie Menge des verwendeten Xanthans oder der Salzanteil eine Rolle. Der Mittelwert der Rezepturen liegt bei 3,45 mS/cm. Interessant ist hierbei der Vergleich zwischen L5 und L8. Beide besitzen einen Lachanteil von 25%, wobei der Ölanteil bei L8 um 4 % größer ist. L5 hat aber eine Leitfähigkeit, welche um 30 % größer ist. Im weiteren Verlauf des Versuchs sinken bzw. steigen die Werte nach zwei Wochen zwischen 3- 6 %. Es wird deutlich, dass sich bereits nach dieser kurzen Lagerzeit lokale Unterschiede in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit aufzeigen lassen. Synärese oder eine sichtbares Aufrahmung sind jedoch nicht erkennbar.

4.5 Mikrobiologischer Befund

Tabelle 9 : Keimzahlwachstum der acht Rezepturen und der zwei Basisemulsionen

Probenbezeichnung	Messwert Tag 0	Messwert Tag 7	Einheit
E-25	$8,3 \times 10^1$	$1,5 \times 10^2$	KBE/g
E-30	$7,4 \times 10^1$	$1,2 \times 10^2$	KBE/g
L 1	$1,6 \times 10^4$	$6,1 \times 10^4$	KBE/g
L 2	$1,4 \times 10^4$	$7,2 \times 10^4$	KBE/g
L 3	$1,0 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$	KBE/g
L 4	$9,4 \times 10^3$	$5,6 \times 10^4$	KBE/g
L 5	$6,9 \times 10^4$	$5,4 \times 10^5$	KBE/g
L 6	$6,3 \times 10^4$	$4,7 \times 10^5$	KBE/g
L 7	$5,0 \times 10^4$	$3,5 \times 10^5$	KBE/g
L 8	$4,6 \times 10^4$	$2,9 \times 10^5$	KBE/g

Man erkennt, dass die Keimzahländerung innerhalb von sieben Tag relativ gering ist, da alle Proben kühl gelagert wurden. Die reinen Emulsionen haben Anfangswerte, die unterhalb 100 KBE/g liegen. Wesentlicher Grund hierfür ist der hohe Anteil an Wasser, das laut Trinkwasserverordnung diesen Wert nicht überschreiten darf. Nach einer Woche sind diese Werte um ca. 80 % bei E 25 gestiegen und ca. 60 % bei E 30. Es zeigt sich bereits hier, dass durch die Erhöhung des Ölanteils die Wachstumsrate der Proben sinkt. Die Rezepturen L5 und L6 haben die größten KBE Werte am Tag 0. Während L1 und L2 die geringsten aufweisen (in Bezug auf die Cremes). In der Gruppe mit 20 % Lachanteil überschreiten die Werte nicht die 10^5 Grenze. Wird der Anteil an Lachs um 5 % erhöht, wie es bei der Gruppe L5-L8 der Fall ist, steigen auch die Gesamtkeimzahlen. Das Spektrum der Keimzahlen reicht von $9,4 \times 10^3$ - $6,9 \times 10^4$ KBE/g. So ist z.B. der Wert von L5 mehr als vier Mal so groß wie der von L2. Am Ende der Lagerzeit sind die Wachstumsraten sehr verschieden. Während der Wert von L7 z. B. um ca. 600% steigt, sieht man bei L4 eine Erhöhung um ca. 500 %. Fünf von acht Proben haben eine Potenz mit der Basis zehn während der Wachstumsphase überschritten. Hauptsächlich handelt es sich bei diesen um die Proben der L5-L8 Gruppe. Der Unterschied zwischen dem kleinsten und größten Wert der Messungen am Tag sieben liegt beinahe bei einer Potenz. Erneut sind die Werte der L1-L4 Gruppe tendenziell geringer als die der L5-L8 Gruppe. Die Keimzahl-Mittelwerte an Tag 7 sind $6,225 \times 10^4$ (L1-L4) und $4,375 \times 10^5$ (L5-L8). Alle acht Rezepturen zeigen bei dieser Kurzzeituntersuchung eine akzeptable, mikrobielle Stabilität, da der gesetzliche Grenzwert von 10^6 nicht überschritten wird.

4.6 Chemische Stabilität

4.6.1 pH Entwicklung

Tabelle 10 : Auflistung der gemessenen pH Werte bei einer Lagertemp. von ca. 12 °C innerhalb von 25 Tagen

Probenbezeichnung	Tag 0	Tag 5	Tag 10	Tag 15	Tag 20	Tag 25
L 1	4,48	4,65	4,82	5,1	5,21	5,47
L 2	4,45	4,6	4,77	4,94	5,05	5,24
L 3	4,43	4,54	4,65	4,85	5,04	5,21
L 4	4,49	4,52	4,71	5,07	5,15	5,27
L 5	4,54	4,73	4,75	5,14	5,42	5,50
L 6	4,55	4,71	4,83	5,25	5,31	5,42
L 7	4,51	4,65	4,80	4,92	5,14	5,35
L 8	4,53	4,62	4,96	5,0	5,26	5,41

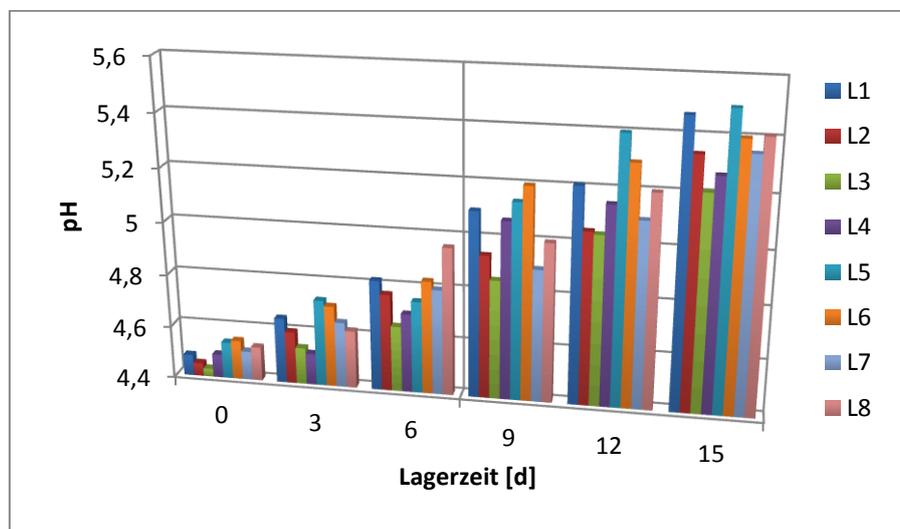


Abbildung 17 : Grafische Darstellung des Anstiegs der pH-Werte aller Proben

Innerhalb der Lagerzeit zeigt sich bei allen Proben ein Anstieg des pH Wertes. Der Mittelwert der Anfangswerte beträgt 4,50. Dieser steigt im Laufe der Lagerung auf 5,356 an. Die Zunahme der Proben mit 25 % Lachsanteil sind größer als diejenigen mit 20 %. Außerdem steigen die Proben, die mit E 1414 verdickt wurden und größere Viskositätswerte haben, tendenziell langsamer als die E 1422 Proben. Die Proben zeigen keinen unregelmäßigen Verlauf sondern einen linearen Anstieg. Die höchsten pH Werte entstehen bei L1 und L5. Der niedrigste pH wurde bei L3 gemessen.

4.6.2 Oxidative Beständigkeit

Tabelle 11 : Peroxidzahlen der vier Rezepturen und der zwei Basisemulsionen

Probenbezeichnung	Messwert Tag 0	Messwert Tag 7	Einheit
E-25	1,5	1,2	meq/kg Fett
E-30	1,2	1,7	meq/kg Fett
L 1	1,3	1,4	meq/kg Fett
L 2	1,1	1,3	meq/kg Fett
L 3	1,3	1,6	meq/kg Fett
L 4	1,4	1,5	meq/kg Fett
L 5	1,2	1,3	meq/kg Fett
L 6	1,3	1,2	meq/kg Fett
L 7	1,2	1,3	meq/kg Fett
L 8	1,1	1,2	meq/kg Fett

Die Ergebnisse der Rezepturen fallen sehr unterschiedlich aus. Einige Werte der Proben blieben stabil, andere hingegen haben nach der Lagerzeit einen kleineren Wert. Die Wachstumsraten sind jedoch gering, da die Proben einerseits bei 7°C gelagert wurden und andererseits nur zwei Messungen in einem relativ kurzen Zeitraum stattfanden. Der Mittelwert der Anfangswerte an Tag 0 liegt bei 1,20. Es ist kein signifikanter Unterschied bezüglich der Werte der Rohemulsionen und der Cremes zu erkennen. Durch Messungen am siebten Tag, wird deutlich, dass die Werte der Rohemulsionen im Vergleich zu ihren Anfangswerten um 25 bzw. 16,7 % gewachsen sind. Bei 70% der Proben ist innerhalb der Versuchszeit ein Anstieg der Peroxidzahlen zu erkennen. Im Allgemeinen haben die Werte der Proben L1-L8 einen kleineren Anstieg als die der Rohemulsionen.

4.4 Sensorische Analysen

Durchführung: Die Proben wurden verkostet, kriterienspezifisch verglichen und anhand prägender Attribute erfolgte eine Aufstellung der Reihenfolge nach Beliebtheit.

Prüfgüter: L1-L8

Prüfungsbedingungen: Verpackungseinheit Glasgefäß, Temperatur des Produktes 12°C, Versuchszeit 14 Uhr, Geschmacksneutralisator Wasser, Probenbeilage Schwarzbrot

Ergebnisse:

Tabelle 12 : Rangordnung der Proben in Bezug auf gefragte Eigenschaften

Struktur	L7	L3	L5	L1	L8	L6	L2	L4
Mundgefühl	L3	L7	L5	L1	L8	L6	L4	L2
Geschmack	L7	L1	L8	L3	L6	L5	L2	L4
Harmonie	L7	L3	L1	L5	L8	L6	L2	L4

Prüfgüter, welche weiter links in der Tabelle aufgelistet sind, werden als beliebter betrachtet.

Die erste Phase der sensorischen Auswertung zeigt, dass generell die Proben, die mit E 1422 verdickt wurden, eine höhere Akzeptanz aufweisen als die anderen. Da die allgemeine Zusammensetzung der Proben recht ähnlich war, hätte man vermuten können, dass es sich als schwierig erweisen würde Unterschiede festzustellen. Jedoch scheint die Wahl des Verdickungsmittels das Auswahlverfahren stark zu beeinflussen. In sämtlichen Kategorien hat es lediglich L8 auf den dritten Platz des Geschmackstests geschafft. Die dunkelrot markierten Rezepturen sind leider misslungen. Gute Resultate haben die Proben L7 und L3 erzielt. Proben mit höherem Ölanteil werden offensichtlich bevorzugt. Vergleicht man L7 und L3 wird auch klar, dass sich der höhere Lachsanteil positiv auf die Bewertung auswirkt. Die hellmarkierten Rezepturen werden für die zweite und finale Phase der Analysen verwendet. Diese werden in der nächsten Untersuchung auf detaillierte Texturkriterien geprüft.

Durchführung: Die Proben wurden verkostet, kriterienspezifisch verglichen und anhand prägender Attribute erfolgte eine Profilanalyse.

Prüfgüter: L3, L7

Prüfungsbedingungen: Verpackungseinheit Glasgefäß, Temperatur des Produktes 12°C, Versuchszeit 10 Uhr, Geschmacksneutralisator Wasser, Probenbeilage Schwarzbrot

Ergebnisse:

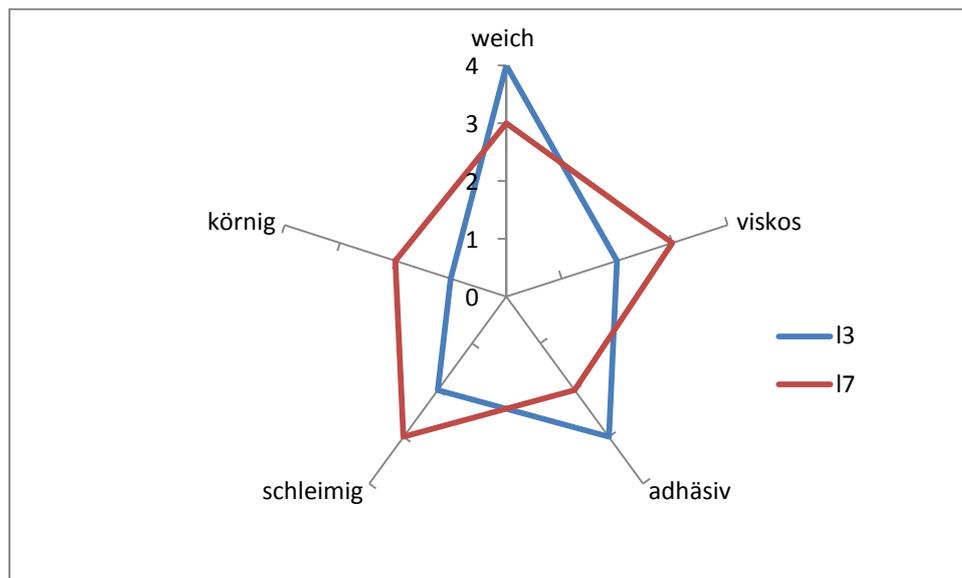


Abbildung 18 : Netzdiagramm mit Darstellung der Texturprofile in Bezug auf ihre Intensität

In der zweiten Phase der Analyse werden fünf spezifische Merkmale der Cremes genauer betrachtet. Zunächst fällt auf, dass beide Cremes nur einen minimalen Wert beim Attribut körnig aufweisen. Dies spricht für eine gute Homogenität der Lachsbestandteile. Die Größe der Partikel wird nicht als unangenehm empfunden. L3 wird als weniger viskos betrachtet, was auch mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen übereinstimmt. Das adhäsive Verhalten an Oberflächen ist bei L3 stärker ausgeprägt. Beim Verzehr wird L3 ein weicherer Charakter zugeschrieben und das Gefühl auf der Zunge wird als weniger schleimig empfunden. Die Probe L3 hat nach Abschluss sämtlicher sensorischer Tests die höchste Akzeptanz.

5 Auswertung

5.1 Rührprozessanalyse

Eine Aufteilung des Emulgators auf beide Phasen scheint keine Verbesserung des Emulgiervorgangs hervorzubringen, da die Löslichkeit der Lecithine in der Ölphase besser ist. Der Rührvorgang wird verlängert, da eine Anrührungsphase der Wasser- Emulgatormischung erforderlich ist. Auch ein Prämix mit reinem Wasser und einem prozentualen Anteil an Öl hat ohne die Zugabe des Emulgators keinen Nutzen. Die Scherkräfte brechen die Öltröpfchen ohne eine Benetzung des Emulgators. Das Einbringen des Emulgators in einen Teil des Öl mit anschließender Mischung der restlichen 50 % der Ölphase mit Stärke, die ebenfalls emulgierende Eigenschaften besitzt, ist während der turbulenten Mischungsverhältnisse nicht in der Lage die Emulsion zu stabilisieren. Der Emulgator sollte zusammen mit dem Xanthan und der Stärke in die Ölphase eingebracht und anschließend gemischt werden. Die langsame Zufuhr in das Wassersystem ermöglicht eine homogene Verteilung. [36]

Mit dem Einbringen der Essigsäure wird die Viskosität der Cremes in Versuch 2. destabilisiert, da der pH radikal sinkt. Der „Nachdickungseffekt“ des Xanthan, welcher stark vom pH Wert abhängt, kann somit nicht realisiert werden. Ist die Essigsäure bereits im Wasser gelöst, werden ebenfalls wichtige Bindungsfunktionen des Xanthans gestört. Die Essigsäure sollte nach einer gewissen Wartezeit, in der sich das Gefüge der Cremes vollständig entwickelt hat, beigefügt werden. Die genutzten Zucker- und Salzkonzentrationen sind hierbei irrelevant. [37]

Das turbulente Strömungsprofil deformiert die Tröpfchen kann sowohl bei 3000 U/min als auch bei 2000 U/min gute Resultate erzielen. Drehzahlen in Bereich 1000 U/min sollten bei der Hauptrührphase vermieden werden. [38] Allgemein kann beobachtet werden, dass die höheren Drehzahlen die Gesamtrühdauer der Methoden 2 und 3. reduzieren. Die Herstellung der Grobemulsion der drei Methoden kann und muss bei kleineren Drehzahlen erfolgen, weil das Öl sonst gegen den Wandbereich des Behälters spritzt und ungleichmäßig verteilt wird. Der Lachsbestandteil benötigt nur eine kurze Verteilungszeit während des Mischvorgangs. Da die Stückchen schon vorpräpariert wurden und somit kleine Portionen erzeugt wurden, ist eine Mischzeit von 60 s völlig ausreichend um akzeptable Ergebnisse zu erzielen.

Methode 3. ist von der Reihenfolge der Arbeitsschritte als auch vom zeitlichen Parameter das beste Verfahren für die Herstellung der Cremes.

5.2. Rheologische Eigenschaften

Die Versuche mit dem Rheometer haben gezeigt, die Zusammensetzung, also die prozentualen Anteile von Wasser, Öl, Lachs, Ionen und anderer Moleküle, essentiell ist, da eine minimale Veränderung dieser Verhältnisse starke Auswirkungen auf die Viskosität der Cremes haben kann.

Die Basis aller Rezepturen bilden zwei O/W Emulsionen mit 25% bzw. 30% Ölgehalt. Bis zu einem Anteil von 30 % hängen aber die wesentlichen Eigenschaften der Emulsion in Bezug auf die Viskosität von der kontinuierlichen Phase ab. [39] Eine Erhöhung des Ölanteils kann dennoch zu einem Anstieg in der Gesamtviskosität führen. Aus früheren Studien mit Xanthan angereicherten O/W Emulsionen geht hervor, dass ein Anstieg von 5 % im Ölanteil eine Steigerung der Viskosität von 0,57 % bei einer Scherrate von 1 s^{-1} bewirkt. Jedoch sind die Werte von L1 z.B. deutlich größer als die von L3 mit höherem O/W Verhältnis, sodass der Ölanteil scheinbar keinen nennenswerten Einfluss zeigt.

Der entscheidende Faktor für die Einstellung der gewünschten Viskosität ist die Menge, der verwendeten Verdickungsmittel/Stabilisatoren als auch ihre chemische Struktur. Der Anteil an Stärke in den Emulsionen variiert zwischen 3,0 % und 4 %. Dennoch hat z.B. L2 bei einer Erhöhung der Stärkekonzentration um 0,5 % nur ein Viskositätswachstum von 1,2 Pas. L2 wurde mit acetyliertem Distärkeadipat verdickt, während L1 mit acetyliertem Distärkeadipat behandelt wurde. Vergleicht man die chemischen Charakteristika der Stoffe, lassen sich einige Unterschiede feststellen. Der größte Gegensatz ist der Anteil an Amylose, welcher bei E 1422 $< 1 \%$ ist und E 1414 bis zu 25 % beträgt. Je kleiner der Anteil an Amylose ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer Retrogradation. Des Weiteren ist der Gehalt an Acetylierten Gruppen in E 1422 um 1 % größer als bei E 1414 (0,8 %). Aufgrund dieses Aufbaus lässt sich ableiten, dass das Wasserbindevermögen dieser Stoffe verschieden groß ist. Im pH Bereich von 4,5 ist die gebildete Viskosität einer Stärke-Wasserlösung mit E 1422 um 12 % größer. Um ähnlich große Werte zu erhalten, muss man also die Konzentration von E 1414 im Vergleich zu E 1422 erhöhen, damit die Viskositätsdifferenz klein bleibt. Die pH Einstellung von 4,7 hat die allgemeine rheologische Stabilität der Proben nur minimal verändert. Das Xanthan agiert unabhängig vom Säuregehalt in einem breiten Spektrum und hat das Wasser gut gebunden. Obwohl die Stärken eine optimale Viskositätsausbildung bei einem pH 5-6,5 haben, bildeten diese jedoch akzeptable Konsistenten aus. [41]

Der zweite Aspekt bei der Einstellung der Viskosität ist der Xanthananteil, dessen hohe Wasserbindekapazität eine Matrix bildet, die unter anderem verhindert, dass Öltröpfchen bei niedrigen Scherraten zusammenfließen und verschmelzen (Koaleszenz). Das Verhältnis des Xanthananteils zum Wasser liegt bei den Proben zwischen 0,69 % und 0,73 %. Somit lassen sich, unabhängig einer Berücksichtigung von starken Konzentrationsschwankungen, bessere Aussagen über das Zusammenwirken mit anderen Bestandteilen und Parametern der Creme machen. Handelt es sich um eine reine Xanthan/Wasser Lösung mit deionisiertem Wasser, so zeigte sich aus früheren Studien eine exponentielle Beziehung ab einer Konzentration von 2000mg/L. Liegen die Konzentrationen im Bereich zwischen 1-2g/L besteht eine lineares Verhältnis, solange keine NaCl Zugabe erfolgt. Es genügen bereits Anteile von 0,025g/L Ca und Na bzw. derer Salze um die Werte der Proben zu manipulieren, sodass durch die Zugabe des Lachsanteils (2 % Salz) die Viskosität der Rezepturen moduliert wird. Dieses Wirkungsprinzip beruht auf der Tatsache, dass Xanthan in zwei Konformationen auftreten kann. In der geordneten Form sind die Seitenketten gefaltet und mit dem Rückgrat verbunden zu einem kompakten Komplex. Die gestreckte Form besitzt ein größeres hydrodynamisches Volumen, weil die Seitenketten entfaltet sind, und kommt in salzfreien Lösungen vor. Bei geringeren Konzentrationen neutralisiert das Salz die ionischen Ladungen und transformiert das Xanthan in die geordnete Konformation. Die Interaktionen der intermolekularen Bindungen nehmen mit zunehmender Xanthan Konzentration zu, sodass die Viskosität steigt, das viskoelastische Verhalten zunimmt und der Neutralisationseffekt des Salzes eine untergeordnete Rolle spielt. Da der Salzgehalt der Rezepturen bei 0,4 % (L1-L4) bzw. 0,5 % (L5-L8) liegt, ist die maximale Leistungskapazität des Xanthans nicht gegeben. [42] [43]

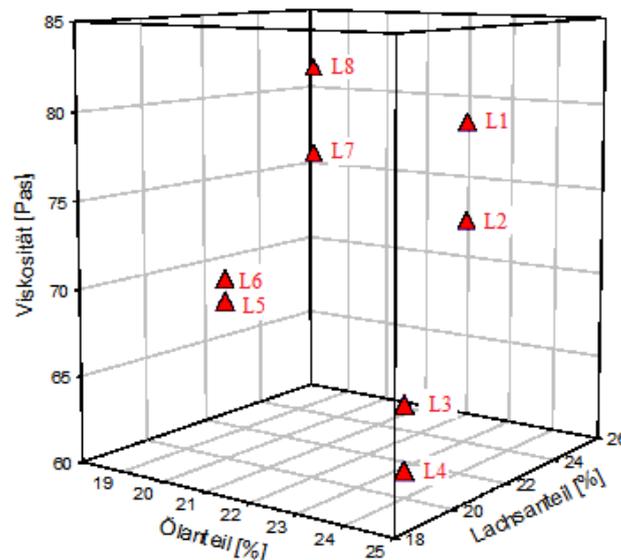


Abb. 22 : 3 D-Modell zur Darstellung der Abhängigkeit des Lachs- und Ölanteils auf die gemessene Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1}

Die strukturelle Integrität der Rezepturen wird durch die Interaktion des Xanthan mit den modifizierten Stärken und dem unterschiedlichen Lachs- und Ölanteil geschaffen. Vergleicht man z.B. die Gruppen L1,2 und L5,6, stellt man Gemeinsamkeiten beim Verlauf der Viskosität fest. Die E 1414 Cremes weisen zwar bei einer minimalen Scherrate von 1 s^{-1} höhere Werte auf, diese sinken aber mit der Erhöhung der Scherrate schneller als bei L1,5. Der innere Widerstand gegenüber einer Krafteinwirkung ist also bei einem Gefüge des Xanthans mit E 1422 stärker. Die Gruppen mit höherem Ölanteil zeigen dieses Phänomen nicht, da ihre Tropfen größer sind und der scherverdünnende Charakter zunächst schwächer ausgeprägt ist. Erst durch starke Scherrung werden feinere Tröpfchen erzeugt. Ein weiteres Merkmal des Xanthan- E1422 Gefüges ist, dass es scheinbar bei allen Proben weniger empfindlich auf eine Temperatursenkung reagiert. Während die E1422 Rezepturen beim Viskositätsanstieg Wachstumsraten von 100-140 % zeigen, erkennt man bei den E 1414 Proben Werte von 138-170 %. Bei gleichem Lachsanteil steigen die Wachstumsraten ambivalent mit der Erhöhung des Ölanteils in den Cremes. Die Wahl der Stärke ist somit wichtiger bei der Temperatursensibilität. [44] [45]

Der letzte grundlegende Bestandteil der Cremes ist der Lachs. Generell ist klar, dass die Steigerung des Anteils um 5 % die Viskosität der Proben erhöht, da der Anteil an festen Partikeln zunimmt. Die Wechselwirkungen in der Matrix der Cremes werden in diesem Fall durch den Wasseranteil im Lachs beeinflusst. Mit dem Einbringen der Lachsbestandteile muss das Xanthan zusätzliche Mengen an Wasser binden, sodass die Viskositätssteigerung der Gruppe L5-8 nicht so groß ist wie erwartet. [46]

Beide Stabilisatoren zeigen im Hinblick auf ihre Nutzung als Viskositätserzeuger unterschiedliche Leistungen. In Bezug auf die Verwendung als Lebensmittelprobe sind alle Rezepturen verwendbar. Jedoch kann erst unter Berücksichtigung der sensorischen Auswertung eine fachbezogene Beurteilung erfolgen.

5.3 Mikroskopische Eigenschaften

Die Reduzierung der Anfangstropfendurchmesser und die stabile Entwicklung der Tropfen der verdickten Emulsionen erhöht die Lagerkapazität der Emulsionen. Die Unterschiede zwischen den semi-stabilen Grundemulsion und den verdickten Emulsionen lassen sich durch drei wesentliche Faktoren erklären: Viskosität, Stärketyp und Öl/Wasser Verhältnis.

Die Ölpartikel der Proben a) und b) haben aufgrund der niedrigeren Viskosität der kontinuierlichen Phase ein höheres Bewegungspotential. Die Wahrscheinlichkeit einer Kollision zweier Ölpartikel ist dadurch stark erhöht. Aufgrund der Brownschen Bewegung nähern sich die Tröpfchen an und werden durch van-der-Waals-Kräfte und aufgrund hydrophober Wechselwirkungen aneinander gelagert und es bilden sich flokkulierende Elemente. Teilweise werden die Barrierekräfte des Emulgators überwunden und es kommt zu ersten Koaleszenzerscheinungen. Die Erhöhung der Viskosität verlangsamt diesen Prozess effektiv. [47][48] Die verdickten Proben weisen Durchmesser auf, welche um ca. 50 % kleiner sind.

Die E 1422 Emulsionen scheinen für eine Stabilisierung besser geeignet zu sein, da sie nach einer Lagerzeit von zehn Tagen die kleinsten Tröpfchendurchmesser haben. Obwohl die mikroskopischen Aufnahmen zwischen den E 1414 und E 1422 Proben am Tag 0 recht ähnlich sind, scheint sich während der Lagerung bei den E 1422 Proben eine Koaleszenz freie Matrix gebildet zu haben. Diese kann als depletion flocculation bezeichnet werden. Aufgrund des höheren osmotischen Drucks um die Ölpartikel, der durch die Polymerstrukturen erzeugt wurde, kommt es zu stärkeren Anziehungskräften zwischen den Tröpfchen. Es ist ein kontrolliertes Flockungsphänomen, das den Aufrahmungsprozess schwächen kann. [49][50]

Die Erhöhung des Ölanteils wirkt sich in erster Linie bei den Basisemulsionen negativ aus. Es zeigt sich aber, dass die E 1414 Proben ebenfalls sensibel auf eine Steigerung des Ölanteils reagiert, da die Anzahl größerer Ölpartikel hier zunimmt. Die gebildete Matrix der E 1414 Probe ist somit nur bei Emulsionen mit kleinem Ölanteil verwendbar. Die Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen der diskontinuierlichen Phase nimmt mit der Erhöhung des Ölanteils zu. Diese können aber nur partiell den sterischen und elektrostatischen Kräften der modifizierten Stärken trotzen. [51]

Das Wirkungsmuster dieser Faktoren legt dar, dass E 1422 die beste Eignung als Stabilisator für die Emulsionen dieser Testreihe aufweist.

5.4 Mikrobiologische Eigenschaften

Die Proben der Gruppe mit gleichem Lachsanteil weisen bei den jeweiligen höheren Ölteilen eine kleine Gesamtkeimzahl auf. Die Vermehrung bei den Rezepturen ist also vom Ölteil abhängig. Das Wachstumsverhalten der Bakterien wird hierbei in erster Linie durch den Anteil an Wasser bzw. dem Verhältnis Öl-Wasser geprägt, dennoch kommt es zur Immobilisierung der Bakterien erst ab Konzentrationen im Bereich von 70 %. Alle Rezepturen weisen Ölteile $< 30\%$ auf. Generell schwächt der strukturelle Aufbau der O/W Emulsion die Nutzungsmöglichkeiten der Mikroorganismen und reduziert ihren Stoffwechsel. Somit können die Bakterien zwar in der kontinuierlichen Phase wachsen, haben andererseits bei höheren Ölteilen weniger Bewegungsraum zur Verfügung, da die Öltröpfchen sterische Hindernisse darstellen. [52]

Berücksichtigt man nun den pH der Produkte erkennt man, dass sich dieser weit unter dem Wachstumsoptimum (pH 7) der meisten Bakterien befindet. Es wurde annähernd ein **pH**-Minimum erzeugt, welches für die meisten verderbniserregenden Bakterien bei pH 4,4 bis 4,5 liegt. Die Anzahl der freien H^+ -Ionen (pH-Wert = $-\log_{10} [H^+]$) hemmt in Kombination mit der schwach dissoziierten, lyophilen Essigsäure die bakterielle Wachstumsrate, da diese den optimalen habituellen pH Bereich der MO unterschreitet. Die lipidhaltige Membran wird durchdrungen und Essigsäure gelangt in das Innere der Zelle von Mikroorganismen. Das Prinzip der Wachstumsbehinderung beruht auf der Ansäuerung des Zellinneren und/oder der Beeinträchtigung des Metabolismus wie der Diffusion von Nährstoffen. Da alle Rezepturen nur minimale Unterschiede im pH Bereich haben, muss der Ölgehalt als wesentlicher Faktor bei der Effizienz der Essigsäure berücksichtigt werden. Mit der Erhöhung des Ölteil sinkt die Anzahl der undissoziierten Form der Essigsäure im Wasser, da diese Form lyophile ist. Gelöste Stoffe fördern diesen Prozess. Somit haben Proben mit einem kleinerem Essigsäure/Wasser Verhältnis (L1,2) in erster Linie kleinere Keimzahlen, weil der Ölteil größer ist. [53] [54]

Die Viskosität der Proben wurde aufgrund des Einsatzes von Stabilisatoren und Verdickungsmitteln stark erhöht. Diese Stoffe führen dazu, dass das Wasser für die Mikroorganismen nicht mehr vollkommen zur Verfügung steht. Der gleiche Effekt wird ebenfalls durch den Gebrauch von Salz und Zucker hervorgerufen. Es besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Anstieg der Konzentration an wasserbindenden Substanzen und der Absenkung des a_w -Wertes im Produkt. Für die meisten Mikroorganismen liegt der optimale a_w -Wert bei $a_w > 0,98$. Die Absenkung des a_w -Wertes bewirkt eine Wachstumshemmung. Die Proben mit

niedrigerer Viskosität, im speziellen bei den E1422 Proben zu erkennen, sind also anfälliger gegenüber mikrobiellen Befall. [55]

Lachs ist der Bestandteil mit dem höchsten Nährwert und enthält viele Omega 3-Fettsäuren. Erhöht man den Anteil an Lachs von 20% auf 25% steigt auch die Gesamtkeimzahl. [56] Innerhalb der zwei großen Rezeptgruppen gibt es jedoch sichtbare Unterschiede, aufgrund der Schwankungen des Ölgehalts. Ein direkter Vergleich zwischen L1,2 und L7,8 zeigt, dass die Keimzahlen sich bei den Proben mehr als verdreifacht haben, obwohl der Ölgehalt um 2,5 % gestiegen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die Erhöhung des Lachsanteils um 5 % einen wichtigeren Einfluss auf das Wachstum der MO hat. Bei einer Konfiguration einer ähnlichen Matrix entscheidet somit der Gehalt an Lachs über die allgemeine mikrobiologische Stabilität.

5.5 Chemische Eigenschaften

5.5.1 pH Wert Entwicklung

Ein stabilisierender Effekt durch die Wahl unterschiedlicher Verdickungsmittel ist nicht zu erkennen. Der tendenzielle Verlauf der Kurve zeigt eine lineare Steigerung der Werte. Die Entwicklung der pH Werte steht im indirekten Zusammenhang zum Lachsanteil. Aufgrund des hohen Proteingehaltes der Cremes werden biogene Amine, welche durch einen mikrobiellen Stoffwechsel mit enzymatischer Decarboxylierung von Aminosäuren entstehen, gebildet. Durch vorhandene Aminogruppen reagieren biogene Amine ähnlich wie Ammoniak als Protonenakzeptoren basisch. Außerdem entstehen beim mikrobiellen Abbau von Trimethylamin-N-oxid, das vor allem in Seefischen reichlich vorhanden ist, höhere Konzentrationen von TMA, welches einen pK_s - Wert von 9,81 besitzt. Die Lagertemperatur von 12°C wurde gewählt, da bei Kühlschranktemperaturen die mikrobiologischen Abbauprozesse verlangsamt werden und somit die Versuchszeit verlängert wird. [57]

5.5.2 Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Proben ist abhängig von Art und Menge der vorhandenen Ionen. Da die Reinemulsionen nur Trinkwasser und Öl als Hauptbestandteile haben, hängen die Werte dieser Probe vom amphoteren Charakter des Lecithins ab. Normalerweise zerfallen in einem polaren Lösungsmittel mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, in diesem Fall Wasser, ionische Verbindungen in frei bewegliche Einzelionen und führen zu hohen Werten. Die Bewegung von Ionen im elektrischen Feld und die daraus resultierende Leitfähigkeit ergeben sich in Emulsionen durch andere Gesetzmäßigkeiten. Die Coehnsche Regel besagt, dass zwei nicht mischbare Phasen durch Anwesenheit von Oberflächenladungen gekennzeichnet sind. Wasser, welches die höhere Dielektrizitätskonstante besitzt, lädt sich positiv, das Öl hingegen negativ auf. Die Anwesenheit der Ölpartikel kann also steirischer Störfaktor betrachtet werden. Die Werte weisen darauf hin, dass eine Erhöhung des Ölanteils zur Reduzierung der Leitfähigkeit führt. Die Oberflächenladungen sind also unterschiedlich stark. Grund hierfür ist, dass bei den Emulsionen der Emulgatoranteil gleich ist. [58]

Wird die Viskosität im System erhöht, sinkt die Leitfähigkeit. Somit zeigt sich bei den acht Rezepturen durch ihre Zusammensetzung und die stark erhöhte Viskosität eine andere Entwicklung der Werte. Die Rezepturen weisen höhere Werte auf, obwohl die Beweglichkeit der Ionen stark eingeschränkt ist, da die Anzahl der gelösten Stoffe im Vergleich zu den Rohemulsionen viel größer ist. Der Salzanteil des Lachs ist hierbei erwähnenswert. Das Wirkungsgefüge des Lachsanteils, Ölanteils und der Viskosität bestimmt die Größe der Werte. So sind z.B. die Werte von L5,6 relativ niedrig. Diese Rezepturen haben einen hohen Lachsanteil und den niedrigsten Ölanteil, aber durch die hohe Viskosität wird die Ionenbeweglichkeit eingeschränkt. Mit der Betrachtung der anderen Ergebnisse scheint die Viskosität der wichtigste Faktor bei der Einstellung der Leitfähigkeit zu sein. Jedoch sind Unterschiede bei der Zusammensetzung der Rezepturen im Vorfeld gewählt worden, sodass eine Erhöhung des Öl/Lachsanteil um > 10% deutlich Veränderungen bewirkt hätte. [59]

Während des Zeitraums von zwei Wochen blieben die Werte der verdickten Proben stabiler, als die der reinen Emulsionen. Die Proben, die mit E 1422 verdickt wurden, zeigen kleinere Wachstumsraten der Leitfähigkeit am Boden auf. Die strukturelle Integrität wird also durch den Einsatz von E 1422 stärker begünstigt als durch E 1414.

5.5.3 Lipid Oxidation

Die untersuchten Proben zeigen eine relativ starke oxidative Beständigkeit. Das verwendete Rapsöl hat aufgrund seiner Zusammensetzung einen hohen Anteil an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren, sodass es instabil gegenüber oxidativen Reaktionen ist. Die räumliche Anordnung der Linol- und Linolenfettsäuren erhöht die Stabilität, da die Carboxylenden in die Wasserphase rein ragen und die Doppelbindungen sich näher am Methylende befinden und somit für den Sauerstoff schwieriger zu erreichen sind.

Die negative Ladung der Tröpfchenoberfläche, welche durch die Wahl des Emulgators generiert wurde, hat vermutlich wenige Gegenionen angezogen und erzeugte nur minimale Instabilität aufgrund der Anwesenheit von Prooxidantien. In früheren Studien hat sich gezeigt, dass positive geladene Tröpfchen dieselbe Oxidationsrate hatten. Somit scheint die Ladung nicht der wichtigste Faktor zu sein. Verringert man nun z.B. den Anteil an Öl so steigt prozentual das Verhältnis von Prooxidantien zur Ölphase. Der Durchmesser der Tröpfchen kann jedoch stark variieren, sodass unterschiedliche Oberflächengrößen entstehen. Tendenziell haben die Proben mit dem höchsten Ölanteil die stärkste Wachstumsrate.

Die physikalische Barriere, die durch das Lecithin gebildet wurde, verlangsamt jedoch die Oxidation der Fette, weil der hohe Anteil an Phosphatidylcholin, welches einen großen polaren Kopf besitzt, diesen Prozess fördert. Proben mit höherem Emulgator/Öl Verhältnis zeigen stabilere Werte. Als zusätzlicher Schutz dient der Einsatz des Ascorbylpalmitats. Dieses Antioxidationsmittel ist in O/W Emulsionen effektiver als herkömmliche Ascorbinsäure, weil die sich durch ihre Affinität für Öl/Wasser Grenzflächen auszeichnet. Da die Oxidation in erster Linie hier stattfindet, kann das Palmitat schneller reagieren. Proben mit größerem Anteil an E 304 haben kleinere Peroxidzahlen.

Mit der Verdickung der Emulsion durch die Stärken wurde das Bewegungsvermögen der Ionen zwar eingeschränkt, dennoch können sich immer noch viele kleine Metallionen durch das Netzwerk frei bewegen. Jedoch wirkt das Xanthan durch seine Seitenketten als Bindendes Element für Metallionen und verringert somit die Oxidation der Fette. Ein Zusammenhang zwischen Xanthananteil und Peroxidzahl konnte nicht festgestellt werden. [60]

5.5 Sensorische Eigenschaften

Die Beliebtheit der Cremes in Bezug auf die vier Attribute der ersten Testreihe lassen sich wie folgt erklären:

Die strukturellen Merkmale der Cremes werden ist in erster Linie durch das Verdickungsmittel und den Ölanteil bestimmt. Beide Proben sind wie zu erwarten von der Farbintensität nicht zu unterscheiden und bilden einen leichten Rosaton. Die Oberflächenstruktur weist eine feinkörnige Verteilung auf, welche durch den hohen Ölgehalt einen Schimmer hervorbringt. Eine glatte, leicht glänzende Oberfläche wird hierbei bevorzugt. Höhere Anteile an Öl sorgen für eine weiche und zarte Matirx. Kommt es zu einer Kompression, so zeigt sich, dass die Aufstriche keine Elastizitätseigenschaften aufweisen. Die Viskosität ist ideal, was sich durch eine gute Streichfähigkeit zeigt. Sticht man in die Cremes hinein, merkt man nur einen sehr kleinen Widerstand. Im Zusammenwirken mit der Stärke sind jedoch die E 1422 Proben effektiver bei der Ausbildung einer akzeptablen Struktur. Der Lachanteil sollte hierbei aber nicht vernachlässigt werden, da dieser den cremigen Charakter stärkt. Die Ergebnisse der Tests in Bezug auf das Mundgefühl unterscheiden sich nur minimal mit denen der Strukturtests, da die Beschaffenheit der Cremes sofort bei der Verkostung analysiert wird. Auch hier werden die Proben mit höherem Lachanteil favorisiert, da diese die aromatische Note erzeugen. Proben mit E 1414 werden als mehlig empfunden und kreieren, aufgrund des hohen Stärke/Wasser Verhältnis, ein schleimiges, unangenehmes Mundgefühl. Dieses wirkt sich negativ auf das Gesamtaroma aus. Ein fettiger Eindruck entsteht ebenfalls, der aber zum Lachs passt. Ein leicht säuerlicher Nachgeschmack bleibt bei allen Proben erhalten. Während die Probe L5 vom Mundgefühl und von der Struktur besser bewertet wird als L8, weist diese bei der Geschmacksbewertung eine schlechtere Platzierung auf. Somit ist auch hier ein höherer Ölgehalt maßgebend für das Ergebnis.

Aufgrund der geringfügigen Unterschiede der olfaktorischen und optischen Reize werden zusätzlich Texturprofile bewertet, sodass die Haupteigenschaften der Verdickungsmittel besser analysiert werden können. L7 weist starke Attributausprägungen auf, die auf eine adhäsive und schleimige Struktur hindeuten. L3 hingegen zeichnet sich durch milde und weiche Eigenschaftmerkmale aus. Die Zusammensetzung der Rezeptur L3 scheint diese Eigenschaften zu begünstigen und bildet schließlich eine ideale Textur. Das höhere Xanthan/Wasser Verhältnis scheint sich hier positiv in einer Matrix mit größerem Ölanteil auszuwirken.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit zeigen grundlegende Stabilitätsanalysen die Effektivität von acetyliertem Distärkephosphat und Distärkeadipat als elementare Bestandteile einer Lachscreme auf Emulsionsbasis. Emulsionen zeichnen sich durch kleine Dichteunterscheide der dispersen und der kontinuierlichen Phase auf, was bei längerer Lagerung zu einem irreversiblen Entmischungsprozess führt. Die eingesetzten Stärken beeinflussen jedoch nicht nur die Stabilität der Cremes, sondern auch rheologische und sensorische Eigenschaften werden verändert. Zur Erlangung von Grundlagen zum Verhalten der Cremes wurden physikalische, chemische, mikrobiologische und sensorische Untersuchungen vorgenommen, die folgende Ergebnisse liefern:

1. Der Herstellungsprozess der Cremes im Rotor-Stator-System wird im Wesentlichen durch das langsame Einführen der Ölphase bestimmt. Eine Aufteilung des Emulgators auf beide Phasen bringt keine Verbesserung beim Rührvorgang hervor. Drehzahlen im Bereich 2000-3000 u/min sind bei ca. 3-4 min. ausreichend um eine homogene Mischung zu kreieren. Die Essigsäure sollte erst nach einer mehrstündigen Standzeit beigelegt werden, weil sich sonst das Gefüge der Cremes destabilisiert.
2. Rheologische Analysen ergeben, dass die gebildete Viskosität mit E 1414 erst bei höheren Konzentrationen größer ist als bei den E 1422 Cremes. Der innere Widerstand gegenüber einer Krafteinwirkung durch Scherkräfte ist bei einem Gefüge des Xanthans mit E 1422 stärker. Eine geringe Temperatursensibilität ist ein weiteres Merkmal des Xanthan-E1422 Gefüges. Der Anstieg des Ölanteils kann bei den Untersuchungen vernachlässigt werden. Der Lachsanteil wirkt sich jedoch stärker auf die Viskosität aus. Die pH Wert Einstellung sollte bis zu einem Wert von ca. 4,4 erfolgen, da sonst die Wasserbindekapazität des Xanthans und der Stärken stark reduziert werden.
3. Bei der Tropfengrößenbestimmung und Entwicklung wirken beide Stärken dem Koaleszenzeffekt entgegen. Im Vergleich zu den Rohemulsionen wird die Wachstumsrate der Ölpartikel immens gesenkt. Im Verlauf der Untersuchungen zeigt sich, dass bei den E 1422 Proben sich eine Art von Gefüge gebildet hat, welches eine größere Stabilität aufweist. Die Erhöhung des Ölanteils beschleunigt die Destabilisierungseffekte. Eine Langzeitlagerung der Proben von 4 Monaten bei 5°C ist möglich, ohne eine Entmischungserscheinungen zu erkennen.

4. Der mikrobiologische Befund zeigt nur minimale Unterschiede. Die Stärken scheinen keinen direkten Einfluss auf das Wachstumsverhalten der Proben zu zeigen. Indirekt wird aber durch den Anstieg der Viskosität das Wachstum gesenkt. Proben mit höherem Lachanteil weisen, wie erwartet, höhere KBE Werte auf und Proben mit höherem Ölanteil dementsprechend einen kleineren Wert. Der Anstieg der Gesamtkeimzahlen liegt bei den Versuchsreihen im Rahmen der Lebensmittelverordnung und kann somit als unendlich eingestuft werden.

5. Der Anstieg der pH Werte ist ein Indikator für mikrobielle Aktivität der Cremes. Somit sind die beiden Prozesse indirekt voneinander abhängig. Während der Lagerzeit steigt dieser bei sämtlichen Proben. Es ergibt sich jedoch eine Unregelmäßigkeit, da keine der eingesetzten Stärken einen Einfluss auf die Entwicklung hat. Die Wahl der Stärke bestimmt somit bei diesem Experiment nicht den Verlauf des pH Wertes.

6. Wird die Viskosität im System erhöht sinkt die Leitfähigkeit, da die Bewegungsmöglichkeiten der Ionensinken Eine Erhöhung des Ölanteils führt zur Reduzierung der Leitfähigkeit. Die Anwesenheit der Ölpartikel kann also steirischer Störfaktor betrachtet werden. Proben mit größerem Lachsanteil haben einen höheren Gehalt an Natriumchlorid, welches die Leitfähigkeit erhöht. Die Proben, die mit E 1422 verdickt wurden, zeigen kleinere Wachstumsraten der Leitfähigkeit am Boden auf.

7. Die untersuchten Proben zeigen eine relativ starke oxidative Beständigkeit. Proben mit größerem Anteil an E 304 haben kleinere Peroxidzahlen. Das Xanthan verringert durch seine Seitenketten als Bindendes Element für Metallionen die Oxidation der Fette. Ein Zusammenhang zwischen dem Einsatz der mod. Stärke auf die Peroxidzahlentwicklung ist nicht erkennbar. Die Unterschiede sind hierbei zu gering. Jedoch weisen Proben mit höherem Lachsgehalt größere Werte auf.

8. Die Proben, die mit E 1422 verdickt wurden, weisen eine höhere Akzeptanz auf. Proben mit E 1414 werden als mehlig empfunden und kreiern, aufgrund des hohen Stärke/Wasser Verhältnis, ein schleimiges, unangenehmes Mundgefühl. Proben mit höherem Öl- und Lachsanteil werden offensichtlich bevorzugt. Die Größe der Lachsstückchen wird nicht als unangenehm empfunden. Ein leicht säuerlicher Nachgeschmack bleibt bei allen Proben erhalten.

7 Diskussion und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es einen geeigneten Stabilisator für eine Lachscreme zu finden. Dabei wurden verschiedene Einflussgrößen untersucht, deren Ergebnisse E 1422 favorisieren. In Bezug auf die allgemeine Stabilität und die sensorische Akzeptanz zeigte sich, dass diese Proben bessere Ergebnisse erzielten als E 1414. Aufgrund der gewählten Methoden kann man allgemeine Informationen über das Verhalten der Cremes ableiten.

Bestimmte Einflussgrößen bei der Herstellung der Cremes im Rotor-Stator Systems konnten ermittelt werden. Durch die Wahl verschiedener Prozessabläufe wurden die Effekte der Drehzahleinstellung ausreichend herausgearbeitet, um eine Beurteilung der Einflüsse auf das Emulgierergebnis vornehmen zu können. Es können nicht nur Aussagen zur Drehzahlleistung, sondern auch zur Dauer des Prozesses und zu den erwarteten Wechselwirkungen der Inhaltsstoffe gemacht werden.

Für die rheologischen Untersuchungen wurden die Parameter so festgelegt, dass genauere Aussagen über das Verhalten bei Raum- und Kühlschranktemperatur gemacht werden können. Die Scherraten sollen jedoch keinem spezifischen, vergleichbaren Mischvorgang zugeordnet werden. Man erkennt die Änderung der Viskositätswerte in Bezug auf die allgemeine Zusammensetzung der Cremes in Abhängigkeit des Öl- und Lachsanteils. Da es sich hierbei nicht um ein einfaches und ideales System, sondern um ein komplexes Stoffgemisch handelt, können die vorliegenden Ergebnisse durchaus für industrielle Anwendungen in der Lebensmittelindustrie genutzt werden.

Bei den Stabilitätsprüfungen haben die gängigen Methoden eindeutige Ergebnisse erzielt. So konnten z.B. die Werte zur Änderung des pH oder KBE Zahl direkt in Zusammenhang zur Struktur der Cremes gebracht werden. Die unterschiedliche Wirkung der Stabilisatoren konnte ebenfalls durch mikroskopische Aufnahmen erfasst werden. Die ermittelten Resultate wurden mit Forschungsarbeiten ähnlicher Substanzen verglichen und zeigten bei allen Untersuchungen analoge Werte. Man sollte aber beachten, dass sämtliche Untersuchungen zur Stabilität der Cremes in erster Linie Kurzzeitanalysen sind. Diese dienen als Ansatzpunkte für Langzeitstudien.

Die vorliegende Arbeit hat die Bedeutung der Verwendung von modifizierten Stärken in O/W Emulsionen dargestellt, sodass der Grundstein für weitere Untersuchungen dieses komplexen Systems gegeben ist. Es wird deutlich, dass aufgrund der genannten positiven Eigenschaften L3 die beste Rezeptur für die Lachcreme ist. Die Textureigenschaften sind optimal für den Einsatz als Brotaufstrich. Die Creme schneidet ebenfalls bei anderen sensorischen Analysen gut ab. Geschmacklich ist hier das angenehme Mundgefühl zu erwähnen. Der Einsatz von E 1422 bietet sich für die zukünftige Herstellung der Lachs-Creme an. Kleinere Mängel können durch Experimente mit anderen Konzentrations- und Zutatenverhältnissen beseitigt werden. Um ein detailliertes Verständnis für die Zusammenhänge der Bestandteile der Creme zu bekommen, sollten folgende Untersuchungen ergänzende Informationen liefern:

1. Eine mikroskopische Analyse der Öltröpfengröße und Verteilung in Abhängigkeit verschiedener Rührzeiten und unterschiedlich starken Scherkräften. Dadurch wird der Arbeitsprozess effizienter und man spart gegebenenfalls Betriebskosten.
2. Durch die Schwankungen der Konzentration zahlreicher Bestandteile der Creme (Essigsäure, Xanthan,...) werden die Zusammenhänge bei einer Analyse in Bezug auf eine bestimmte, gesuchte Eigenschaft erschwert. Weiterführende Testreihen müssen die Anzahl der Variablen reduzieren.
3. Eine verbessertes Ergebnis bei der mikrobiologischen Stabilität kann mit der Hilfe von spezifischen Nährböden erfolgen, da man hierbei die Wachstumsraten zu den einzelnen Mikroorganismen Stämmen besser zuordnen kann.
4. Viele der angewandten Untersuchungen sollten in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet werden, womit sich spezielle Bedingungen bei Lagerungsprozessen ableiten lassen können. Insbesondere der Koaleszenzvorgang und das Wachstum der Mikroorganismen müssten hierbei analysiert werden.
5. Desweiteren wäre das Verhalten beim Einsatz von E 1422 bei höheren Ölkonzentrationen ein wichtiger Forschungsansatz. Man könnte auch den Stabilisierungseffekt in einer W/O Emulsion untersuchen.

8 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Pettersen, K. : Seafood-Studie 2014. Insights and Outlook, „Online im Internet“, http://www.seafood.no/content/download/146447/1537883/file/NSC_Seafood_Studie_Part1_210x297_RZ03_1-44_UK_FINAL.pdf, Abfrage am 12.12.2015
- [2] Langer C.: Charakterisierung und Klassifizierung von Feinkostprodukten; Diplomarbeit, Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn 2009
- [3] Rathke, K.-D.; Zipfel, W.: Leitsätze für Feinkostsalate, „ Online im Internet“, https://beckonline.beck.de/?vpath=bibdata%2Fkomm%2FZipRathKoLMR_138%2FLMLFeinksalat%2Fcont%2FZipRathKoLMR.LMLFeinksalat.G657.htm, vom 2.12.1998, Abfrage am 12.12.2015
- [4] Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P. :Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 6. Auflage, Springer-Verlag New York 2007, S. 468-469
- [5] Eisenbrand, G., Schreier P., Römpp Lexikon der Lebensmittelchemie, 2. Auflage, Thieme Verlag 2006, S. 296-298
- [6] Baltes, W. ,Mattisek, R.: Lebensmittelchemie, 7. Auflage, Springer Verlag 2011, S. 228-229
- [7] Grubenmann, A., Mollet, H.: Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen, 1. Auflage, Wiley VCH Verlag 2009, S. 59 ff.
- [8] Köhler, K., Schuchmann H. P., Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen, 3. Auflage, Behr's Verlag 2012, S. 17-32
- [9] Kraume, M.: Mischen und Rühren Grundlagen und Modernen Verfahren, Auflage 1, Wiley VCH Verlag 2003, S. 314-319
- [10] Köhler, K., Schuchmann H. P., Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen, 3. Auflage, Behr's Verlag 2012, S. 112-122
- [11] McClements D. L., Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, 2. Auflage, CRC Press 2004, S. 254-259
- [12] Köhler, K., Schuchmann H. P., Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen, 3. Auflage, Behr's Verlag 2012, S. 126-127
- [13] Ebermann, R., Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung, 1. Auflage, Springer Verlag 2008, Seite 615
- [14] Tegge, G., Stärke und Stärkederivate, 3. Auflage, Behr's Verlag 2004, S. 165-167
- [15] Seibel, J.: Stärkeester, „Online im Internet“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-03663>, Stand: August 2005, Abfrage am 15.12.2015
- [16] Tegge, G., Stärke und Stärkederivate, 3. Auflage, Behr's Verlag 2004, S. 189-197
- [17] Stephan, A. et al.: Food Polysaccharids and their Applications, 2. Auflage, CRC Press 2006, S. 99-101

- [18] Chemische Strukturformel von Xanthan, „Online im Internet“, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Xanthan.svg>, vom 20 März 2008, Abfrage am 17.12.2015
- [19] L. Zhong et al. : Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation, *Journal of Hazardous Materials* 244– 245 (2013), S. 160– 170
- [20] Marcotte M. et al.: Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature, *Food Research International* 34 (2001), S. 695–703
- [21] Stephan, A. et al.: *Food Polysaccharids and their Applications*, 2. Auflage, CRC Press 2006, S. 523
- [22] Stephan, A. et al.: *Food Polysaccharids and their Applications*, 2. Auflage, CRC Press 2006, S. 526
- [23] Walter, R., *Polysaccharide Dispersions: Chemistry and Technology in Food*, 1. Auflage, Academic Press 1998, S. 42-47
- [24] Hwang, H., DLVO Theory, „Online im Internet“, http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/DLVO_theory, Stand Dezember 2011, Abfrage am 20.12.15
- [25] Stephan Machinery GmbH, O., UMC-5 Serie, „Online im Internet“, <http://www.stephan-machinery.com/index.php?id=32>, Stand 2016, Abfrage am 10.01.2016
- [26] Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Viskosität, „Online im Internet“, <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/viskositat/15282>, Stand 1998, Abfrage am 26.12.2015
- [27] Wikipedia Foundation, Strukturviskosität, „Online im Internet“, <https://de.wikipedia.org/wiki/Strukturviskosit%C3%A4t>, Stand 2016, Abfrage am 29.02.2016
- [28] Malvern GmbH, Kinexus Rheometer, „Online im Internet“, <http://www.malvern.com/de/products/product-range/kinexus-range/kinexus-plus/default.aspx>, Stand 2016, Abfrage 14.01.2016
- [29] Mißfeld, M. , Aufbau eines Lichtmikroskops, „Online im Internet“, <http://www.lichtmikroskop.net/aufbau-bestandteile/>, Stand 2014, Abfrage am 27.12.2015
- [30] Olympus Europa SE & Co. KG, Bedienungsanleitung Olympus BX51`52, „Online im Internet“, http://www.mikroskopie.de/olydocs/BX51'52_DE.pdf, Stand 2005, Abfrage am 27.12.2015
- [31] Lagaly, G.; Schulz, O. : *Dispersionen und Emulsionen*, 1. Auflage, Steinkopff Verlag 1997, S. 271-272
- [32] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): *DIN EN ISO 4833-1:2013-12, Mikrobiologie der Lebensmittelkette - Horizontales Verfahren zur Zählung von Mikroorganismen - Teil 1*, Deutschland 2013

- [33] Gertz, C. , Analytische Bestimmung zur Qualitätsbeurteilung von Fetten und Ölen, „Online im Internet“, <http://www.dgfett.de/meetings/archiv/hagen2005/gertz1.pdf>, Stand 2005, Abfrage am 30.12.2015
- [34] Mattisek, R., Steiner, G. : Lebensmittelanalytik, 4. Auflage, Springer Verlag 2010, S. 49-51
- [35] Hanrieder, D. : Vorlesungsskript Sensorik, Stand 2015, Abfrage am 01.01.2016
- [36] Müller, W. : Mechanische Verfahrenstechniken und ihre Gesetzmäßigkeiten, 2. Auflage, De Gruyter Oldenbourg 2014, S. 210-212
- [37] Norton, I., Cox, P.: Partical Food Rheology An Interpretive Approach, 1. Auflage, Wiley-Blackwell 2011, S. 96-98
- [38] Ludwig, A., Flechtner, U.: Formation of emulsions in a screw loop reactor, Volume 20, Issue 3 April 1997 S. 149–161
- [39] Petsev, D.: Emulsions: Structure, Stability and Interactions: Volume 4, 1. Auflage, Academic Press 2004, S. 747-750
- [40] Sun, C., Gunasekaran, S.: Effects of protein concentration and oil-phase volume fraction on the stability and rheology of menhaden oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate with xanthan gum, Food Hydrocolloids Volume 23 (2009), S. 165-174
- [41] Prochaska, K., Kedziora, P., Lewandowicz, G.: Surface activity of commercial food grade modified starches, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 60 (2007), S. 187–194
- [42] M. Marcotte et al.: Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature , Food Research International 34 (2001), S. 695–703
- [43] Vega, E., Diaz, J.: Influence of the Ionic Strength in the Intrinsic Viscosity of Xanthan Gum, Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, Vol. 3, No. 1, 2015, S. 12-18
- [44] Krstonosic, V., Dokic, L.: Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilazied by OSA starch, Food Hydrocolloids 45 (2015), S. 9-17
- [45] Dokic, L., Krstonosic, V.: Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilazied by OSA starch, Food Hydrocolloids 29 (2012), S. 185-192
- [46] Rao, M. A. : Rheology of Food and Semisolid Foods, 2. Auflage, Springer Verlag 2007, S. 37-46
- [47] Rózanska, S., Broniarz-Press, L.: Extensional viscosity of o/w emulsion stabilized by polysaccharides measured on the opposed-nozzle device, Food Hydrocolloids 32 (2013), S. 130-142
- [48] Kundu, P., Agrawal, A. : Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic-surfacant, Chemical Engeeing Science 102 (2013), S. 176-185
- [49] Tesch, S, Gerhards, Ch. : Stabilization of emulsions by OSA starch, Journal of Food Engineering 54 (2002), S. 167-174

- [50] Saari, H., Herevifar, K. : Preparation and Characterization of Starch Particles for Use in Pickering Emulsions, Vol. 0, No. 0 (2015), S. 1-7
- [51] Wedlock, D. J. : Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation, 1. Auflage, Butterworth Heinemann Verlag 1994, S. 212 ff.
- [52] Miller, R. : Verteilung und Inaktivierung von Mikroorganismen in binären Systemen (Öl-in-Wasser-Emulsionen), Dissertation, Technische Universität München Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, München 2006
- [53] Nagl, G. : Wachstum der Mikroorganismen, „Online im Internet“, <http://nagl.netzreport.com/dokumente/fh/03fh.pdf>, Stand 2003/2004, Abfrage vom 10.01.2016
- [54] Brocklehurst, T., Wilson, P.: The role of lipids in controlling microbiological growth, Grassas y Aceites, Vol. 51. Fasc. 1-2 (2000), 66-73
- [55] Abu-Salem, F., Abou-Arab, A.: Chemical, microbiological and sensory evaluation of mayonnaise prepared from ostrich eggs, Grasas y Aceites Vol. 59, 4 (2008), S. 352-359
- [56] Løvdal, T.: The microbiology of cold smoked salmon, Food Control, Volume 54, August 2015, Pages 360–373
- [57] Jakomet, K.: Entwicklung, Struktur und Aspekte des Konsumentenschutzes, Laureatsarbeit, Landesfachhochschule für Gesundheitsberufe Scuola Provinciale Superiore di Sanità “Claudiana”, Bereich Umwelt und Arbeit, Rom 2008
- [58] Russel, W. B., Saville, D. A.: Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, !. Auflage, 1992, S. 211 ff.
- [59] Rao, M. A., Syed, S. H., Ahmed, J. Engineering Properties of <foods, 4. Auflage. CRC Press 2014, S. 528-540
- [60] McClements, D. J., Decker, E. A., Lipid Oxidation in Oil in-Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems, Jpurnal of Food Science, Vol. 65, No. 8 (2000), S. 1270-1280

Ich versichere hiermit, dass ich die Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Das bearbeitete Thema wurde nicht schon früher im Rahmen einer anderen Arbeit behandelt und/oder anderswo als Prüfungsarbeit eingereicht.

Hamburg, 20.03.2016,