

Diplomarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades DI

**Physikalisch-Mechanische Eigenschaften von
caseinatbasierten essbaren Filmen, unter
Verwendung von Maiskeimöl, Avishan Shirazi
Ölessenz und Tragacanth gum**

Verfasserin

Nazli Khorsand

durchgeführt am

Institut für Lebensmittelwissenschaften

des Departments für Lebensmittelwissenschaften und -technologie

der Universität für Bodenkultur, Wien

betreut von

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Gerhard Schleining

Dr. Elham Rezvani

For my
Parents

DANKSAGUNG

Mein erster Dank gilt Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. nat. techn. Gerhard Schleining, dafür, dass er diese Diplomarbeit betreut hat. Weiter bedanke ich mich bei Dr. Elham Rezvani für ihre fachliche Unterstützung während des gesamten Entstehungsprozesses.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meinen Eltern Farideh Arandan und Abbas Khorsand aussprechen. Durch ihr außergewöhnliches Wesen und ihre Liebe waren sie mir stets eine große Stütze im Leben und haben mich auf meinem Weg stark geprägt.

Weiters möchte ich mich bei Philipp Fuhrmann bedanken für das Korrekturlesen und konstruktive Vorschläge.

Abstract

Eine erhöhte Nachfrage nach hochwertigen und minimal verarbeiteten Lebensmitteln hat dazu geführt, dass verschiedene Techniken entwickelt wurden, um die Qualitätsfaktoren (Aussehen, Konsistenz, Geschmack und Nährstoffe) von Produkten mit natürlichen und biologisch abbaubaren Materialien zu erhalten. Essbare Beschichtungen, die aus natürlichen und funktionellen Zutaten hergestellt werden, zeigen ausgezeichnete Eigenschaften zur Konservierung von Lebensmitteln. Hydrophile Beschichtungen, auf der Basis von Proteinen, bieten eine geeignete Textur und eine gute Barriere gegen Gasdiffusion, aber eine schlechte Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf.

Die Verwendung von Mischungen aus Öl, emulgiert durch Proteine, erlauben ein direktes Anhaften der hydrophilen Materialien an der Nahrungsmitteloberfläche und die Bildung von einer hydrophoben Schicht an der äußeren Oberfläche. Dies resultiert in reduziertem Feuchtigkeitsverlust. Die Stabilität der filmbildenden Emulsionen kann unter Verwendung von Stabilisatoren verbessert werden. In dieser Studie wurde die Wirkung von Maiskeimöl und Avishan Shirazi, einem iranischen pflanzlichen Öl (*Zataria multiflora* Boiss), als Ölkomponente und Tragant als Stabilisator untersucht auf die Oberflächenspannung und die rheologischen Eigenschaften der filmbildenden Emulsionen sowie auf die Wasserdampfdurchlässigkeit (WVP) und die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Filme.

Als Resultat zeigte sich, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit sowohl durch Tragacanth als auch durch Maiskeimöl, aber besonders durch Avishan Shirazi gesenkt wird. Avishan und Tragacanth senken die Wasserdampfdurchlässigkeit, allerdings nur wenn die jeweils andere Komponente nicht (Avishan) oder mit 0.3% (Tragacanth) vorhanden ist. Beide erhöhen die Festigkeit der Filme, aber nur, wenn beide in höheren Konzentrationen (1% Avishan bzw. 0,3% Tragacanth) vorhanden sind. Die Dehnfestigkeit wird besonders durch Tragacanth beeinflusst. Eine Zugabe von Avishan Shirazi setzt die Oberflächenspannung herab. Tragacanth senkt die Oberflächenspannung zwar auch leicht, die 0.3 % Tragacanth sind allerdings zu wenig, um einen deutlichen Effekt zu zeigen. Bei höchsten Konzentrationen von beiden Ölen, tritt die niedrigste Oberflächenspannung auf. Die Viskosität der Emulsion nimmt bei max. Konzentration von Avishan, Tragacanth und Maiskeimöl den höchsten Wert an.

An increased demand for high-quality, minimally processed food has led to various techniques, developed to maintain the quality factors (appearance, texture, flavor and nutrients) of products with natural and biodegradable materials. Edible coatings are made from natural and functional ingredients that have excellent properties for preserving foods. Hydrophilic coatings on the basis of proteins, provide an appropriate texture and a good barrier to gas diffusion, but a poor barrier effect against water vapor. The use of mixtures of oil, emulsified by proteins, allow direct adhesion of the hydrophilic materials on the food surface and the formation of a hydrophobic layer on the outer surface. This results in reduced moisture loss. The stability of film-forming emulsions may be improved by using stabilizers. In this study, the effect of corn oil and Avishan Shirazi, which is an Iranian vegetable oil (*Zataria multiflora* Bois), as the oil component and Tragacanth, as a stabilizer, were examined for surface tension and rheological properties of the film forming emulsions and on the water vapor permeability (WVP) and mechanical properties of the films produced therefrom.

It was found that the water vapor permeability is reduced by both Tragacanth as well as corn oil, but especially by Avishan Shirazi. Avishan and Tragacanth reduce the permeability to water vapor, but only if the other component is not (Avishan) or with only 0.3% (Tragacanth) available. Both increase the strength of the films, but only if both are present in higher concentrations (1% or 0.3% Tragacanth Avishan). The tensile strength is particularly influenced by Tragacanth. Addition of Avishan Shirazi reduces the surface tension. Tragacanth lowers the surface tension only slightly, 0.3% Tragacanth is not enough to show a clear effect. At the highest concentrations of both oils, the lowest surface tension occurs. The viscosity of the emulsion shows the highest values at maximum concentration of Avishan, Tragacanth and corn oil.

Inhaltsverzeichnis

DANKSAGUNG	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis.....	IV
1 Einleitung.....	1
1.1 Essbare Folien.....	1
1.2 Filmbildende Materialien.....	3
1.2.1 Polysaccharide.....	4
1.2.2 Protein	4
1.2.3 Lipide.....	6
1.2.4 Emulgatoren	9
1.2.5 Verdickungsmittel.....	10
1.2.6 Feuchthaltemittel.....	11
1.3 Herstellung von Folien.....	12
1.4 Prozessparameter bei der Folienbildung.....	13
1.5 Eigenschaften essbarer Filme und Coatings.....	14
1.5.1 Barriereeigenschaften/ Permeation	14
1.5.2 Mechanische Eigenschaften	17
1.5.3 Viskose Eigenschaften – Fließen	18
1.5.4. Oberflächenspannung.....	19
3 Material und Methoden	21
3.1 Material.....	21
3.1.1 Chemikalien	21
3.1.2 Geräte.....	22
3.2 Analytische Methoden.....	23
3.2.1 Statistische Versuchsplanung – Einfluss der variablen Komponenten	23
3.2.2 Herstellung des Grundüberzugs	26
3.2.3 Foliengießen.....	27
3.3 Untersuchung der Emulsionen.....	28
3.3.1 Messung der Oberflächenspannung	28
3.3.2 Rheologische Messung.....	30
3.4. Untersuchung der Filme	33
3.4.1 Messung der Filmdicke.....	33
3.4.2 Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit	33
3.4.3 Messung der mechanischen Stabilität mittels Texturanalyse.....	34
4. Ergebnisse und Diskussion.....	36
4.1 Eigenschaften der Emulsionen.....	37
4.1.1 Oberflächenspannung	38
4.1.2 Fließverhalten	41
4.2.3 Viskoelastische Eigenschaften.....	43
4.2.3.1 Amplitudensweep.....	43
4.2.3.2 Frequenzsweep	44
4.2 Eigenschaften und Ergebnisse der Filme	49
4.2.1 Wasserdampfdurchlässigkeit (WVP).....	50

4.2.2 Dehnungseigenschaften.....	52
4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Überprüfung der Modelladäquatheit.....	57
5. Zusammenfassung.....	59
Tabellenverzeichnis	62
Abbildungsverzeichnis	63
Literaturverzeichnis.....	65

1 Einleitung

1.1 Essbare Folien

Die Qualitäts- und Haltbarkeitsminderung, die während des Transports und der Lagerung von Lebensmitteln entstehen kann, wird durch Wasserverlust, Sauerstoffaustausch und deren Veränderungen, von Geruch oder Aroma verursacht. Mikrobiologische Verunreinigungen und Kontaminationen können zum Verderb von Lebensmitteln oder sogar eine Lebensmittelvergiftung führen. [5]

Eine Vielzahl von Techniken sind entwickelt worden, um die mikrobielle Sicherheit von Lebensmitteln und die Qualität aufrecht zu erhalten, davon sind diverse Lebensmittelverpackungen eine dieser Methoden.

Verpackungssysteme als physikalische / mechanische, chemische Barriere, sollen die verpackte Nahrung vor umweltbedingten chemischen und mikrobiologischen Veränderungen schützen. Lebensmittelverpackungen liefern auch wichtige Informationen für den Verbraucher (Nährwerte, Inhaltsstoffe, Ablaufdatum, etc.) und stellen das Nahrungsmittel für einen langen Zeitraum zur Verfügung.

In den letzten Jahren hat sich die Verwendung von essbaren Beschichtungen und Folien für Lebensmittelverpackungen deutlich erhöht. Es gibt mehrere Gründe, welche das Interesse in diese neuen Konzepte erklären: Neben der Lebensmittelqualität, dem Komfort und der Sicherheit, ist vor allem die geringere Umweltbelastung dieser neuen Art der Verpackungen von Bedeutung. Ersetzen essbare Folien synthetische Materialien, so können diese noch Weiters zur Konservierung und zur Steuerung der Stoffaustauschphänomene (d.h. Permeation von Wasserdampf, Sauerstoff, Kohlendioxid) beitragen. Seit einigen Jahren besteht ein stetig wachsendes Interesse für essbare Filme und Beschichtungen, das sowohl die Menge an Abfällen reduziert werden kann, als auch gleichzeitig die Qualität der Lebensmittel nicht beeinträchtigt wird, sondern durch den Einsatz dieser Folien und Beschichtungen das Nahrungsmittel vor negativen Umwelteinflüssen geschützt wird. [5]

Als essbare Folie wird im Allgemeinen eine dünne Schicht aus essbarem Material definiert, welche auf einem Lebensmittel als Beschichtung bzw. auf der Zwischen Nahrungsmittelkomponenten ausgebildet wird. Dieser Film kann über oder zwischen Lebensmitteln durch Tauchen, Sprühen oder Panning aufgebracht werden.

Zu diesem Zweck werden zugelegene Proteine und andere Zusätze (z.B. Weichmacher, Tenside, Säure oder Base, Salzen und Enzymen) eingesetzt.

Essbare Beschichtungen, wie zum Beispiel Wachsauf verschiedenen Früchten, sind seit Jahrhunderten verwendet worden, um den Verlust von Feuchtigkeit zu verhindern und um eine glänzende Oberfläche der Frucht zu ästhetischen Zwecken zu schaffen. Lange Zeit hatten essbare Filme sehr wenig kommerzielle Verwendung und wurden meist auf Wachsschichten auf Obst begrenzt. Heute ist der Einsatz von essbaren Beschichtungen weit verbreitet, um die Qualität einer Vielzahl von Lebensmitteln zu erhalten und die funktionellen Eigenschaften der Nahrungsmittelkomponenten zu verbessern. [11]

Jede Art von Material, welches zum Umschließen (z.B. Beschichten oder Verpacken) verschiedener Lebensmittel, zum Zweck der Haltbarkeitsverlängerung verwendet wird und welches zusammen mit der Nahrung oder ohne Entfernung gegessen werden kann, wird als essbare Folie oder Beschichtung bezeichnet. Essbare Filme sind Ersatz und/oder Verstärkung von natürlichen Barrieren, um Feuchtigkeitsverluste zu verhindern, während sie selektiv, den kontrollierten Austausch von wichtigen Gasen wie Sauerstoff, Kohlendioxid und Ethylen, die im Atmungsprozess beteiligt sind, ermöglichen. Ein Film oder eine Beschichtung kann auch Oberflächensterilität ermöglichen und den Verlust anderer wichtiger Komponenten verhindern. Im Allgemeinen ist die Dicke weniger als 0,3 mm. [11]

Essbare Folien dienen heute nicht nur der Verlängerung der Haltbarkeitsdauer, eine weitere wichtige Funktion stellt die Qualitätssteigerung dar. Als Hemmschwelle für gasförmige oder flüchtige Stoffe, welche aus dem bzw. in das Lebensmittel dringen könnten, erfüllen diese Folien eine nicht zu vernachlässigende Aufgabe. Des Weiteren sind essbare Folien Barrieren zwischen unterschiedlichen Phasen heterogener Produkte.

Bestandteile unserer alltäglichen Lebensmitteln (z.B. Proteine, Kohlenhydrate und Lipide) können Anforderungen zur Herstellung von essbaren Filmen erfüllen. Essbare Filme und Beschichtungen können aus Polysacchariden, deren Derivaten, aber auch aus Lipidverbindungen, aus tierischem oder pflanzlichem Eiweiß, sowie aus Verbundstoffen oder aus einer Mischung der genannten Materialien hergestellt werden.

Essbare Filme respektive Beschichtungen können entweder klare oder milchige (opake) Oberflächen bilden. Der Verbraucher bevorzugt jedoch generell klare Lebensmitteloberflächenbeschichtung gegenüber opaken.

Der Zweck des Einsatzes von essbaren Filmen ist es je nach Einsatzbereich, vor mechanischer Beschädigung zu schützen, eine bessere Handhabung der Lebensmittel zu ermöglichen. Ein weiteres wichtiges Ziel in der Herstellung von essbaren Folien/Beschichtungen ist es sicherzustellen, dass die geeigneten Filme/Beschichtungen bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen, zum Beispiel die Fähigkeit den selektiven Übergang von verschiedenen Gasen und Flüssigkeiten aufrechtzuerhalten. Als Beispiele hierzu sind Sauerstoff, Kohlendioxid, Ethylen, Feuchtigkeit, Aromakomponenten oder Lipide zu nennen. Sie dürfen den Geschmack des Lebensmittels nicht verändern, außer dieser Effekt ist gewünscht.

Die Eigenschaften von essbaren Folien/Beschichtungen ergeben sich aus ihren Bestandteilen. Werden zum Beispiel nur Lipide verwendet, so besitzt die Beschichtung eine hohe Wasserdampf- aber geringe Sauerstoffbarriere und durch die Lipidstruktur können keine stabilen freistehenden Folien ausgebildet werden. Im Gegensatz zu Folien/Beschichtungen aus Lipiden zeichnen sich Folien/Beschichtungen aus Polysacchariden und Proteinen durch gute mechanische und optische Eigenschaften aus. Sie bilden jedoch nur eine geringe Wasserdampf- und Sauerstoffbarriere aus.

1.2 Filmbildende Materialien

Im folgenden Abschnitt wird sowohl eine generelle Übersicht zu Materialien welche für essbare Folien eingesetzt werden gegeben, aber auch auf spezifische Stoffe genauer eingegangen welche für diese Arbeit verwendet werden.

Für das Ummanteln von Lebensmittelinhaltsstoffen bieten sich zahlreiche verschiedene Materialien, abhängig von der gewünschten Eigenschaft und Funktion an. Es werden Substanzen aus der Gruppe der Polysaccharide, der Proteine und der Fette aus unterschiedlichen Quellen, wie Pflanzen, tierischen Quellen oder maritimen Ursprungs zum Coating verwendet.

Ursprung	Polysaccharide	Proteine	Fette
Pflanzen	Stärke und Stärkederivate Cellulose und Cellulose Derivate Gummis lösliche Polysaccharide aus Soja	Gluten (Weizen) Proteinisolate (Erbsen, Soja)	Fettsäuren / Fettalkohole Glyceride Wachse Phospholipide
Maritime Quellen	Gummis Alginate		
Tierische Quelle / Biotechnologische Herstellung	Gummis Chitosan Dextran	Caseine Molkenproteine Gelatine	Fettsäuren / Fettalkohole Glyceride Wachse Phospholipide

Tabelle 1 Einteilung der Überzugsmaterialien für Lebensmittelinhaltsstoffe hinsichtlich Stoffklasse und Ursprung [Wandrey C.: Materials for Food Encapsulation – State of the Art Overview; COST865 Spring 2008 meeting, Bioencapsulation Sciences to Applications]

1.2.1 Polysaccharide

Polysaccharide sind Strukturen aus mehreren Einzelzuckern, die durch Glykosidverbindungen verknüpft sind. Polysaccharide können aus einer, sich wiederholenden Zuckerart zusammensetzen, dies wird Homoglykane genannt, oder aus verschiedenen Zuckerarten, Heteroglykane. Diese Art von Molekülen findet sich häufig in der Natur wieder. Dort erfüllen sie diverse Aufgaben, zum Beispiel als strukturgebende Stoffe, als Reservestoffe oder als wasserbindende Stoffe. In Lebensmitteltechnologischen Bereichen dienen komplexe Polysaccharide als Verdickungsmittel, als Stabilisatoren für Emulsionen und als Geliermittel. In den durchgeführten Versuchen wurde das Polysaccharid Tragacanth als Verdickungsmittel verwendet. [1]

1.2.2 Protein

Proteine sind Makromoleküle, welche aus Aminosäuren aufgebaut sind und komplexe Strukturen aufweisen. Hunderte bis tausende Aminosäuren bilden über Peptidbindungen Proteine, welche durch Wasserstoff-Brückenbindungen (Sekundärstruktur), Disulfid-Bindungen (Tertiärstruktur) und globuläre Protein (Quartärstruktur) ihre endgültige Struktur und Funktionalität unter den gegebenen Bedingungen (pH-Wert, Temperatur, etc.) erhalten. Man kann bei der Sekundärstruktur auf Grund der Besonderheiten der Peptidbindung und der

Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den N-H- und C=O-Gruppen von Peptidbindungen. α -Helix, β -Faltblatt, β -Schleifen und ungeordnete Random-Coil-Strukturen unterscheiden. [1, 2, 4] Daneben können auch kovalent gebundene Heterobausteine integriert werden, ein Beispiel dafür sind die Phosphoproteine wie z.B. die Caseine der Milch. Die Vielfalt der Proteineigenschaften ergibt sich durch ihre hochvariable Molekülstruktur.

Die Proteinstrukturen können durch chemische und physikalische Behandlung verändert werden. Dazu gehören Hitze, mechanischer Druck, Strahlung, Säuren und der Zusatz von Lipiden. Dies wird bei der Herstellung von Folien aus Proteinen genutzt um die gewünschten Folieneigenschaften zu erreichen.

Milchproteine wie Casein werden als Grundsubstanz für die Bildung von Filmen verwendet, nicht nur aufgrund des Nährwerts, sondern auch wegen mehrerer wichtiger physikalischer Eigenschaften z.B. Löslichkeit in Wasser und Wirkung als Emulgatoren.

Die Proteine der Milch teilt man in Molkenproteine und Caseine ein, wobei das Casein die Hauptmenge der Milchproteine darstellt. Ein Teil der Proteine der Milch fällt nach Zugabe von Säure bei einem pH-Wert 4,6 als Casein aus, während die gelösten Molkenproteine in Form von Lactalbumin und Lactoglobulin in Lösung bleiben.

Caseine bilden mit einem Anteil von ca. 80% die Hauptmenge der Milchproteine. Ihr Gewicht liegt zwischen 19 und 25 kDa. Sie sind hitzestabil und säurelabil. Anhand unterschiedlicher Polypeptidketten erfolgt die Unterteilung des Caseins in die vier Hauptgruppen, das α 1-, α 2-, β - und κ -Casein. Aufgrund der offenen Aminosäurekette, den reaktiven Gruppen, wie z.B. die Disulfidgruppe der Aminosäure Cystein welche frei vorliegt, ordnet sich das Casein vorwiegend in der Random-Coil-Struktur an.

Casein ist ein Phosphoprotein und hat einen hohen Anteil an Phosphor. Aus diesem Grund kann es stabile intra- und intermolekulare Bindungen mit bivalenten Ionen wie Calcium oder der O-Seryl-Phosphatgruppe eingehen.

Die Caseinproteine liegen in der Milch nicht als einfache Monomere vor, sondern bilden durch verschiedene Einflüsse wie z. B. erhöhte Ca^{2+} -Konzentration Komplexe und Micellen. Die polaren Bereiche sind der wässrigen Phase zugekehrt und die unpolaren Bereiche befinden sich im Inneren. Letztere haften durch hydrophobe Wechselwirkung aneinander und stabilisieren so die Micelle.

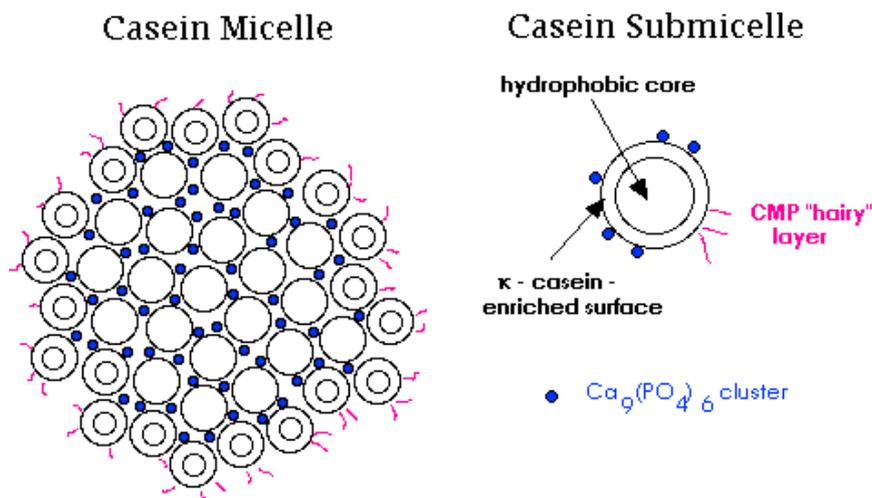


Abbildung 1 Caseinmicellenaufbau (Walstra et al., 1981) (*GMP-Glycomakropeptid)

Caseine besitzen gute filmbildende Eigenschaften, was auf ihre offene Struktur und ihrer Fähigkeit, komplexe intermolekulare Wasserstoffbrücken, elektrostatische und hydrophobe Bindungen auszubilden zurückzuführen ist.

Folien aus Casein weisen Eigenschaften wie Transparenz, Flexibilität, Geruch- und Geschmacklosigkeit auf und besitzen eine hohe Löslichkeit in Wasser und gute Emulgatoreigenschaften. Die beabsichtigte Verwendung von essbaren Beschichtungen oder Folien aus Casein erfordert ein klares Verständnis ihrer Feuchtigkeitspermeation und mechanischen Eigenschaften. [3,4]

Natriumcaseinat kann aufgrund seiner Random-Coil-Struktur, der Fähigkeit intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Bindungen und hydrophobe Bindungen aufzubauen für die Herstellung essbarer Filme genutzt werden. Natriumcaseinat hat ein wünschenswertes Aroma, sehr gute Löslichkeit und kann schnell in wässrigen Mischungen Fett oder Öl dispergieren, wodurch eine homogene Mischung erreicht werden kann. Natriumcaseinat ist als bemerkenswert hitzestabil bei pH = 6,5 bekannt. [5]

1.2.3 Lipide

Lipide weisen andere Eigenschaften als Kohlenhydrate und Eiweiße auf. Chemisch handelt es sich bei Lipiden um hydrophobe Substanzen, die in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, unlöslich und in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Benzen, Chloroform, Hexan usw. gut löslich sind. Reine Lipide quellen nicht in Wasser, stattdessen haben sie die Eigenschaft, mit sich selbst lose Aggregate zu bilden. Fette schwimmen auf dem Wasser und bilden damit eine

neue Phase inmitten des wässrigen Systems. Da Fette sich nicht in Wasser lösen, müssen sie zumindest in der wässrigen Phase emulgiert sein, damit die Verdauungsenzyme an greifen können.

Fette sind in der Lage etwa zehnmal so viel Sauerstoff zu lösen wie Wasser. Dies ist eine wichtige Eigenschaft der Fette, aufgrund derer sie besonders empfindlich gegenüber Oxidation sind.

Lipide können einfach als auch Komplex aufgebaut sein und liegen meist aliphatisch vor, können aber auch Ringstrukturen aufweisen. Das Grundgerüst der Lipide sind Fettsäuren welche über Esterbindung mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerol gebunden sind, sogenannte Triglyceride.

Lipide werden als Additive bei der Folienherstellung verwendet und bilden keine natürlichen Polymere. Sie sind nicht kohäsionsstark und bilden keine freistehenden Folien. Deshalb werden sie als Beschichtungen (Coatings) verwendet, um die Wasserdampfpermeabilität und Löslichkeit von essbaren Folien/Beschichtungen in Wasser zu senken. Lipide besitzen gute funktionelle Fähigkeiten, können aber durch Radikalbildung aufgrund von Sauerstoffmolekülen ranzig werden und bilden nur eine schlechte Gasbarriere aus. [1,2,3,5]

Maiskeimöl

Maiskeimöl ist ein Pflanzenöl, welches unter anderem als Speiseöl verwendet wird. Es wird aus dem fetthaltigen Keim des Maiskorns entweder durch Pressen (kalt und heiß) oder mittels chemischer Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen.

Extrahiertes oder raffiniertes Öl ist farblos, geruchs- und geschmacksneutral. Die gelbliche Farbe wird durch die Zugabe von Beta-Carotin erreicht. Für das Öl ist sein hoher Gehalt an γ – *Tocopherol* (75 mg/100g) und daneben ist auch α – *Tocopherol* (25 mg/100g) charakteristisch. [3]

Wichtigste Fettsäuren im Maiskeimöl:

Fettsäure	Linolsäure	Ölsäure	Palmitinsäure
Gew. -%	58%	25%	11%

Tabelle 2 Wichtigste Fettsäuren im Maiskeimöl

Zataria Multiflora ist eine Pflanze aus der Familie der *Lamiaceae* und ist der Bevölkerung des Irans unter dem Namen Avishan Shirazi bekannt. Avishan Shirazi kommt im Iran, im Osten Afghanistans und in Pakistan vor. Sie wächst dort auf offenen, steinigen Flächen, oftmals in der Nähe zeitweise ausgetrockneter Flüsse. Sie wird traditionell als Antiseptikum, zur Anästhesie und zur Krampflösung eingesetzt. Jedoch wird Zataria multiflora auch in großem Umfang in der iranischen Küche als Aromabestandteil verwendet.

Die ätherischen Öle haben besondere Bedeutung für die antimikrobielle und die antitumorale Wirkung. Die Hauptbestandteile der frischen Pflanze sind Thymol (48,4%), Carvacrol (12,6%), p-Cymene (13,5%) und Linalool (5,2%) sowie γ -Terpinene (3,95%). Die Zusammensetzung der getrockneten Pflanze weist eine Carvacrolkonzentration von 61,29% auf und Thymolkonzentration 25,18%. Der antibakterielle Effekt der Zataria bei gastrointestinalen Erkrankungen, sowie chronisch-entzündlichen Darmerkrankungen wurde mit Versuchen an Mäusen bestätigt. [7,12,13]

Eine in Europa bekannte, verwandte und leicht mit dem iranischen Avishan Shirazi verwechselbare Pflanze, ist der Oregano (*Origanum vulgare*). Beide Pflanzen stammen aus der Familie der Lamiaceae. Sie teilen sich auch dieselbe Unterfamilie der Nepetoideae.



v.l.n.r.: Abbildung 2 Oregano (*Origanum vulgare*), Abbildung 3 Zataria multiflora Boiss (Avishan Shirazi) frisch, Abbildung 4 Zataria multiflora Boiss (Avishan Shirazi) getrocknet

Avishan Shirazi, aus der Gattung Zataria weißt weiß-bläuliche Blüten auf, während Origanum vulgare rötlich-violette Blüten hat. Ein weiteres besonders Merkmal von Avishan Shirazi ist der stärkere Geruch.

1.2.4 Emulgatoren

Emulgatoren ermöglichen die stabile Vermischung von hydrophilen und hydrophoben flüssigen Phasen. Es entstehen Emulsionen. In einer Emulsion liegt ein verteilt Gemisch zweier Flüssigkeiten, wie Öl und Wasser, vor. Wird Wasser in Öl emulgiert so spricht man von einer sogenannten *Wasser-in-Öl-Emulsion* (W/O-Emulsion) und im genau umgekehrten Fall von einer *Öl-in-Wasser-Emulsion* (O/W-Emulsion).

Chemisch sind Emulgatoren Moleküle, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen enthalten.

Die Eigenschaften eines Emulgators kann durch den HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) quantifiziert werden. Der HLB-Wert eines Emulgators ist durch das Stärkeverhältnis von hydrophoben und hydrophilen Gruppen im Molekül angegeben. Emulgatoren mit hohem HLB-Wert sind stark hydrophil und mit niedrigem stark hydrophob. Bei den W/O Emulgatoren liegt der HLB-Wert im Bereich 3-6 und bei den O/W Emulgatoren im Bereich 8-18.

Trotzdem können nicht alle Eigenschaften eines Emulgators durch den HLB-Wert festgehalten werden.

Natürlich vorkommende Emulgatoren sind z.B. Phospholipide, Monoester, Diester von Fettsäuren, Steroide usw. [3]

Bei **Polysorbat 80** handelt es sich um eine grenzflächenaktive Substanz tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, welche als Lösungvermittler, Emulgator und Netzmittel in vielen Lebensmitteln, Kosmetika und pharmazeutischen Formulierungen zur Anwendung kommt.

Polysorbat 80 (Tween 80) ist eine viskose, wasserlösliche gelbe Flüssigkeit, die aus einem Sorbitolring, einem Ölsäureteil und 20 Ethylenoxidgruppen aufgebaut ist. Die Substanz gehört zur Gruppe der nichtionischen Tenside. Polysorbat 80 ist wie alle Polysorbate ein starker Emulgator, der in Systemen unabhängig von der Temperatur und dem Säuregrad eingesetzt werden kann. Darüber hinaus stabilisieren Polysorbate die Struktur von Fetten und

Schäumen. Polysorbat 80 (Tween80) hat einen HLB –Wert von 15 und ist daher zur Bildung von O/W- Emulsionen geeignet. [8,3]

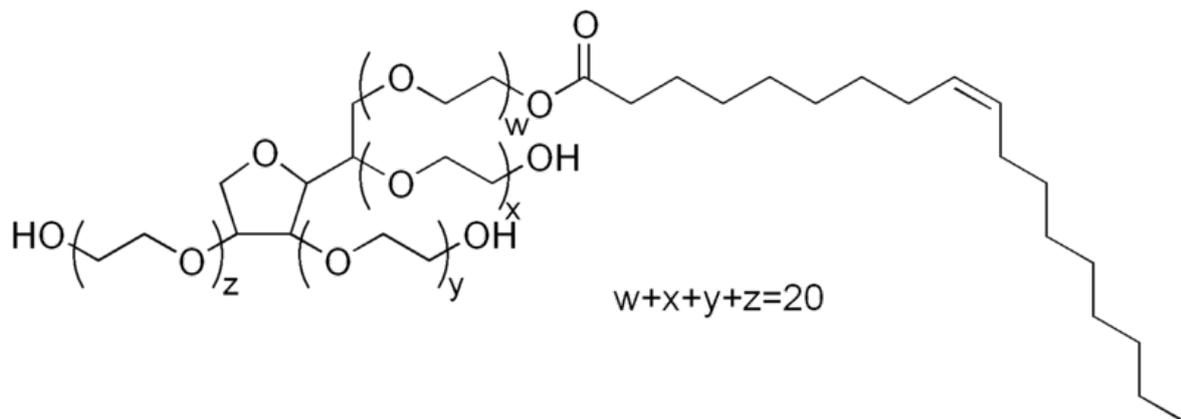


Abbildung 5 Polysorbat 80 (Tween 80) (Quelle: de.wikipedia.org)

1.2.5 Verdickungsmittel

Verdickungsmittel werden in wässrigen Milieus mit großen Mengen an freiem Wasser zugesetzt, wodurch die freie Beweglichkeit der Wassermoleküle durch die Bindung der Wassermoleküle in großen supramolekularen Strukturen sinkt und die Viskosität erhöht wird. Die Bindung zwischen Wasser und den verdickenden Agenzien erfolgt über intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, hydrophobe Wechselwirkungen oder Ionenbindung. Sie wirken viskositätserhöhend und dienen in technischen Anwendungen als Bindemittel zwischen verschiedenen Komponenten, als Modifizierer und Inhibitor von Kristallisation und als Stabilisator von Emulsionen und Suspensionen.

Vielfältige Verwendung finden Verdickungsmittel in der Lebensmittelindustrie. [3]

Tragacanth

Wird von der Pflanze *Astragalus gummifer* gewonnen und wird auch Tragacanthgummi genannt. Tragacanth kommt überwiegend aus den Hochlandwüsten des nördlichen und westlichen Irans, insbesondere aus der Bergregion Zagros, aus der Türkei und Südgriechenland. Tragacanthgummi ist ein viskoses, geruch- und geschmackloses, wasserlösliches Gemisch aus Polysacchariden, das aus dem Saft der Wurzel der Pflanze gewonnen und anschließend getrocknet wird. Das getrocknete Exsudat Tragacanth besteht aus zwei Polysacchariden dem Tragacanthin (30%), welches in kaltem Wasser löslich ist und

Bassorin (70%) welches unlöslich ist. Tragacanthgummi ist ein heterogenes, verzweigtes, hydrophiles Polymer und Kohlenhydrat. Es hat ein Molekulargewicht von etwa 840.000 Da und einen sauren Polysaccharid-Komplex, mit welchem eine kleine Menge an Protein, Stärke und Cellulose verbunden sind. Elemente wie Calcium, Magnesium und Kalium sowie andere positive Ionen sind in der Struktur vorhanden.

Der Gummi setzt sich aus D - Galacturonsäure, D - Galactose, L - Fucose, D - Xylose, L - Arabinose und L - Rhamnose zusammen. Die Menge des Zuckers richtet sich nach der Art des Gummis.

Tragacanth ist bis etwa pH 2 säurestabil und wird meist in Konzentrationen von 0,5 bis 1% angewendet und wirkt sowohl als Emulgator und Stabilisator von Emulsionen als auch als Geliermittel. [8,14]



v.l.n.r.:Abbildung 6 Gum Tragacanth

Abbildung 7 Astragalus gummifer

1.2.6 Feuchthaltemittel

Feuchthaltemittel binden Wasser und verhindern das Austrocknen von Lebensmitteln. Sie sind in der Regel für alle Lebensmittel zugelassen. Die gebräuchlichsten Feuchthaltemittel sind Polyole (z. B. Glycerin, Sorbit ...). Aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften eignen sie sich außerdem als Kristallisationsverzögerer, vor allem bei Süßwaren. Werden sie jedoch vor der Trocknung zugesetzt, können sie die Dehydratation von Trockenprodukten verbessern.

Die der essbaren Folie zugesetzten Feuchthaltemittelmoleküle führen zu einem Absinken der intermolekularen Kräfte entlang der Polymerketten und damit zur Verbesserung der

Flexibilität, Dehnbarkeit, Zähigkeit und Reißfestigkeit der Folie, jedoch auch zu einer Verringerung der mechanischen Festigkeit und Barriereigenschaften.

Aufgrund dieser Stoffeigenschaften wurde Glycerin als Weichmacher für diese Studie ausgewählt.

Glycerin ist eines der populärsten Feuchthaltemittel, bei dem es sich um einen farblosen, geruchlosen, wasserlöslichen, polaren, nicht-flüchtigen, hochviskosen, mit Proteinen mischbaren, süßschmeckenden dreifachen Alkohol handelt. Mit diesen Eigenschaften ist Glycerin als Feuchthaltemittel in proteinhaltigen Folien gemeinsam mit einem kompatiblen wasserlöslichen Polymer geeignet. [1,5,9]

Neben den hauptsächlich verwendeten Feuchthaltemitteln Glycerol und Sorbitol können auch andere Polyole eingesetzt werden.

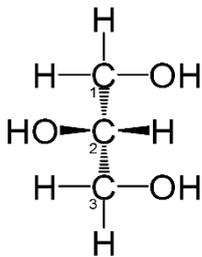


Abbildung 8 Glycerin Strukturformel, Propan-1,2,3-triol (Quelle: de.wikipedia.org)

Wasser

Auch Wasser hat einen plastifizierenden Effekt, da die mechanische Stabilität stark vom Hydrierungsgrad der Polymere abhängig ist.

Wasser wird bei essbaren Folienherstellung als Lösungsmittel und nicht gezielt als Plastifizierungsmittel eingesetzt.

1.3 Herstellung von Folien

Essbare Folien können an der Oberfläche eines Lebensmittels oder zwischen einzelnen Lebensmittelkomponenten als Trennschicht angewendet werden. Bei der Herstellung von essbaren Folien oder Beschichtungen werden entweder eine Art von Polysaccharid oder kombinierte Polysaccharide, Proteine oder Lipide vermischt, und sie können je nach Verfahren als Ein- oder Mehrschichtfolien vorliegen. Ein bei der Herstellung von Folien wichtiger Begriff ist die Koazervation. Koazervation beschreibt den Vorgang bei dem, die

Löslichkeit von makromolekularen Stoffen im Lösungsmittel erniedrigt wird. Dies kann durch Temperaturveränderung, pH-Werte-Regulation oder Zugabe von dehydratisierenden Salzen oder Alkoholen geschehen.

Die Definitionen der zwei Koazervationen sind unten angeführt.

Die unterschiedlichen Anforderungen an die funktionellen Eigenschaften werden durch die jeweilige Anwendung gestellt, sie werden durch das Variieren des Herstellungsverfahrens und deren Parameter erreicht. [5]

Eine einfache Koazervation beschreibt den Vorgang des Ausfällens, eines, in Wasser gelösten, Hydrokolloids. Der Vorgang, der mit diesem Begriff beschrieben wird ist der Phasenübergang nach Trocknung oder Änderung der Polarität oder der Phasenübergang verursacht durch eine pH-Änderung. Dieses Phänomen kann des Weiteren durch Aussalzung oder Vernetzung erreicht werden. Bei der komplexen Koazervation kommt es zu einem Niederschlag aufgrund von Mischung zweier, unterschiedlich geladener Hydrokolloid-Mischungen. Die unterschiedlichen Ladungen ziehen sich an und es bildet sich ein Polymerkomplex. Im Kontrast dazu, beschreibt die Koagulation eine Denaturierung, also einen Verlust der Struktur von Biomolekülen, aufgrund von Hitze, welche auf das Makromolekül einwirkt. Es folgt eine Gelbildung oder eine Ausfällung. Dieses Phänomen ist materialspezifisch und verschiedene Makromoleküle benötigen spezifische Temperaturen.

[5]

1.4 Prozessparameter bei der Folienbildung

Prozessparameter spielen eine tragende Rolle bei der Herstellung geeigneter essbarer Folien. Folieneigenschaften wie zum Beispiel Wasserdampfbarriere, Gasbarriere, Löslichkeitsverhalten, Aussehen, mechanische und rheologische Eigenschaften und Verzehrbarkeit können nur durch das verwendete Material, den Folienbildungsprozess und dessen Parameter bestimmt werden.

Die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien können durch Methoden und Additive wie Feuchthaltemittel und Verdickungsmittel verbessert werden.

Zwei Kräfte spielen bei der Herstellung von Folien eine Rolle, die Kohäsionskraft zwischen allen folienbildenden Polymeren, sowie die Adhäsionskraft zwischen der Folie und dem verpackten Material. Ausgewählte Prozessparameter und ihr Einfluss bei der Folienherstellung werden im folgenden Abschnitt genauer betrachtet.

Temperatur ist einer der wichtigsten Parameter bei der Folienherstellung wenn Proteine zur Herstellung verwendet werden. Unter Hitze einwirkung können die Proteine denaturiert werden, je nach verwendeter Temperatur kommt es zu Änderungen in der physikalischen Struktur der Proteine und folglich zur Veränderung des molekularen Aufbaus der Folien.

Druck spielt eine wichtige und positive Rolle bei der Qualität gegossener Folien.

Bei der Folienherstellung werden Luftbläschen durch Rühren, Mischen und Erwärmen in die noch flüssige Masse eingebracht. Um diese zu vermeiden führt man diese Schritte im Vakuum durch. Ohne die Vakuumbehandlung würden die eingebrachten Luftbläschen in der Lösung verbleiben, was bei der Trocknung zur Bildung von unerwünschten Poren oder Löchern in der Folie führt.

1.5 Eigenschaften essbarer Filme und Coatings

1.5.1 Barriereigenschaften/ Permeation

Barriereigenschaften spielen eine wichtige Rolle bei essbaren Folien um bei der Lagerung die Haltbarkeit verschiedener Lebensmittel zu verbessern. Sie werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst: Mikrostruktur, Plastifizierungsmittel (Feuchthaltemittel), Dichte, Polymerorientierung, Grad der Vernetzung und das Molekulargewicht der Polymerketten.

Die Beschreibung der Barriereigenschaften in synthetischen und essbaren Folien ist unabhängig vom betrachteten diffundierenden Stoff oder Stoffgemisch.

Grundlagen zur Permeation

Unter Permeation wird der Transport einer Substanz durch einen festen Stoff verstanden. Die in der Lebensmitteltechnologie hauptsächlich interessierenden Permeanten sind Wasserdampf sowie die Gase Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid.

Auf molekularer Ebene gesehen ist die Permeation ein zusammengesetzter Prozess aus

- Transport und Adsorption des Permeanten an die Grenzfläche des Materials
- Solubilisation des Permeanten im Material

- Diffusion des Permeanten im Material in Richtung des Partialdruckgradienten
- De-Solubilisation des Permeanten an der gegenüberliegenden Grenzfläche mit anschließender
- Adsorption des Permeanten an der Grenzfläche
- Abtransport des Permeanten von der Grenzfläche

Grundlage der Modellierung der Permeation ist das 1.Fick'sche Gesetz und das Henry-Gesetz und durch dessen Kombination ergibt sich die Gleichung zur Bestimmung der Permeationswerte nach der ASTM-Methode.

Aus diesem Grunde berechnet sich die Permeabilität aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten (D) und der Löslichkeit (S) des Permeanten in dem Material der Membran.

$$P = D \cdot S \quad \text{(Gleichung 1)}$$

P Permeationskoeffizient
 D Diffusionskoeffizient
 S Löslichkeit

Der Diffusionskoeffizient der Permeanten im Membranmaterial kann bei bekanntem Konzentrationsgradienten und Fluss mit Hilfe des 1.Fickschen Gesetzes abgeschätzt werden.

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad \text{(Gleichung 2)}$$

J Flussrate
 D Diffusionskoeffizient
 dc Konzentration des Permeats
 dx Flussdicke

Die Konzentration der Permeanten in der Membran kann, einen stationären Zustand vorausgesetzt, in Abhängigkeit von der Löslichkeit und des Partialdruckes der Permeanten mit Hilfe des Henry-Gesetzes beschrieben werden.

$$C = S \cdot p \quad \text{(Gleichung 3)}$$

S Löslichkeitskoeffizient / Henry Konstante
 P Partialdruck des Permeats
 C Konzentration des Permeats

Basierend auf diesem Zusammenhang erhält man nach Einsetzen von Gleichung 3 und Gleichung 1 in das 1.Ficksche Gesetz

$$J = D \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right) = D \cdot S \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right) = P \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right) \quad \text{(Gleichung 4)}$$

X Wanddicke

Rechnet man den Fluss J in einen Volumenstrom V und eine Fläche u m, erhält man aus Gleichung 4:

$$V = A \cdot P (\Delta P / \Delta X) \quad \text{(Gleichung 5)}$$

Umgestellt nach dem Permeationskoeffizienten erhält man schließlich

$$P = (V/A) \cdot (\Delta X / \Delta P) \quad \text{(Gleichung 6)}$$

Essbare Folien zeigen in Abhängigkeit des verwendeten Materials Unterschiede im Permeationsverhalten von Wasserdampf und Gasen. Aus diesem Grund werden diese Transportphänomene im Folgenden einzeln betrachtet.

Wasserdampfdurchlässigkeit

Diese Eigenschaft ist wichtig bei der Verpackung von Lebensmitteln, die gegen Feuchtigkeit empfindlich sind.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit ist stark abhängig von den Messbedingungen wie z.B. der Temperatur und dem Gradienten der Wasserdampfdruck.

Die Permeation von niedermolekularen Substanzen, wie Wasser, durch Folien wird mit Hilfe des Lösungs-Diffusions-Prozesses beschrieben. Die Substanz löst sich auf einer Seite der Membran, diffundiert schließlich durch diese und verlässt auf der anderen Seite die Membran dampfförmig. Auf der Eintrittsseite handelt es sich bei der Substanz um gelöstes und gebundenes Wasser. Faktoren die diesen Vorgang beeinflussen sind Temperatur, Foliendicke, Löslichkeit im Membranpolymer und Diffusionsgeschwindigkeit.

Der Transport der Substanzen entsteht durch einen Gradienten der Konzentration und dem Bestreben zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes. Zur Berechnung der Wasserdampfdurchlässigkeit ist Filmdicke ein notwendiger Parameter und wurde deshalb untersucht.

1.5.2 Mechanische Eigenschaften

Essbare Filme und Beschichtungen können aus einem Gemisch aus Polysacchariden, Proteinen und oder Lipiden bestehen und dieser Ansatz ermöglicht die verschiedensten funktionellen Eigenschaften für jede Klasse von Filmbildner in die Folie einzubringen.

Die Folien können während ihrer Nutzung als Verpackung brechen, deswegen müssen sie flexibel genug sein, um den Füllvorgang oder die Handhabung bei Transport und Lagerung unbeschadet zu überstehen. Dies kann durch die Herstellung von Verbundfolien erreicht werden ohne dabei die gewünschte Durchlässigkeit zu vernachlässigen.

Mechanische Eigenschaften von Filmen und Beschichtungen sind neben dem Herstellungsprozess abhängig von Additiv-Matrix-Wechselwirkungen (Molare Masse, Kohäsionskräfte, Struktur und Konzentrationen), welche stark von physikalischen, chemischen und Temperaturbedingungen abhängig sind. Dabei sind sowohl die Stabilität als auch die Flexibilität der Folie betroffen.

Die mechanische Leistung einer Folie wird in der Regel durch die Verformung bei Bruch, der prozentualen Reißdehnung, Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul definiert.

Körper können sich bei einer Beanspruchung elastisch verformen. Als Beanspruchungsarten werden Zug- bzw. Druckbelastung, sowie Belastung durch Scherung unterschieden.

Zugbeanspruchung:

Man versteht unter Zugbeanspruchung den gerichteten Angriff an einem System, einer eindimensionalen Kraft, vom Körper weg. Diese wird als mechanische Spannung bezeichnet und in $N/m^2 = Pa$ angegeben. Die Spannung ist eine wichtige Kenngröße für die Festkörperbeanspruchung.

$$\sigma = \frac{dF}{dA} \quad \text{(Gleichung 7)}$$

$$\varepsilon = \Delta l / l$$

F Zugkraft in [N]

A Fläche in [m^2]

σ Zugspannung in [$N * m^{-2}$]

Δl Dehnung

l Länge in [m]

ε Längenänderung in [m]

Dehnung:

Die Elastizität kann mit Hilfe von Spannungs- Dehnungs-Diagrammen aus experimentellen Zugversuchen oder Druckversuchen bestimmt werden. In diesem Fall nennt man den Zusammenhang dann Hook'sches Gesetz. Die Proportionalitätskonstante im Hook'schen Gesetz heißt Elastizitätsmodul und man bezeichnet den Widerstand des Materials gegen elastische Verformung als E-Modul.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{(Gleichung 8)}$$

σ Zugspannung in [$N \cdot m^{-2}$]

E Elastizitätsmodul in [Pa]

ε Dehnung

1.5.3 Viskose Eigenschaften – Fließen

Viskosität :

Viskosität wird als die innere Reibung eines Fluids verstanden, die sich aus den molekularen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in einem Stoff ergibt. Sie ist ein Maß für das Fließverhalten eines Stoffes. Je höher die Viskosität, desto dickflüssiger ist die Substanz. Die Kohäsion bzw. Impulsübertragung zwischen den Teilchen ermöglicht die Übertragung von Scherkräften bzw. Scherspannungen in einem Fluid. Ist dieser Zusammenhang linear, spricht man von einem Newtonschen Medium.

Meist versteht man unter Viskosität die dynamische Viskosität η , die durch die folgende Gleichung definiert ist:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{(Gleichung 9)}$$

η : dynamische Viskosität

σ : Scherspannung

$\dot{\gamma}$: Schergeschwindigkeit

Ideal-elastisches Verhalten:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \text{(Gleichung 10)}$$

Ideal-viskoses Verhalten :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{(Gleichung 11)}$$

τ Schubspannung in $[N * m^{-2}]$
G Schubmodul in $[N * m^{-2}]$
 γ Winkel der Deformation in rad
 $\dot{\gamma}$ Scherrate in $[s^{-1}]$
 η Viskosität in $[N * m^{-2} * s^{-1}]$

Festkörper zeigen im Allgemeinen elastisches Verhalten auf Grund der starken Wechselwirkungskräfte zwischen ihren Atomen und Molekülen. Flüssigkeiten und Gasen, bei denen die intermolekularen Wechselwirkungen wesentlich schwächer sind, zeigen hingegen viskoses Verhalten.

Newton'sches Fließverhalten:

Man spricht von ideal viskosem Verhalten oder Newton'schem Fließverhalten einer linearen Abhängigkeit zwischen der Schubspannung und der Scherrate einer Substanz.

Nicht-Newton'sches Fließverhalten:

Zwischen Schubspannung und Scherrate besteht kein linearer Zusammenhang, spricht man von Nicht-Newton'schem Fließverhalten.

Jede Substanz besitzt bestimmte, individuelle Eigenschaften im Bezug auf Viskosität und Elastizität.

1.5.4. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von Emulsionen war ebenfalls Thema der Untersuchung. Die Oberflächenspannung basiert auf intermolekulare Anziehungskräfte. Ein sich im Inneren der Flüssigkeit befindendes Molekül erfährt eine gleichmäßige Anziehungskraft in alle Richtungen, während ein Molekül an der Oberfläche der Flüssigkeit nur in eine Richtung, nach Innen, gezogen wird. Auf Grund dieses Phänomens haben flüssige Substanzen die Neigung eine möglichst kleine Oberfläche auszubilden. Bei steigender Temperatur nimmt die Kraft nach innen ab, da sich die Geschwindigkeit der Moleküle erhöht und dies den anziehenden intermolekularen Kräften entgegenwirkt.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Masterarbeit ist es den Einfluss zweier regional im Iran genutzter Produkte, einem pflanzlichen Öl (Avishan Shirazi) und einem Verdickungsmittel (Tragacanth) in Verbindung mit Caseinat auf essbare Folien einzuschätzen und deren Wirkung auf die Produkteigenschaften bei unterschiedlichen Konzentrationen der Emulsionsbestandteile zu identifizieren. Zu diesem Zweck werden, die Oberflächenspannung und die rheologischen Eigenschaften der Emulsionen bestimmt und zusätzlich die Wasserdampfpermeabilität sowie die Dehnungseigenschaften der daraus hergestellten Filme gemessen.

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Chemikalien

Material	Hersteller	Beschreibung	Spezifikation
Rovita	Rovita	Natriumcaseinat	leicht löslich
Tween 80 purum	Alfa Acsar	Polysorbat	-
Maiskeimöl	Osana	Fett	-
Glycerin	Fasan Apotheke	-	86%
Avishan-Shirazi	Barij essence pharm. Co.	Fett	Iran, Kashan
Tragacanth	Shahreza 08	Ribbon 2	Iran, Teheran

Tabelle 3 Verwendete Rohstoffe

3.1.2 Geräte

Gerät	Hersteller	Bezeichnung/Merkmale
Analysenwaage	Sartorius	BP210 S/ 10 mg - 210 g, d = 0,1 mg
Oberschalenwaage	Sartorius	BP1200/ max 1200g, d = 0,1 g
Rheometer Kegelplatte Zylinder	Malvern - -	Kinexus CP1/60 SR0036SS PC25 DIN C0001SS
Tensiometer	Krüß GmbH, Hamburg	Easy Dyne
Vakuumpumpe	Vacubrand	Membranvakuumpumpe
Texture Analyser Software	Stable Micro Systems	TA-XT2i mit 5kg Kraftmessdose Texture Expert Version 1.22
Ultra-Turrax		
Klimaraum	York Austria	-
Micrometer		

Tabelle 4 Geräteliste

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Statistische Versuchsplanung – Einfluss der variablen Komponenten

Um den Einfluss der Hauptkomponentenkonzentrationen auf Eigenschaften des Produktes zu ermitteln, wird ein vollständiges 2^3 faktorielles Design mit zwei Wiederholungen durchgeführt. Der Mittelpunkt wird zweimal wiederholt.

Als Einflussfaktoren wurden die drei Hauptkomponenten Maiskeimöl, Avishan Öl und Tragacanth variiert. Da die Summe aller Komponenten 100% ergibt, kann man die einzelnen Komponenten nicht unabhängig voneinander variieren. Deshalb wurden die Verhältnisse zu Wasser variiert (Tab. 7). Zu diesem Zweck wird von jedem Inhaltsstoff eine Ober- und Untergrenze definiert. Natriumcaseinat, Glycerin und Polysorbat 80 (Tween 80) wurden konstant beibehalten. Die prozentuellen Anteile der Komponenten der Rezepturen in der Tabelle 8 wurden auf Grund folgender Formel berechnet.

$$((OG-UG*MiP)/100)+UG=MdZ \quad \text{(Gleichung 12)}$$

OG	Obergrenze in Gramm
UG	Untergrenze in Gramm
MiP	Mischung in Prozent
MdZ	Menge der Zutat in Gramm

Die Daten werden mit Statgraphics Plus 5.0 ausgewertet. Standardmäßig wird eine Varianzanalyse durchgeführt (ANOVA). Eine Regressionsanalyse und eine Varianzanalyse mit einem 95% igen Signifikanz-Niveau werden berechnet um eine Modellgleichung zu erhalten. Das Modell wird geprüft, indem die gemessenen Zentralpunkte des Versuchsplans, mit den Modellvorhersagen mittels t-Test, (Gleichung 13) verglichen werden.

$$PW= ABS [x(zp) - I] * \sqrt{n}/s < T (\alpha, FG = n - 1) \quad \text{(Gleichung 13)}$$

X (ZP):	arithmetisches Mittel für die gemessenen Werte des Zentralpunktes
I:	Berechneter Wert für den Zentralpunkt aus dem Regressionsmodell
n:	Anzahl der Wiederholungen
s:	Standardabweichung
α :	Signifikant (0,95)
FG:	Freiheitsgrade

Versuchspunkt	<u>Maiskeimöl</u>	<u>Avishan öl</u>	<u>Tragacanth</u>
	Wasser	Wasser	Wasser
	(R1=A/D)	(R2=B/D)	(R3=C/D)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
ZP	0	0	0

Tabelle 5 Matrix der unabhängigen Faktoren

Komponente	Anteil [%]		
	Minimum	Zentralpunkt	Maximum
A: Maiskeimöl	1,00	2,00	3,00
B: Avishanöl	0,00	0,50	1,00
C: Tragacanth	0,10	0,20	0,30
D: dest. Wasser	88,90	87,30	85,70

Tabelle 6 Prozentuelle Anteile der Bestandteile

konstanter Anteil 10%: 6,0 Natriumcaseinat , 2,0 Glycerin, 2,0 Tween 80

Komponente	Stufe		
	-	0	+
R1=A/D	0,011	0,023	0,034
R2=B/D	0,000	0,006	0,011

R3=C/D	0,001	0,002	0,003
--------	-------	-------	-------

Tabelle 7 Berechnung der Stufen

Anteil der Komponenten pro Emulsion [%]							
Versuchs- punkt	Wasser	Natrium- Caseinat	Avishan Shirazi	Maiskeim Öl	Tragacanth	Glycerin	Tween 80
1	88,88	6,00	0,00	1,02	0,10	2,00	2,00
2	86,91	6,00	0,00	2,99	0,10	2,00	2,00
3	87,89	6,00	1,01	1,01	0,10	2,00	2,00
4	85,96	6,00	0,98	2,95	0,30	2,00	2,00
5	88,68	6,00	0,00	1,02	0,30	2,00	2,00
6	86,72	6,00	0,00	2,98	0,30	2,00	2,00
7	89,69	6,00	1,00	1,00	0,30	2,00	2,00
8	85,78	6,00	0,98	2,95	0,29	2,00	2,00
ZP	87,30	6,00	0,50	2,00	0,20	2,00	2,00

Tabelle 8 Zusammensetzung der filmbildenden Lösungen

3.2.2 Herstellung des Grundüberzugs

Zunächst wird die entsprechende Menge Natriumcaseinat mit Wasser für 6 min unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer gelöst und anschließend wird mittels Ultraturrax mit 13.000 rpm für 2 min gemixt. Dann wird Maiskeimöl, Avishanöl, Tween 80 und Glycerin zugegeben und mittels Ultraturrax (13000 rpm für 1 min) erneut gemixt. Anschließend wird die hydratisierte Tragacanth Lösung zugegeben und erneut mittels Ultraturrax (13000 rpm für 1 min) gemixt und anschließend mittels Ultraturrax (24000 rpm für 3 min) zu einer Emulsion (200g) emulgiert. Die Emulsion wird 2-mal mit Vacuotherm (3min bei 200 bar) behandelt um Luftblasen zu entfernen. Nach der Entfernung der Luftblasen wird ein Teil der Lösung für die Filmherstellung entnommen, der andere Teil wird zur Bestimmung der Eigenschaften der Emulsion herangezogen.

Anschließend werden die neu unterschiedlichen Rezepturen und deren Einfluss auf die Emulsion, sowie die filmbildenden Eigenschaften untersucht. Sie werden zwei Mal hergestellt. In weiterer Folge wird versucht die Textur der entstandenen Folien zu messen, um deren Stabilität zu überprüfen.



Abbildung 9 Ultraturrax

Produktion Schema

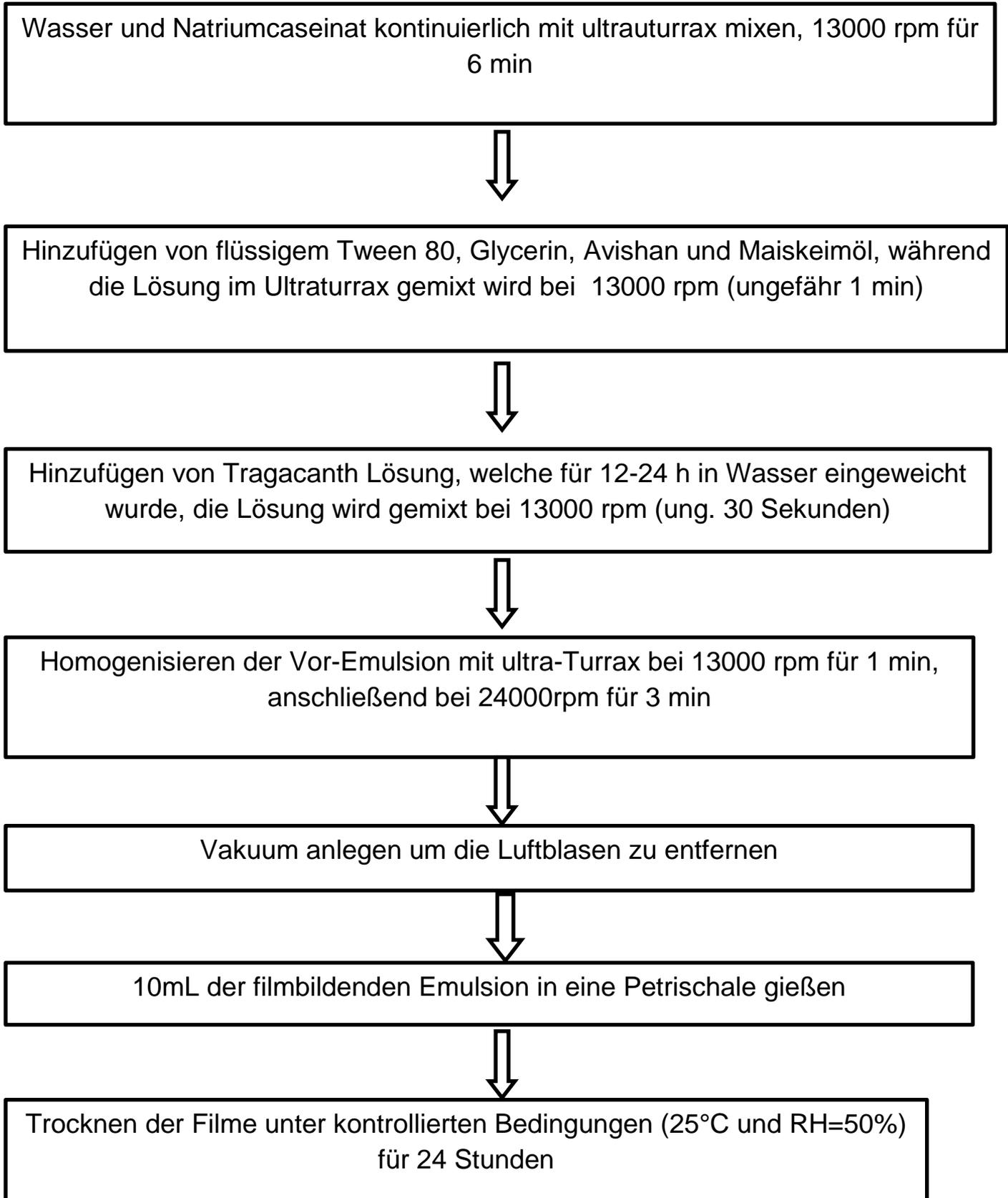


Abbildung 10 Produktionsschema

Im Vorfeld werden versuchsweise Folien aus Metall, Glas, Kunststoff und Plexiglas gegossen um jenen Werkstoff zu bestimmen von welchem sich die Folien am besten, nach dem Erstarren, ohne Beschädigung, lösen lassen. Glas und Metall haben sich als am wenigsten geeignet erwiesen. Da sich die Folie von Kunststoff gut lösen lässt werden Plastikpetrischalen als Gussfläche bestimmt.

Um die Folien herzustellen werden immer je 10 ml flüssige Emulsion in eine Petrischale (90mm Durchmesser) gegossen und im Klimaraum bei 25°C, 50% relativer Luftfeuchte für 24h getrocknet.

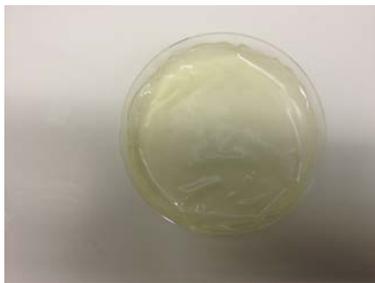


Abbildung 11 Hergestellte Folie

3.3 Untersuchung der Emulsionen

Von den hergestellten Emulsionen werden Oberflächenspannung und das Fließverhalten und die viskoelastischen Eigenschaften mit dem Oszillationsrheometer bestimmt.

3.3.1 Messung der Oberflächenspannung

Zur Überprüfung der Oberflächenspannung der Emulsion wird das Tensiometer Easydyne der Firma Krüss verwendet. Die Messung der Oberflächenspannung der Emulsion beruht auf der Plattenmethode nach Wilhelmy. Dazu wird die Flüssigkeit angehoben, bis der Kontakt der Emulsionsoberfläche bzw. Grenzfläche mit der Platte abbricht. Diese senkrecht wirkende Kraft wird mit einem Kraftsensor registriert, die Oberflächenspannung wird aus ihr und der benetzten Länge der Platte berechnet. Der Wert der Oberflächenspannung des Wassers bei 20° C ist 72,75 mN/m.



Abbildung 12 Tensiometer der Firma KRÜSS GmbH

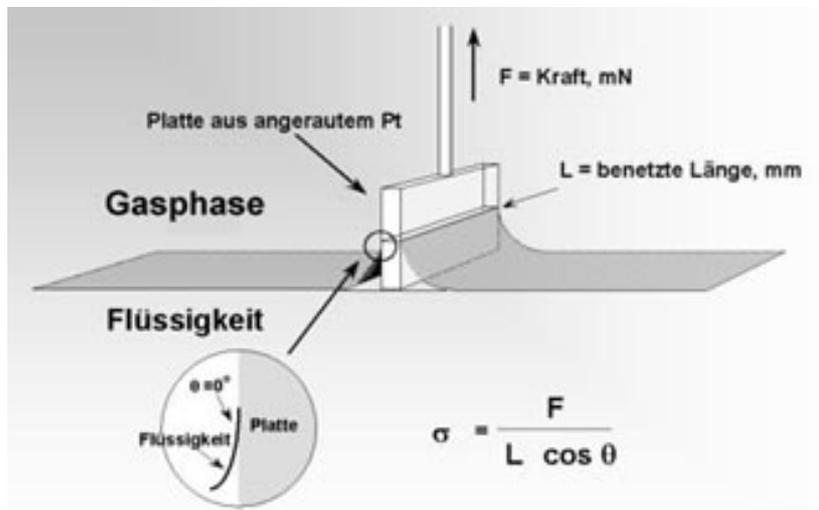


Abbildung 13 Prinzip der Wilhelmy-Platten-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung (ANONYM, 2006-2007)

Die Oberflächenspannung ergibt sich aus folgender Formel:

$$\sigma = F/L \cdot \cos \theta \quad \text{(Gleichung 14)}$$

- σOberflächenspannung
- F.....auf die Waage wirkende Kraft
- L benetzte länge
- θKontaktwinkel

Die Platte besteht aus angerautem Platin, wodurch sie optimal benetzbar wird, sodass der Kontaktwinkel θ nahe bei 0° liegt. Der Term $\cos \theta$ erreicht daher den Wert 1, sodass nur noch die gemessene Kraft und die Länge der Platte berücksichtigt werden müssen.

3.3.2 Rheologische Messung

Fließverhalten der Emulsionen

Zur Feststellung des Fließverhaltens der hergestellten Emulsionen wird ein Rheometer verwendet. Die Scherspannung wird als Funktion der Schergeschwindigkeit dargestellt. Die gewählte Methode wird bezeichnet „Measure_0001“. In einem Bereich einer Scherrate von $0,2 \text{ s}^{-1}$ bis 100 s^{-1} verhält sich die Viskosität nahezu linear. Daher wurde festgelegt die Daten bei einer mittleren Scherrate von $51,87 \text{ s}^{-1}$ auszuarbeiten.

Die folgenden Parameter wurden beachtet: Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt und die Schergeschwindigkeit zu Beginn waren $0,1 \text{ s}^{-1}$ und die Schergeschwindigkeit Ende war 100 s^{-1} .

Die Diagramme und Auswertungen finden sich bei den Ergebnissen.



Abbildung 14 Rheometer

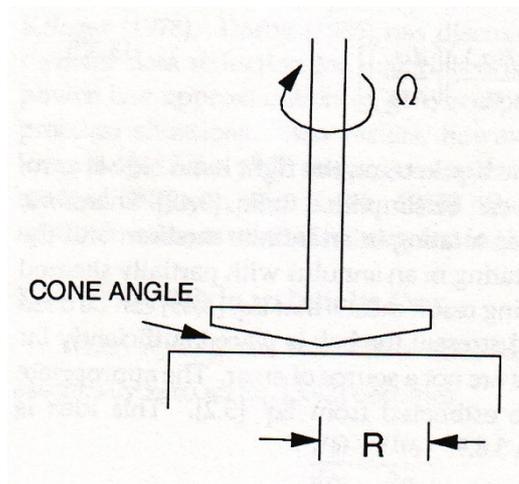


Abbildung 15 Kegelplatte (STEFFE, 1997)

Oszillationsversuch

Durch eine oszillierende Scherbeanspruchung können elastische und viskose Materialeigenschaften gleichzeitig erfasst werden.

Für die Oszillations-Versuche wurde ein Zylinder-Messsystem verwendet.

Ein Amplitudensweep wurde nur einmal am Beginn der Versuchsreihe gemacht, um den linear viskoelastischen (LVE) Bereich zu finden. In dem die Substanzstruktur nicht irreversibel verändert bzw. vollständig zerstört wird.

Folgende Vorgaben wurden gewählt:

Parameter	Wert
Temperatur	25°C
Scherung zu Beginn	0,2
Scherung am Ende	2,5
Frequenz	1 Hz

Tabelle 9 Parameter für Amplitudensweep (Methode "Oscillation_0004 - Amplitude sweep shear strain controlled with LVER determination" des Rheometers)

Durch die Ermittlung der Scherung aus dem Amplitudensweep kann durch Anwendung der Methode „Oscillation_0003 - Frequency sweep strain controlled with G', G'' cross over analysis“ des Rheometers der Frequenzsweep gemessen werden (Tabelle 10).

Parameter	Wert
Temperatur	25°C
Frequenz zu Beginn	1
Frequenz am Ende	50
Scherung	1

Tabelle 10 Parameter für Frequenzsweep

Generell dient der Frequenzsweep dazu, Auskunft über viskoelastischen Eigenschaften der gemessenen Probe zu geben. Dazu ist es erforderlich das Speicher- und Verlustmodul sowie den Phasenverschiebungswinkel (Gleichung 15) bei einer bestimmten Frequenz zu erhalten.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{(Gleichung 15)}$$

δ : Phasenverschiebungswinkel

G' : Speichermodul

G'' : Verlustmodul

Eine Auswertung erfolgt unter Verwendung des Phasenwinkels, des Speicher- und des Verlust-Modul.

Die Diagramme und Auswertungen finden sich bei den Ergebnissen.

3.4. Untersuchung der Filme

Bei der Untersuchung der erstellten Filme werden Dehnungseigenschaften, Filmdicke, Wassertransmissionsrate und daraus die Wasserdampfdurchlässigkeit bestimmt.

3.4.1 Messung der Filmdicke

Die Dicke des getrockneten Films an vier verschiedenen Positionen wird mittels Mikrometer gemessen. Daraus wird der Mittelwert berechnet. Die Filmdicke wird zur Berechnung der Wassertransmissionsrate und der Wasserdampfdurchlässigkeit verwendet.

3.4.2 Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Bestimmung der Wasserdampftransmissionsrate (WVTR) und daraus der Wasserdampfdurchlässigkeit (WVP) erfolgt gravimetrisch nach der „ Cup-Methode“ (GONTARD et al., 1993 nach ASTM E 96-80, ASTM, 1989) . Zur Untersuchung der Wasserdampfdurchlässigkeit werden, in je einen Kunststoffbecher je ein Gefäß mit 4,42cm Durchmesser und 4 cm Höhe gestellt, in welches mittels Pipette 12g destilliertes Wasser gefüllt wird. Der hergestellte Film wird dann über die Öffnung des Gefäßes gegeben und der Kunststoffbecher mit Parafilm luftdicht verschlossen. Diese Becher werden im Klimaraum bei 25°C und 50% relativer Feuchte gelagert. Nach 2 h werden sie das erste Mal gewogen und danach stündlich das Gewicht auf der Waage bestimmt. Aus der Differenz der Messungen und der zuvor bestimmten Filmdicke lässt sich aus Gleichung 16, 17 WVTR ($\text{g} / \text{h m}^2$) und WVP($\text{g mm} / \text{m}^2 \text{ h kPa}$) errechnen.



Abbildung 16 Mit Folie verschlossenes Gefäß zur Messung der WVP

$$WVTR = \frac{m}{A} \quad \text{(Gleichung 16)}$$

WVTR: Wasserdampftransmissionsrate [g/m²*h]

m: Steigung der Geraden

A: Fläche der Becheröffnung [m²]; bei einem Durchmesser des Bechers von 0,0425 m beträgt dieser Wert 0,00141863 m²

$$WVP = \frac{WVTR \cdot D}{s \cdot (R_1 - R_2)} \quad \text{(Gleichung 17)}$$

WVP: Wasserdampfdurchlässigkeit [g*mm/m²*h*kPa]

D: Filmdicke [m]

s: Sättigungsdampfdruck von Wasser[Pa]; ist bei 25°C 3,16772

R₁: relative Luftfeuchte auf der einen Seite des Filmes; beträgt bei der Wasser zugewandten Seite 1

R₂: relative Feuchte auf der anderen Seite des Filmes; beträgt bei der Wasser abgewandten Seite dem Wert der Umgebung im Klimaraum, 0,5

Alle Proben werden in Doppelbestimmung gemessen.

3.4.3 Messung der mechanischen Stabilität mittels Texturanalyse

Zur Überprüfung der mechanischen Stabilität der Folien wird der T AXT plus Texture Analyzer der Firma Stable Micro Systems verwendet. Die Messung erfolgt nach dem Prinzip des Penetrationsversuchs.

Eine Folie definierter Größe (50x17mm) wird in das Messgerät gelegt. Die Folie wird mit Hilfe der Süßwarenhalterung befestigt. Eine zylinderförmige Sonde (Durchmesser= 6mm) dringt nun in die eingelegte Folie entsprechend den unten angeführten Parametern ein.

Mit Hilfe der Auswertesoftware wird ein Makro erstellt, das die maximale Kraft, die Fläche unter der Kurve und die Steigung der Kurve aufzeichnet. Die Messungen werden in Doppelbestimmung durchgeführt.

Parameter	Wert	Einheit
Vorgeschwindigkeit	0,1	mm/s
Testgeschwindigkeit	0,1	m m/s
Rückgeschwindigkeit	0,1	mm/s
Weg	0,5	mm
Kraft	0,1	N

Tabelle 11 Einstellung des Texture Analyzers für den Schneideversuch



Abbildung 17 TAXT plus Texture analyzer

Die Diagramme und Auswertungen finden sich bei den Ergebnissen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Für die Doppelbestimmung wurde die Emulsion und Filme zweimal erzeugt und je dreimal gemessen. Die Messwerte werden, unter Verwendung der Statistiksoftware STATGRAPHICS, ausgewertet. Berechnet werden von den erhaltenen Messdaten Mittelwert, Standardabweichung und daraus der Variationskoeffizient.

Für die Varianzanalyse wurde ein Signifikanzniveau von 95% festgelegt. Zur grafischen Aufbereitung werden Pareto - Diagramme erstellt. Auf diesen werden ersichtlich welche Faktoren sich signifikant auf die Eigenschaften auswirken. Zudem zeigen sie ob ein positiver oder negativer Einfluss stattfindet.

Des Weiteren werden Regressionsmodelle geschätzt, um eine Darstellung der Einflüsse verschiedener Faktoren zu ermöglichen.

4.1 Eigenschaften der Emulsionen

In Tabelle 12 und 13 sind die Ergebnisse der Oberflächenspannung, der Fließkurven und der Viskoelastizitätsmessungen dargestellt. Zu beobachten ist, dass bei Versuchspunkt 1, dort betrachtet man die minimalen Konzentrationen der Faktoren (Avishan Shirazi, Maiskeimöl, Tragacanth), die Viskosität den niedrigsten Wert einnimmt. Im Gegensatz dazu, findet man bei Punkt 8, den Punkt der maximalen Konzentration der gleichen Faktoren, die maximale Viskosität. Weiters ist zu beobachten, dass bei Versuchspunkt 1 der Phasenverschiebungswinkel den höchsten Wert einnimmt. Im Gegensatz dazu, findet man bei Punkt 8, den Punkt der maximalen Konzentration der gleichen Faktoren, den minimalen Phasenverschiebungswinkel.

Name	Messreihenfolge	Oberflächenspannung (mN/m)	Viskosität (Pa*s) 51.87*	Phasenverschiebungswinkel (Å)
TO11	1	38,900	7,829	47,930
TO21	7	39,700	9,489	52,240
TO31	5	35,350	8,712	45,050
TO41	2	36,800	10,827	46,630
TO51	3	39,550	13,553	41,000
TO61	6	39,750	14,582	36,930
TO71	8	36,550	14,525	35,770
TO81	4	37,350	15,690	29,700
TO01	10	37,650	10,824	42,983
TO12	9	39,920	7,781	49,610
TO22	11	39,350	9,431	50,630
TO32	13	36,100	8,651	45,050
TO42	15	35,800	9,764	48,650
TO52	17	40,300	14,433	40,300
TO62	16	40,350	13,641	37,050
TO72	12	36,350	14,321	35,810
TO82	14	36,600	15,801	30,520
TO02	18	37,550	12,311	42,960

Tabelle 12 Messergebnisse der Emulsionen der Messungen 1 und 2

* Viskosität wurde bei einer Schergeschwindigkeit von 51,87/s gemessen

Mittelwert Messung 1 und 2			
Name	Oberflächenspannung (mN/m)	Viskosität (Pa*s) 51.87*	Phasenwinkel (Å)
1	39,410 ± 0,721	7,805 ± 0,034	48,770 ± 1,188
2	39,525 ± 0,247	9,460 ± 0,041	51,435 ± 1,138
3	35,725 ± 0,530	8,681 ± 0,043	45,050 ± 0,000
4	36,300 ± 0,707	10,296 ± 0,752	47,640 ± 1,428
5	39,925 ± 0,530	13,993 ± 0,622	40,650 ± 0,495
6	40,050 ± 0,424	14,112 ± 0,665	36,990 ± 0,085
7	36,450 ± 0,141	14,423 ± 0,145	35,790 ± 0,028
8	36,975 ± 0,530	15,745 ± 0,079	30,110 ± 0,580
0	37,600 ± 0,071	11,568 ± 1,051	42,972 ± 0,016

Tabelle 13 Messergebnis der Emulsionen Mittelwert sowie Standardabweichung

* Die Viskosität wurde bei einer Schergeschwindigkeit von 51,87/s gemessen.

4.1.1 Oberflächenspannung

In Tabelle 14 sieht man dass Avishan Shirazi mit 30,45 mN/m eine deutlich niedrigere Oberflächenspannung von als Wasser mit 72,75 mN/m aufweist. Ausserdem sieht man, dass eine Zugabe von Avishan Shirazi zu Wasser die Oberflächenspannung herabsetzt. Durch die Zugabe von Tragacanth kann die Oberflächenspannung geringfügiger reduziert werden als bei Zugabe von Avishan Shirazi. Eine Zugabe von Natriumcaseinat und Tragacanth zu Wasser im Vergleich zu Wasser und Natriumcaseinat zeigt eine größere Reduktion der Oberflächenspannung. Dies lässt auf einen Einfluss von Tragacanth und Natriumcaseinat zusammen, schließen.

Material	Oberflächenspannung mN/M	Prozent-Zusammensetzung
Avishan Shirazi	30,45	100 % Avishan
Avishan Shirazi mit Wasser	40,10	0,5% Avishan 99,5% Wasser
Wasser mit Tragacanth	61,95	0,2% Trag 99,8% Wasser
Wasser & Natriumcaseinat mit Tragacanth	38,4	6% NaCaseinat 0,2 % Tragacanth 93,8% Wasser
Wasser mit Natriumcaseinat	45,95	6% NaCaseinat 94% Wasser
Wasser	72,75	100% Wasser

Tabelle 14 Oberflächenspannung

Im folgenden Pareto-Diagramm lässt sich erkennen, dass Avishan Shirazi die Oberflächenspannung stark senkt und Tragacanth die Oberflächenspannung leicht erhöht und Maiskeimöl keinen Effekt hat.

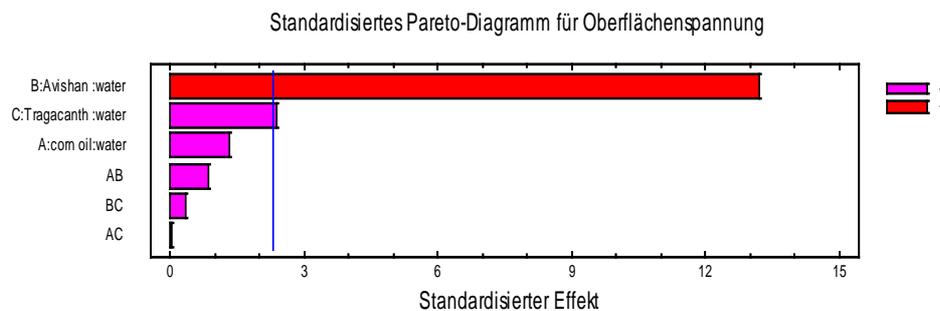


Abbildung 18 Pareto-Diagramm für Oberflächenspannung

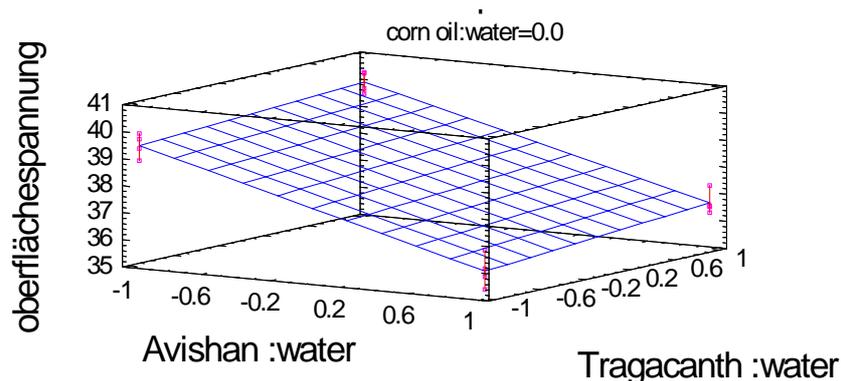


Abbildung 19 Modell der Oberflächenspannung (Avishan/Wasser und Tragacanth/Wasser)

Bei der niedrigsten Avishan Shirazi Konzentration und der höchsten Tragacanthkonzentration hat man den höchsten Punkt der Oberflächenspannung gefunden. Im Gegensatz dazu, war bei maximaler Konzentration von Avishan Shirazi und minimaler Konzentration von Tragacanth der niedrigste Punkt der Oberflächenspannung.

Wenn man die Ergebnisse in Zahlen betrachtet, sieht man, dass bei einer Konzentration von 2,98g Maiskeimöl/100g Wasser und 0,298g Tragacanth/100g Wasser, die Oberflächenspannung den höchsten Wert von 40,050 mN/m hat. Bei einer Konzentration von 1,007g Maiskeimöl/100g Wasser und 1,007g Avishan Shirazi/100g sowie 0,101g

Tragant/100g Wasser findet man eine Oberflächenspannung von 35,725 mN/m. Bei 2,954g Maiskeimöl/100g Wasser und 0,985g Avishan Shirazi / 100 g Wasser und 0,098 g Tragant/ 100 g Wasser ist die Oberflächenspannung 36,3 00 mN/m. An di esen Ergebnissen erkennt man, dass bei höchster Konzentration von be iden Ölen die niedrigste Oberflächenspannung auftritt.

4.1.2 Fließverhalten

In einem Bereich einer Scherrate von $0,2 \text{ s}^{-1}$ bis 100 s^{-1} verhält sich die Viskosität nahezu linear. Die Ergebnisse (Abb. 20) wurden daher bei einer mittleren Schergeschwindigkeit von $51,87 \text{ s}^{-1}$ verglichen.

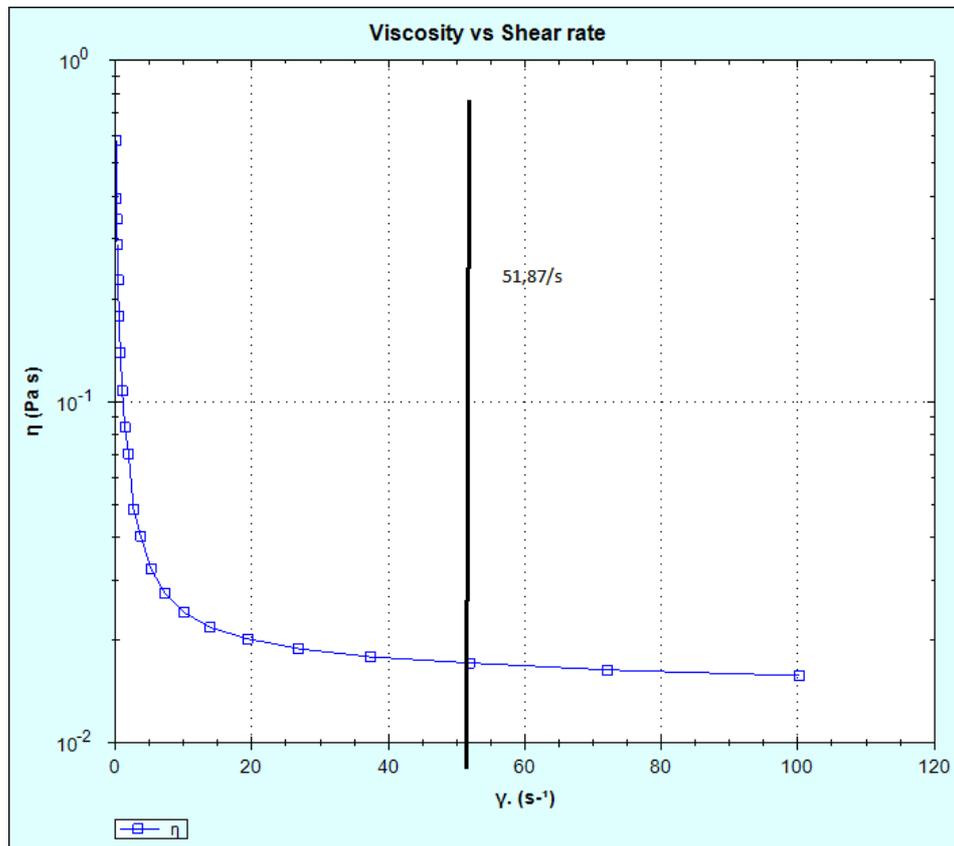


Abbildung 20 Viskosität versus Scherrate

Aus dem Paretdiagramm (Abb. 21) lässt sich ablesen, dass sowohl Tragacanth als auch Maiskeimöl und Avishan Shirazi die Viskosität signifikant erhöhen. Tragacanth hat den deutlichsten Einfluss. Es sind keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Faktoren identifizierbar.

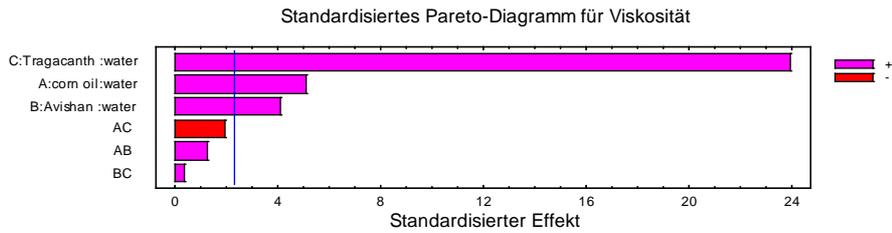


Abbildung 21 Pareto-Diagramm der Viskosität

Abb. 22 zeigt, dass sowohl mit zunehmender Konzentration von Maiskeimöl/Wasser als auch von Tragacanth/Wasser die Viskosität zunimmt.

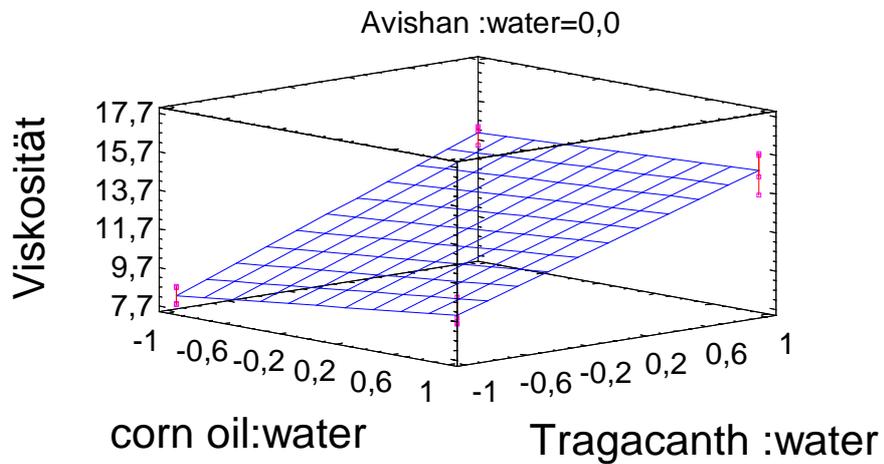


Abbildung 22 Modell der Viskosität (Maiskeimöl/Wasser - Tragacanth/Wasser)

Abb. 23 zeigt, dass auch mit zunehmender Konzentration von Avishan Shirazi/Wasser die Viskosität leicht steigt.

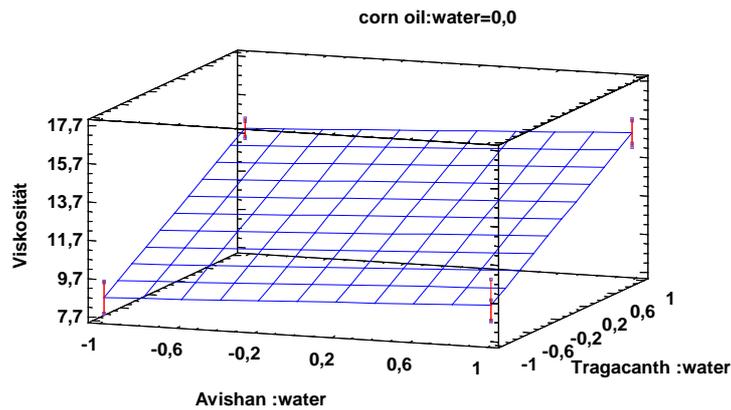


Abbildung 23 Modell der Viskosität (Avishan/Wasser- Tragacanth/Wasser)

Die Viskosität bei maximaler Konzentration aller 3 Parameter, Avishan Shirazi, Tragacanth und Maiskeimöl, nimmt den höchsten Wert mit 15,745 Pa*s ein.

4.2.3 Viskoelastische Eigenschaften

4.2.3.1 Amplitudensweep

Für die Frequenzsweeps ist es erforderlich einen Wert für die Scherung zu ermitteln. Aus diesem Grund wurde ein Amplitudensweep durchgeführt um den linear-viskoelastischen Bereich der Emulsionen zu identifizieren. (Abbildung 24). Daher werden die nachfolgenden Frequenzsweeps bei einer Scherung von 1 und den Einstellungen laut Tabelle 10 durchgeführt.

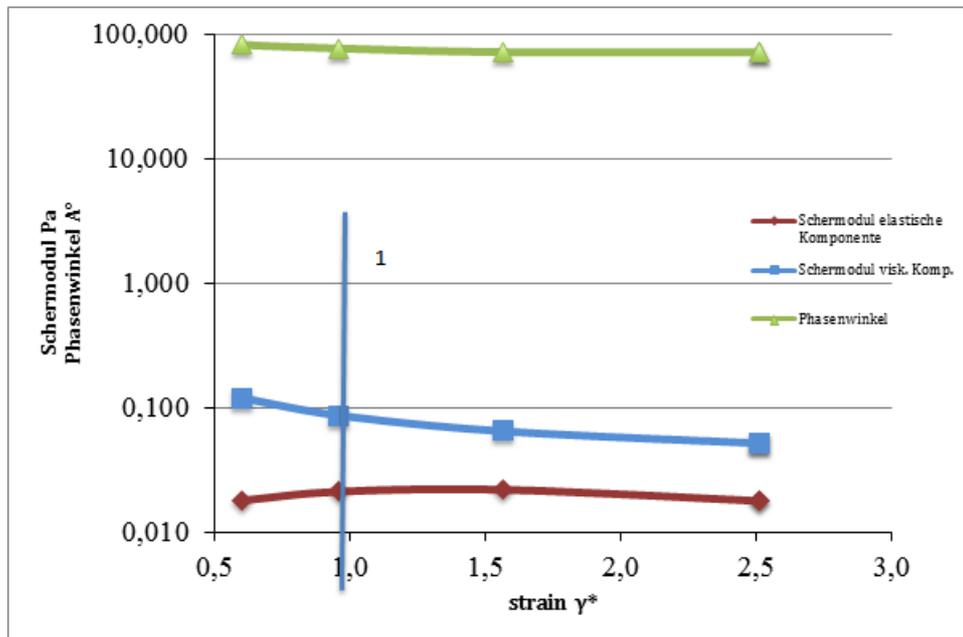


Abbildung 24 Ergebnis Amplitudensweep Versuchspunkt 1

4.2.3.2 Frequenzsweep

In Abbildung 26 werden die Graphen für den Frequenzsweep dargestellt. Bei dem gezeigten Versuchspunkt handelt es sich um Probe 8. Um die Daten vergleichen zu können, wird eine Frequenz (6,31 rad/s) ausgewählt. Dieser Punkt wurde gewählt als Punkt im mittleren Bereich. Es zeigt sich, dass sich die Punkte G' und G'' , sich in diesem Bereich, in den meisten Diagrammen, gut unterscheiden. Daher wurde dieser Wert gewählt da er im Mittel eine gute Unterscheidbarkeit ermöglicht.

Der Phasenverschiebungswinkel ergibt sich aus Verlustmodul und Speichermodul $\tan^{-1} G''/G'$.

Des Weiteren sieht man in der folgenden Abbildung den Graphen für Versuchspunkt 1. Bei diesem Punkt handelt es sich um die geringste Konzentration von den Emulsionsbestandteilen. Bei Versuchspunkt 2 sieht man ein Cross-Over. Dieses wird auch in Abbildung 25 ersichtlich.

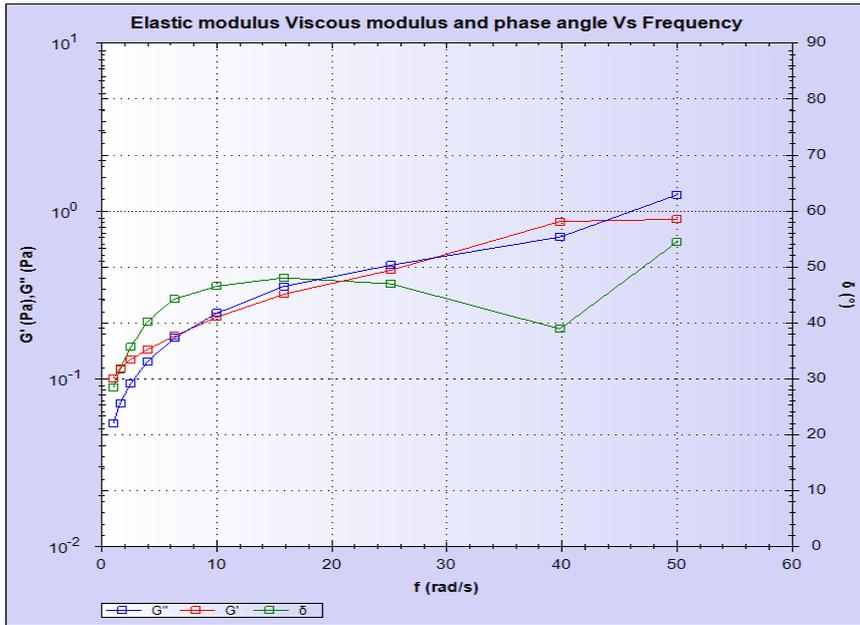


Abbildung 25 Beispiel für Cross Over bei G' und G'' bei Versuchspunkt 2

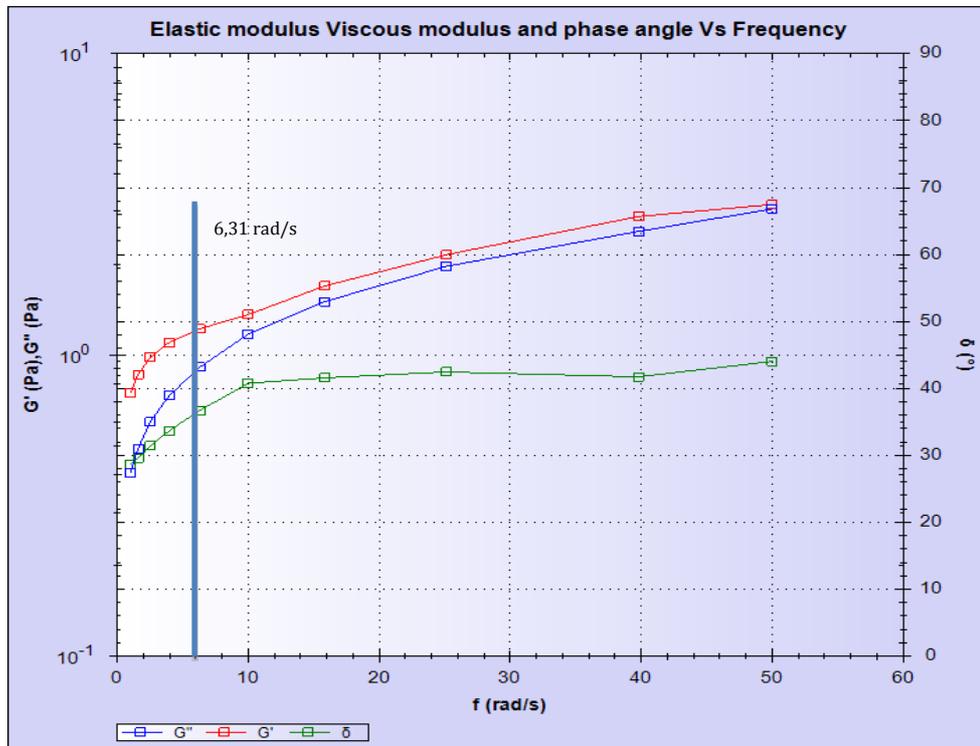


Abbildung 26 Ergebnis des Frequenzsweeps für den Versuchspunkt 8

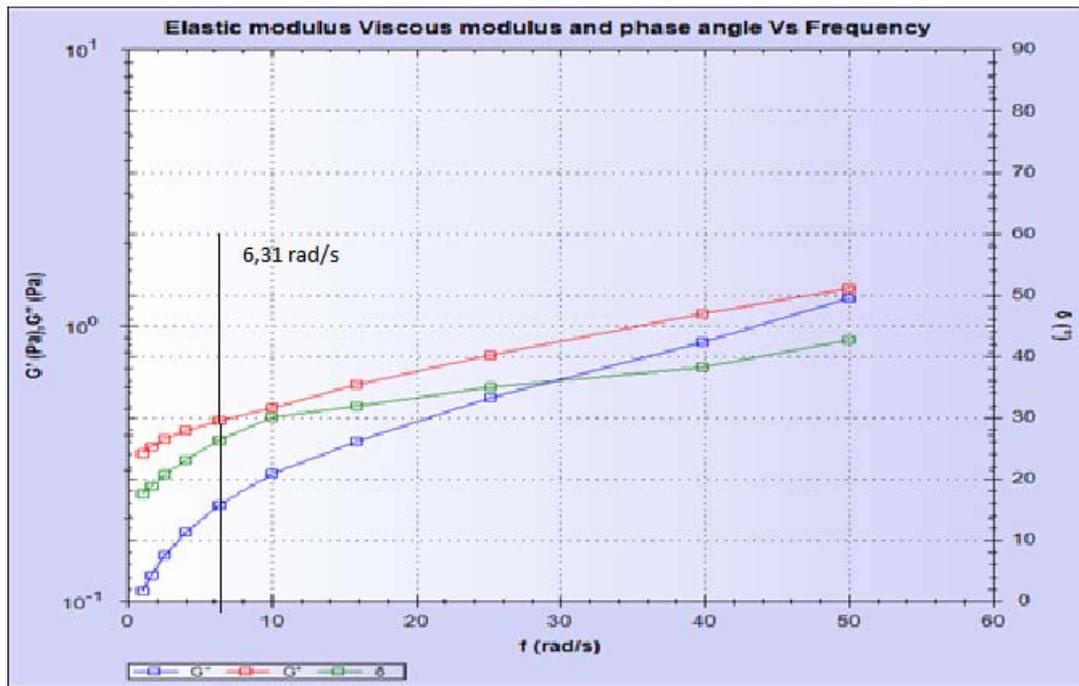


Abbildung 27 Ergebnis des Frequenzsweeps für den Versuchspunkt 1

Im Paretdiagramm sieht man, dass Tragacanth und Avishan Shirazi Einfluss haben. Sowohl Tragacanth als auch Avishan haben negativen Einfluss auf den Phasenverschiebungswinkel. Er wird verkleinert. Des Weiteren gibt es Wechselwirkungen zwischen Maiskeimöl und Tragacanth sowie Avishan Shirazi und Tragacanth. Das heißt, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von z.B. Maiskeimöl und Tragacanth gibt es einen anderen Effekt, als wenn die beiden Komponenten nicht zusammen eingesetzt worden wären.

Der Phasenverschiebungswinkel bei maximaler Konzentration aller 3 Parameter, Avishan Shirazi, Tragacanth und Maiskeimöl, nimmt den niedrigsten Wert mit $30,11 [^\circ]$ ein.

Standardisiertes Pareto-Diagramm für Phaseverschiebungswinkel

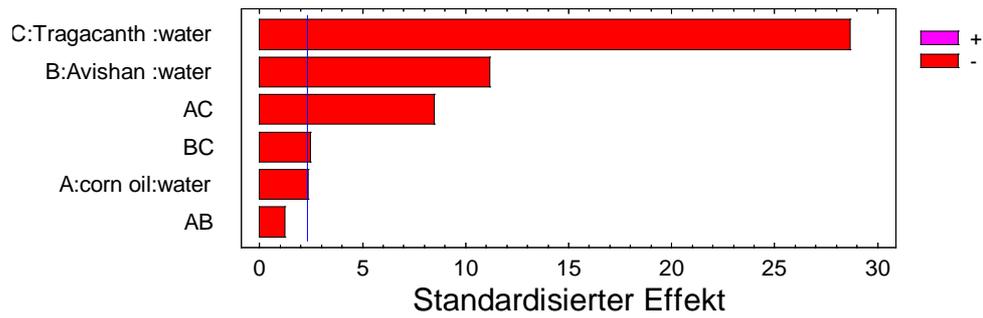


Abbildung 28 Pareto-Diagramm des Phasenverschiebungswinkels

Die Effekte die im Paretodiagramm dargestellt wurden, wurden in den nachfolgenden Abbildungen einzeln dargestellt.

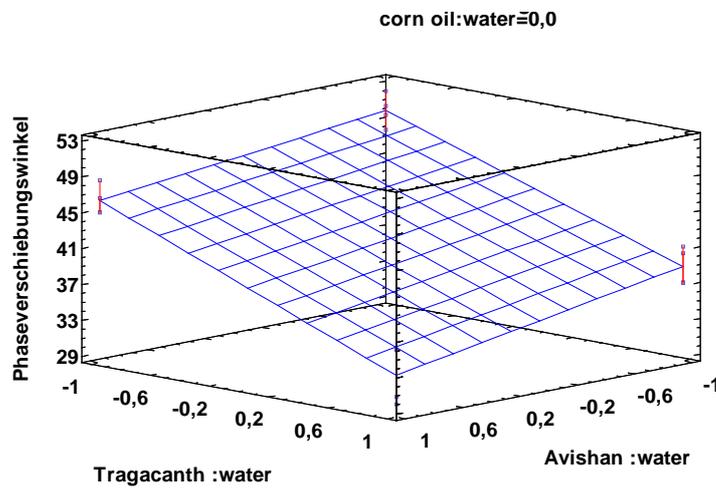


Abbildung 29 Modell des Phasenverschiebungswinkels (Tragacanth/Wasser - Avishan/Wasser)

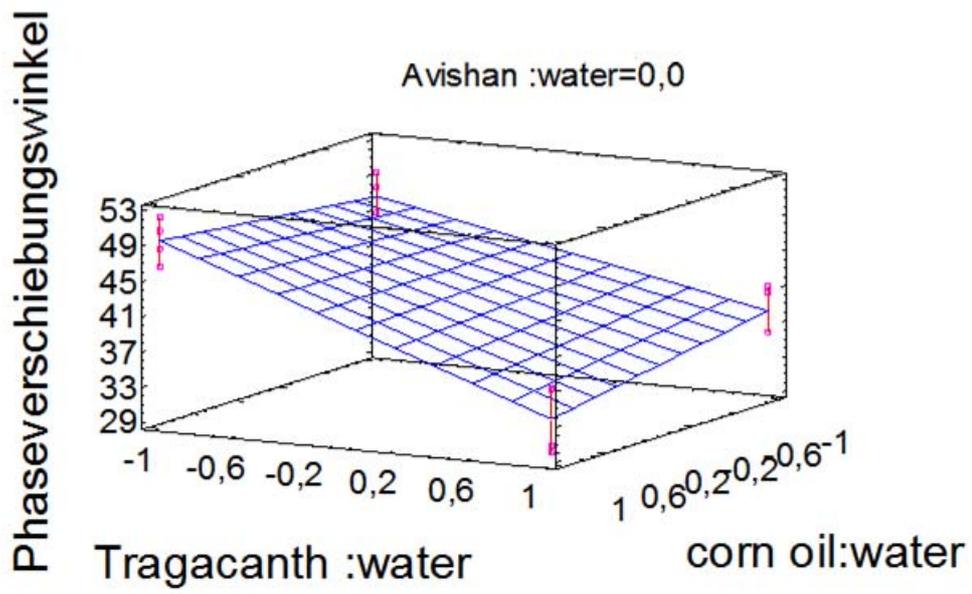


Abbildung 30 Modell des Phasenverschiebungswinkel (Tragacanth/Wasser - Maiskeimöl/Wasser)

4.2 Eigenschaften und Ergebnisse der Filme

In den Tabellen 15 und 16 sind die Ergebnisse zu Messungen der Filme abzulesen. Gemessen wurden die Steigung und die Kraft, sowie die Dicke. In Tabelle 15 sieht man, dass in Punkt 6, dem Punkt ohne Avishan Shirazi, die Steigung und die Kraft die niedrigsten Werte annehmen. Außerdem erkennt man in Punkt 7, dem Punkt mit maximaler Konzentration an Avishan Shirazi und Tragacanth, dass die Werte für Steigung und Kraft maximal sind. Auf Grund der komplexen Einflüsse der verschiedenen Konzentrationen lässt sich keine eindeutige Aussage im Bezug auf die Wasserdurchlässigkeit treffen.

Name	Messreihenfolge	WVP ¹ (g.mm/(m ² .h.kPa))	Kraft (N)	Steigung ² (N/s)	Dicke ³ (mm)
TO11	1	0,022	0,986	2,236	0,1600
TO21	7	0,017	1,062	2,420	0,1425
TO31	5	0,014	1,204	2,671	0,1088
TO41	2	0,015	1,196	2,804	0,1480
TO51	3	0,016	1,300	3,258	0,0888
TO61	6	0,014	0,943	2,061	0,1263
TO71	8	0,017	3,039	8,030	0,1375
TO81	4	0,014	1,994	5,195	0,1413
TO01	10	0,015	1,280	4,543	0,125
TO12	9	0,022	0,976	2,112	0,1150
TO22	11	0,017	0,986	2,240	0,1113
TO32	13	0,016	1,237	2,835	0,1160
TO42	15	0,015	1,128	2,735	0,1425
TO52	17	0,016	1,247	2,830	0,1238
TO62	16	0,014	0,985	2,083	0,1450
TO72	12	0,017	2,761	7,340	0,1400
TO82	14	0,014	2,167	5,180	0,1450
TO02	18	0,015	1,294	4,598	0,128

Tabelle 15 Messergebnisse der Filme der Messungen 1 und 2

1 WVP: Wasserdampfdurchlässigkeit des Films

2 Die Steigung ist die Steigung der Funktion Kraft und Zeit

3 Die Dicke des Films

Mittelwert Messung 1 und 2				
Name	WVP	Kraft	Steigung	Dicke
1	0,022 ± 0,000	0,981 ± 0,007	2,174 ± 0,088	0,137 ± 0,0318
2	0,017 ± 0,000	1,024 ± 0,054	2,330 ± 0,127	0,127 ± 0,0221
3	0,015 ± 0,001	1,221 ± 0,023	2,753 ± 0,116	0,112 ± 0,0051
4	0,015 ± 0,000	1,162 ± 0,048	2,769 ± 0,049	0,145 ± 0,0039
5	0,016 ± 0,000	1,274 ± 0,037	3,044 ± 0,303	0,106 ± 0,0247
6	0,014 ± 0,000	0,964 ± 0,030	2,072 ± 0,016	0,136 ± 0,0132
7	0,017 ± 0,000	2,900 ± 0,197	7,685 ± 0,488	0,139 ± 0,0018
8	0,014 ± 0,000	2,081 ± 0,122	5,187 ± 0,011	0,143 ± 0,0026
0	0,015 ± 0,000	1,287 ± 0,010	4,570 ± 0,039	0,127 ± 0,0021

Tabelle 16 Mittelwerte und Standardabweichung der Messungen 1 und 2 der Filme

4.2.1 Wasserdampfdurchlässigkeit (WVP)

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird bestimmt durch die Dicke des Films und der Wassertransmissionsrate. Die Formel findet sich bei Gleichung 16/17.

Im Pareto-Diagramm sieht man, dass Maiskeimöl/Wasser, sowie Avishan Shirazi/Wasser und Tragacanth/Wasser die WVP senken.

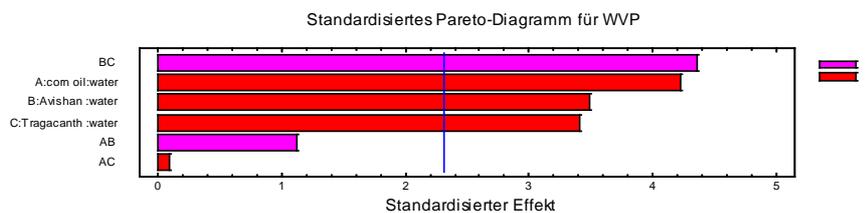


Abbildung 31 Pareto-Diagramm der Wasserdampfdurchlässigkeit

Außerdem gibt es eine Wechselwirkung zwischen Avishan Shirazi/Wasser und Tragacanth/Wasser, d. h. Avishan Shirazi/Wasser senkt WVP nur bei wenig

Tragacanth/Wasser und Tragacanth/Wasser senkt W VP nur bei w enig Avishan Shirazi/Wasser.

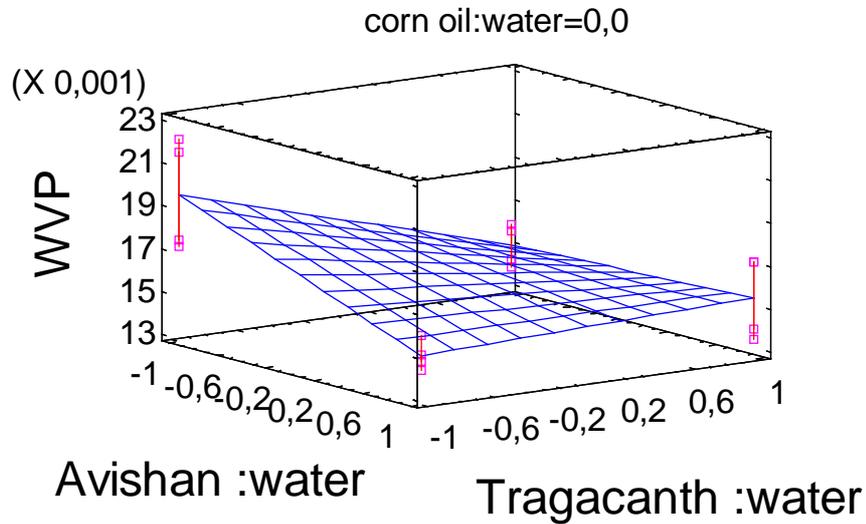


Abbildung 32 Modell der Wasserdampfdurchlässigkeit (Avishan Shirazi/Wasser - Tragacanth/Wasser)

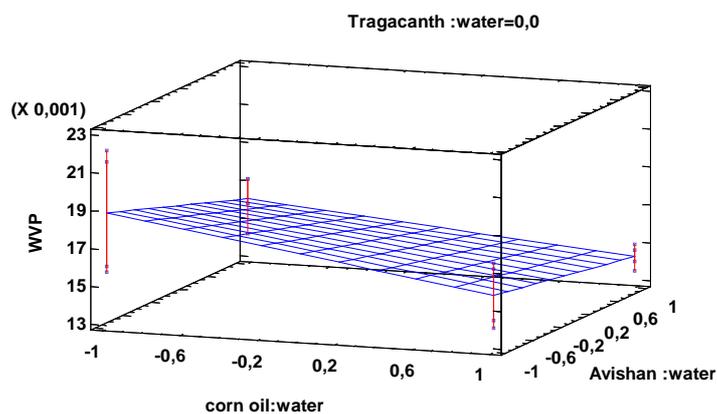


Abbildung 33 Modell der Wasserdampfdurchlässigkeit (Avishan/Wasser - Maiskeimöl/Wasser)

Bei 0,983 g Avishan Shirazi/100g Wasser und 2,948 g Maiskeimöl/ 100g Wasser, sowie 0,295 g Tragacanth/100g Wasser zeigt die Wasserdampfdurchlässigkeit den niedrigsten Wert von 0,014 g .mm/(m².h.kPa). Im Vergleich dazu hat die Rezeptur ohne Avishan Shirazi, mit

1,018g Maiskeimöl/100 g Wasser und 0,102 g Tragant/ 100 g Wasser, die höchste Wasserdampfdurchlässigkeit von 0,022 g.mm/(m².h.kPa).

4.2.2 Dehnungseigenschaften

Die Dehnungseigenschaften werden dargestellt als die Steigung der Kurven und die Fläche unter der Kurve vom Nullpunkt bis zum Maximum. Die Spannung (N/m²) ergibt sich rechnerisch aus der Kraft und der Fläche unter der Kurve vom Nullpunkt bis zu der max. Kraft, indem Kraft durch Fläche gerechnet wird.

In Abbildung 34 sieht man verschiedene Kurven des Versuchspunktes 1.

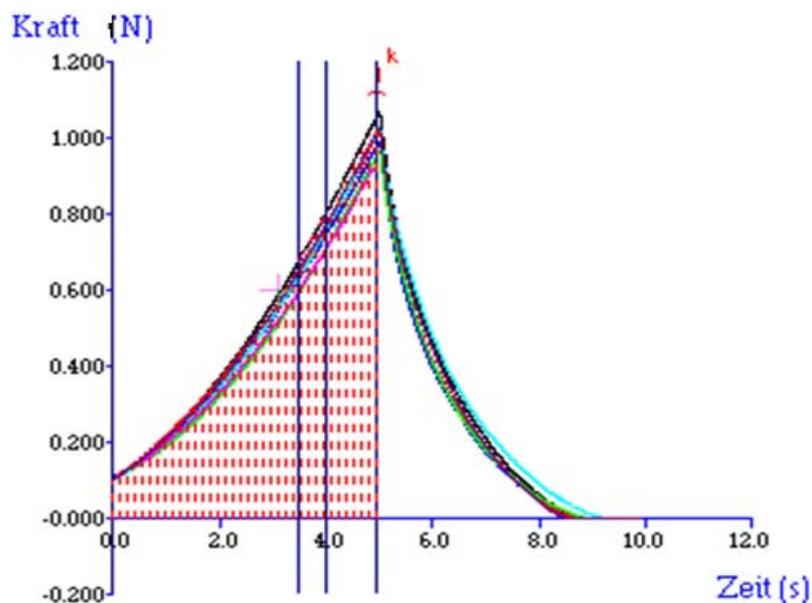


Abbildung 34 Dehnungseigenschaften Kraft-Zeitdiagramm (Versuchspunkt1)

Das Paretdiagramm zeigt signifikante Einflüsse auf die Kraft. Avishan Shirazi/Wasser und Tragant/Wasser haben alleine und zusammen einen besonders großen positiven Einfluss.

Maiskeimöl/Wasser senkt die Festigkeit der Filme.

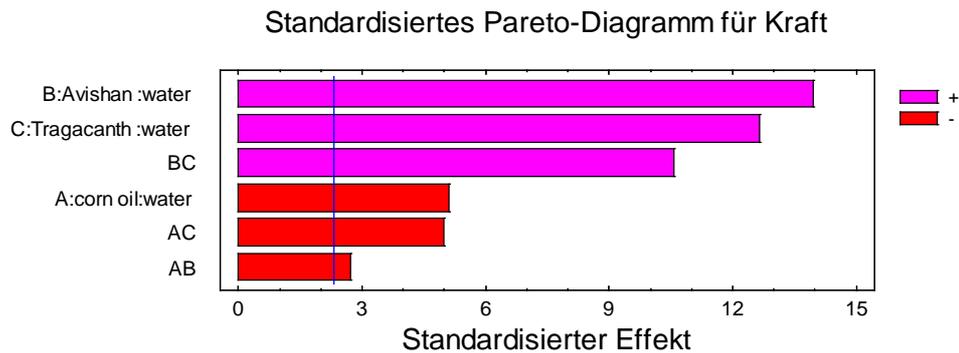


Abbildung 35 Pareto-Diagramm der Kraft

Mit steigender Konzentration von Tragacanth nimmt die Kraft zu. Dies findet seine Ursache in den Eigenschaften von Tragacanth. Tragacanth ist ein viskoses Polysaccharid und diese Viskosität verursacht die verstärkte Verbindung zwischen den Materialien. Dies also resultiert in einem höheren Kraftbedarf und mehr notwendiger Arbeit (Fläche) und einer steileren größeren Steigung.

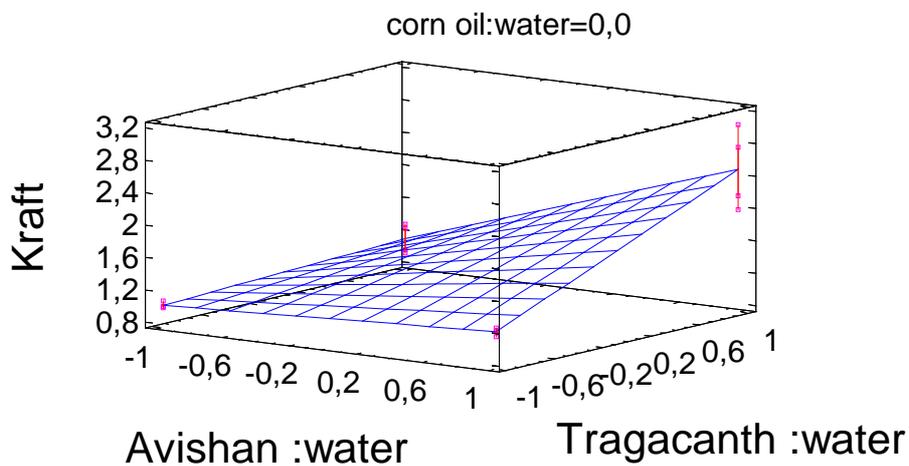


Abbildung 36 Modell der Kraft (Avishan/Wasser - Tragacanth/Wasser)

Das Modell (Maiskeimöl/Wasser - Avishan/Wasser) zeigt uns, dass man bei höchster Konzentration von Avishan Shirazi und niedrigster Konzentration von Maiskeimöl die höchste Kraft benötigt.

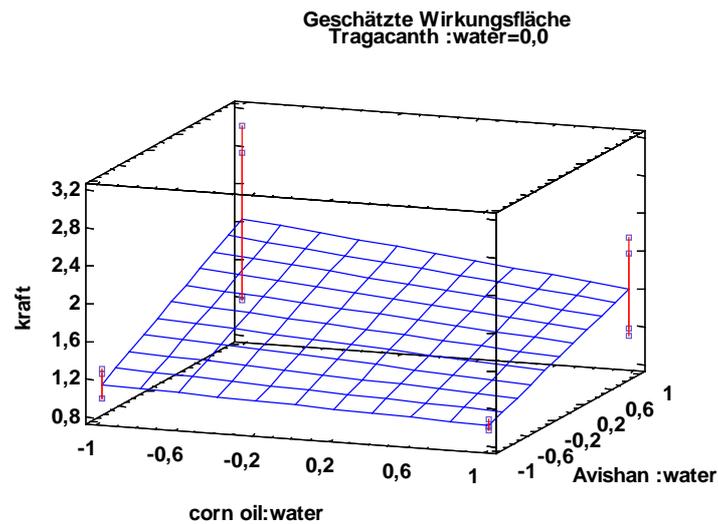


Abbildung 37 Modell der Kraft (Maiskeimöl/Wasser - Avishan/Wasser)

Das Diagramm in Abbildung 38 zeigt, dass bei Zugabe von Tragacanth die benötigte Kraft steigt. Durch Zugabe von Maiskeimöl sinkt die Kraft.

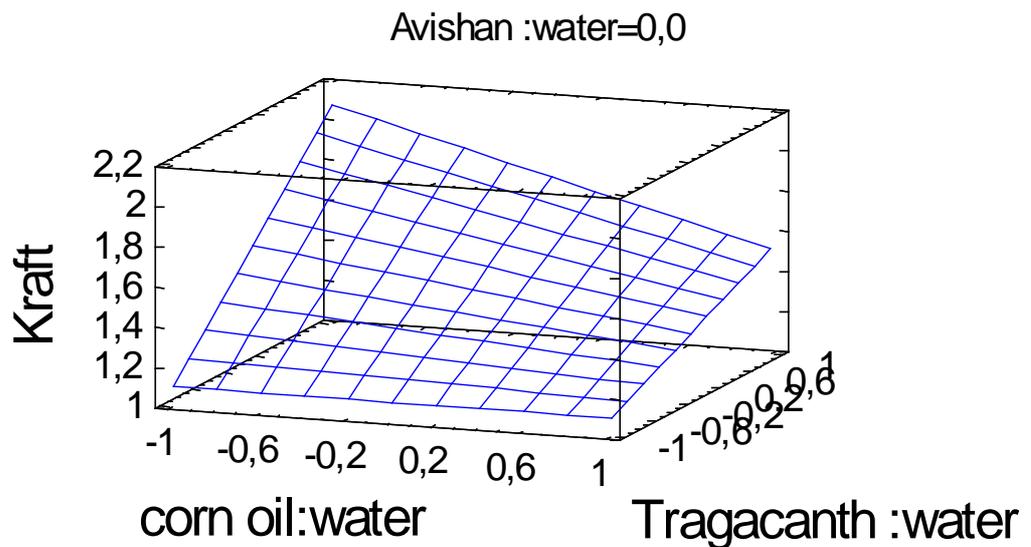


Abbildung 38 Modell der Kraft Tragacanth/Wasser und Maiskeimöl/Wasser

Bei 0,983 g Avishan Shirazi/100g Wasser und 2,948 g Maiskeimöl/ 100g Wasser, sowie 0,295 g Tragacanth/100g Wasser zeigen Messwerte über die Dehnungseigenschaften folgende Resultate: Eine maximale Kraft von 0,981 N und eine Steigung von 2,174 N/s.

Im Vergleich dazu hat die Rezeptur ohne Avishan Shirazi, mit 1,018g Maiskeimöl/100 g Wasser und 0,102 g Tragacanth/ 100 g Wasser, folgende Resultate: Die Kraft beträgt 2,081N und die Steigung 5,188 N/s. Aber die höchsten Ergebnisse bei Kraft bzw. Steigung finden sich bei maximaler Konzentration von Avishan und Tragacanth und niedrigster Konzentration von Maiskeimöl: Die Kraft beträgt hier 2,9 N und die Steigung 7,685 N/s. Damit bestätigt sich, dass Tragacanth und Avishan Shirazi den größten Einfluss aufweisen.

Die Korrelations-Analyse zeigt, dass alle 3 Parametern zusammenhängen. Aus diesem Grund wurde nur die Kraft ausgewertet, da diese im Bezug auf die Messbarkeit am einfachsten ist.

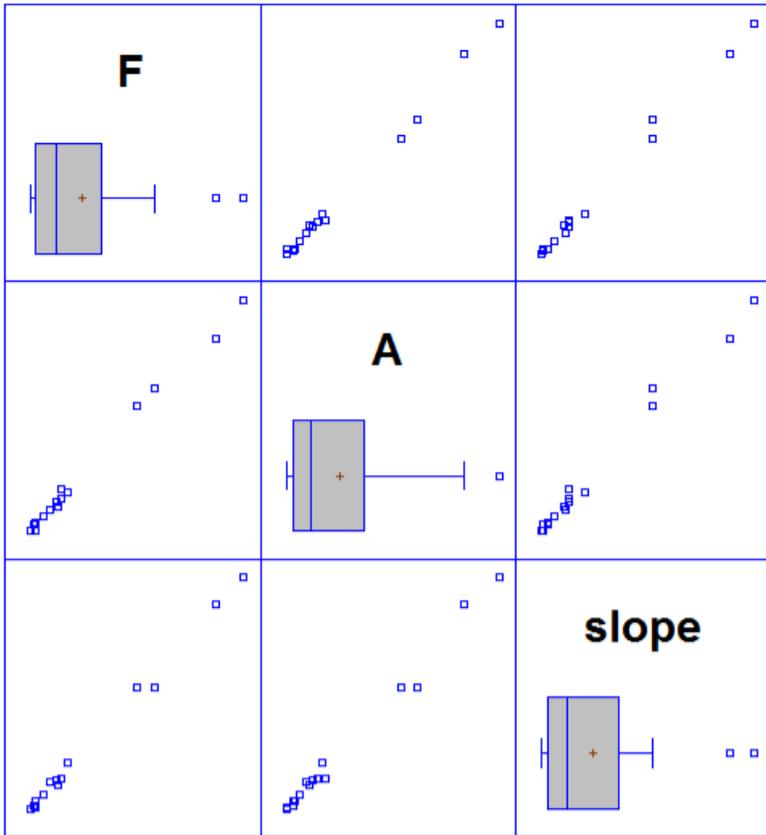


Abbildung 39 Korrelation der Dehnungseigenschaften

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Überprüfung der Modelladäquatheit

Faktor	WVP	Oberflächenspannung	max. Kraft	Fläche	Steigung	Viskosität	Phasenwinkel
A	-0,00245**	0,335	0,286125**	0,04875**	-0,82425**	1,1775**	-1,02125
B	-0,002025**	-3,365**	0,780125**	0,14175**	2,19375**	0,944**	-4,81375**
C	-0,001975**	0,61**	0,780125**	0,13025**	1,9905**	5,50775**	-12,3387**
AB	0,00065	0,215	0,780125**	-0,019*	-0,41625*	0,29075	-0,52375
AC	-0,00005	-0,01	0,278375**	-0,0495**	-0,9105**	-0,457	-3,64875*
BC	0,002525**	0,09	0,591375**	0,112**	1,6845**	0,088	-1,05625

Tabelle 17 Matrix der Effekte

A: Corn Öl/Wasser , B : Avishan Öl/Wasser , C: Tragacanth/Wasse

*signifikant bei $\alpha=0,05$

** signifikant bei $\alpha =0,01$

In T abelle 17 werden die Effekte aufgelistet. Dies wird mit Hilfe des Programms STATGRAPHICS berechnet.

Antwortgrößen	Modell	R2 (%)	R2 (korr.) (%)
WVP	$0,0162626-0,001225*x_1-0,0010125*x_2-0,0009875*x_3+0,0012625*x_2*x_3$	88,57	78,58
Oberflächenspannung	$38,045-1,6825*x_2+0,305*x_3$	95,8	92,11
Viskosität	$11,8144+0,58875*x_1+0,472*x_2+2,75388*x_3$	98,73	97,61
Kraft	$1,45069-0,143062*x_1+0,390063*x_2+0,353813*x_3-0,0764375*x_1*x_2-0,139188*x_1*x_3+0,295687*x_2*x_3$	98,5	97,19
Phasenwinkel	$42,0544-0,510625*x_1-2,40887*x_2-6,16937*x_3-1,82438*x_1*x_3-0,528125*x_2*x_3$	99,23	98,55

Tabelle 18 Bestimmtheitsmaß und reduziertes Modell zur Vorhersage der Antwortgrößen

Corn öl/ Wasser : X_1 , Avishan Öl/Wasser : X_2 , Tragacanth/Wasser: X_3

Parameter	Einheit	gemessener Wert	errechneter Wert	PW
Phase angle	A°	42,972	37,551	463,24
Oberflächenspannung	mN/m	37,65	37,709	2,17
Viskosität	Pa*s	11,567	13,220	3,05
Maximale Kraft	N	1,280	1,3278	5,59
WVP	P*mm/m ² *h*kpa	0,016	0,0135	22,93

Tabelle 19 Überprüfung der Modelladäquatheit

In Tabelle 18 werden die Regressionsfunktionen für die betrachteten Eigenschaften dargestellt. R^2 gibt das Bestimmtheitsmaß wieder, es zeigt wie gut die Werte von der Regressionsfunktion beschrieben werden. Es wird ein korrigiertes Bestimmtheitsmaß angegeben, da R^2 mit steigender Anzahl an unabhängigen Variablen steigt.

Mittels t-Test werden anschließend die gemessenen und, aus den Modellfunktionen, berechneten Werte verglichen um die Adäquatheit der Funktionen zu überprüfen.

Die statistische Signifikanz wird mit dem Signifikanzniveau Alpha 0,01 ausgewählt. Aus einer t-Wert Tabelle wird der entsprechende Wert abgelesen, dieser beträgt 31,821. Der PW der Modellgleichungen verglichen mit dem t-Wert, ist dieser kleiner als der t-Wert, so ist das jeweilige Modell adäquat. Die Modelle für die Wasserdampfpermeabilität, die maximale Kraft, die Viskosität und die Oberflächenspannung sind adäquat. Für die Berechnung des Phasenverschiebungswinkels ist die Abweichung zwischen gemessenen und errechneten Wert zu groß (der Prüfwert ist größer als 31,821), daher sollte ein nicht-lineares Modell verwendet werden.

5. Zusammenfassung

Essbare Beschichtungen für Lebensmittel spielen in der Lebensmittelindustrie eine immer größer werdende Rolle. Der Konsument fordert frische, hochwertige und lang haltbare Produkte. Coatings bieten sich hier als Technik an, um diese Forderungen zu einem gewissen Grad zu erfüllen. Man kann Filme durch Veränderung der Rezeptur in ihren Eigenschaften an viele Notwendigkeiten anpassen.

In dieser Arbeit wurden die Effekte von Avishan Shirazi, einem iranischen, pflanzlichen Öl und Tragacanth, einem Verdickungsmittel aus dem Iran, sowie Maiskeimöl auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Emulsionen und der daraus hergestellten Filme ermittelt. Dazu wurde ein 2^3 faktorieller Versuchsplan mit 8 Rezepturen mit 2 Zentralpunkten erstellt.

Um die Emulsion herzustellen werden Wasser und Natriumcaseinat mittels Ultraturrax gemixt. Tween 80, Glycerin und das entsprechende Öl (Avishan Shirazi/Maiskeimöl) werden hinzugefügt – wieder gefolgt von mixen mittels Ultraturrax. Nach der anschließenden Zugabe von Tragacanth wird die Mischung mittels Ultraturrax bei 24000 rpm homogenisiert. Um aus dieser Emulsion einen Film herzustellen, werden 10 mL in eine Petrischale gegossen und 24h bei 25°C getrocknet.

Von den Emulsionen wurden das Fließverhalten, die viskoelastischen Eigenschaften und die Oberflächenspannung untersucht. Bei den daraus hergestellten Filmen wurde die Wasserdampfpermeabilität und die Dehnungseigenschaften untersucht.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird durch Wassertransmissionsrate und Dicke des Films berechnet. Als Resultat zeigte sich, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit sowohl durch Tragacanth als auch durch Maiskeimöl, aber besonders durch Avishan gesenkt wird.

Bei 0,983 g Avishan Shirazi/100g Wasser und 2,948 g Maiskeimöl/100g Wasser, sowie 0,295 g Tragacanth/100g Wasser zeigt die Wasserdampfdurchlässigkeit den niedrigsten Wert von 0,014 g.mm/(m².h.kPa). Im Vergleich dazu hat die Rezeptur ohne Avishan Shirazi, mit 1,018g Maiskeimöl/100g Wasser und 0,102 g Tragacanth/100g Wasser, die höchste Wasserdampfdurchlässigkeit von 0,022 g.mm/(m².h.kPa).

Die Dehnfestigkeit wird besonders durch Tragacanth beeinflusst. Bei steigender Tragacanthkonzentration, steigen Kraft, Fläche und Steigung, die einander

korrelieren. Avishan hat im Vergleich zu Maiskeimöl die größere Wirkung. Bei geringster Maiskeimölkonzentration und höchster Tragacanth- und Avishankonzentration haben diese Werte ihr Maximum. Im Vergleich dazu hat die Rezeptur ohne Avishan Shirazi, mit 1,018g Maiskeimöl/100 g Wasser und 0,102 g Tragacanth/ 100 g Wasser, folgende Resultate: Die Kraft beträgt 2,081N. Aber die höchsten Ergebnisse bei Kraft finden sich bei maximaler Konzentration von Avishan und Tragacanth und niedrigster Konzentration von Maiskeimöl: Die Kraft beträgt hier 2,9 N. Damit bestätigt sich, dass Tragacanth und Avishan Shirazi den größten Einfluss aufweisen. Bei 0,983 g Avishan Shirazi/100g Wasser und 2,948 g Maiskeimöl/ 100g Wasser, sowie 0,295 g Tragacanth/100g Wasser ergibt sich eine maximale Kraft von 0,981 N.

Wasser bei 20°C hat eine Oberflächenspannung von 72,75 mN/m. Avishan Shirazi hingegen zeigt eine deutlich niedrigere Oberflächenspannung von 30,45 m N/m im Mittelwert. Eine Zugabe von Avishan Shirazi zu Wasser setzt die Oberflächenspannung herab. Die Ergebnisse lassen auf einen Einfluss von Tragacanth und Natriumcaseinat zusammen, schließen.

Bei der Oberflächenspannung sieht man, dass bei einer Konzentration von 2,98g Maiskeimöl/100g Wasser und 0,298 g Tragacanth/100g Wasser, die Oberflächenspannung den höchsten Wert von 40,050 m N/m hat. Bei einer Konzentration von 1,007g Maiskeimöl/100g Wasser und 1,007 g Avishan Shirazi/100g sowie 0,101 g Tragacanth/100g Wasser findet man eine Oberflächenspannung von 35,725 m N/m. Bei 2,954 g Maiskeimöl/100g Wasser und 0,985g Avishan Shirazi / 100 g Wasser und 0,098 g Tragacanth/ 100 g Wasser ist die Oberflächenspannung 36,300 mN/m. An diesen Ergebnissen erkennt man, dass bei höchster Konzentration von beiden Ölen die niedrigste Oberflächenspannung auftritt.

Die Viskosität nimmt bei maximaler Konzentration aller 3 Parameter, Avishan Shirazi, Tragacanth und Maiskeimöl den höchsten Wert mit 15,745 Pa*s ein.

Der Phasenverschiebungswinkel nimmt bei maximaler Konzentration aller 3 Parameter, Avishan Shirazi, Tragacanth und Maiskeimöl, den niedrigsten Wert mit 30,11 [°]ein.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Avishan Shirazi und Tragacanth die Eigenschaften der Emulsionen und Folien stark beeinflussen.

Die Oberflächenspannung der Emulsionen wird ausschließlich durch Avishan Shirazi gesenkt. Tragacanth senkt zwar auch die Oberflächenspannung leicht, die 0.3% sind allerdings zu wenig um einen deutlichen Effekt zu zeigen. Avishan Shirazi und vor allem Tragacanth erhöhen die Viskosität (Abb. 23) und machen die Emulsionen elastischer, dh. sie senken den Phasenverschiebungswinkel (Abb. 28)

Avishan Shirazi und Tragacanth senken die Wasserdampfdurchlässigkeit, allerdings nur, wenn die jeweils andere Komponente nicht (Avishan Shirazi) oder mit 0.1% (Tragacanth) vorhanden ist (Abb. 31). Beide erhöhen die Festigkeit der Filme, aber nur wenn beide in hoher Konzentration (1% Avishan bzw. 0.3% Tragacanth) vorhanden sind (Abb. 35).

Eine Verwendung von Avishan Shirazi ist des Weiteren auch auf Grund der antimikrobiellen und antifungalen Eigenschaften zu empfehlen.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Einteilung der Überzugsmaterialien für Lebensmittelinhaltsstoffe hinsichtlich Stoffklasse und Ursprung [Wandrey C.: Materials for Food Encapsulation – State of the Art Overview; COST865 Spring 2008 meeting, Bioencapsulation Sciences to Applications]	4
Tabelle 2 Wichtigste Fettsäuren im Maiskeimöl	7
Tabelle 3 Verwendete Rohstoffe	21
Tabelle 4 Geräteliste.....	22
Tabelle 5 Matrix der unabhängigen Faktoren	24
Tabelle 6 Prozentuelle Anteile der Bestandteile	24
Tabelle 7 Berechnung der Stufen.....	25
Tabelle 8 Zusammensetzung der filmbildenden Lösungen	25
Tabelle 9 Parameter für Amplitudensweep (Methide "Oscillation_0004 - Amplitude sweep shear strain controlled with LVER determination" des Rheometers)	31
Tabelle 10 Parameter für Frequenzsweep.....	32
Tabelle 11 Einstellung des Texture Analyzers für den Schneideversuch	35
Tabelle 12 Messergebnisse der Emulsionen der Messungen 1 und 2	37
Tabelle 13 Messergebnis der Emulsionen Mittelwert sowie Standardabweichung.....	38
Tabelle 14 Oberflächenspannung.....	38
Tabelle 15 Messergebnisse der Filme der Messungen 1 und 2	49
Tabelle 16 Mittelwerte und Standardabweichung der Messungen 1 und 2 der Filme	50
Tabelle 17 Matrix der Effekte	57
Tabelle 18 Bestimmtheitsmaß und reduziertes Modell zur Vorhersage der Antwortgrößen.....	57
Tabelle 19 Überprüfung der Modelladäquatheit.....	58

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Caseinmicellenaufbau (Walstra et al., 1981) (*GMP-Glycomakropeptid)	6
v.l.n.r.: Abbildung 2 Oregano (Origanum vulgare), Abbildung 3 Zataria multiflora Boiss (Avishan Shirazi) frisch, Abbildung 4 Zataria multiflora Boiss (Avishan Shirazi) getrocknet.....	8
Abbildung 5 Polysorbat 80 (Tween 80) (Quelle: de.wikipedia.org).....	10
v.l.n.r.:Abbildung 6 Gum Tragacanth.....	11
Abbildung 7 Astragalus gummifer.....	11
Abbildung 8 Glycerin Strukturformel, Propan-1,2,3-triol (Quelle: de.wikipedia.org).....	12
Abbildung 9 Ultraturrax.....	26
Abbildung 10 Produktionsschema	27
Abbildung 11 Hergestellte Folie	28
Abbildung 12 Tensiometer der Firma KRÜSS GmbH.....	29
Abbildung 13 Prinzip der Wilhelmy Platten Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung (ANONYM, 2006-2007).....	29
Abbildung 14 Rheometer	30
Abbildung 15 Kegelplatte (STEFFE, 1997)	31
Abbildung 16 Mit Folie verschlossenes Gefäß zur Messung der WVP	33
Abbildung 17 TAXT plus Texture analyzer	35
Abbildung 18 Pareto-Diagramm für Oberflächenspannung.....	39
Abbildung 19 Modell der Oberflächenspannung (Avishan/Wasser und Tragacanth/Wasser) ..	39
Abbildung 20 Viskosität versus Scherrate.....	41
Abbildung 21 Pareto-Diagramm der Viskosität.....	42
Abbildung 22 Modell der Viskosität (Maiskeimöl/Wasser - Tragacanth/Wasser)	42
Abbildung 23 Modell der Viskosität (Avishan/Wasser- Tragacanth/Wasser).....	43
Abbildung 24 Ergebnis Amplitudensweep Versuchspunkt 1	44
Abbildung 25 Beispiel für Cross Over bei G' und G'' bei Versuchspunkt 2.....	45
Abbildung 26 Ergebnis des Frequenzsweeps für den Versuchspunkt 8	45
Abbildung 27 Ergebnis des Frequenzsweeps für den Versuchspunkt 1	46

Abbildung 28 Pareto-Diagramm des Phasenverschiebungswinkels	47
Abbildung 29 Modell des Phasenverschiebungswinkels (Tragacanth/Wasser - Avishan/Wasser)	47
Abbildung 30 Modell des Phasenverschiebungswinkel (Tragacanth/Wasser - Maiskeimöl/Wasser)	48
Abbildung 31 Pareto-Diagramm der Wasserdampfdurchlässigkeit	50
Abbildung 32 Modell der Wasserdampfdurchlässigkeit (Avishan Shirazi/Wasser - Tragacanth/Wasser)	51
Abbildung 33 Modell der Wasserdampfdurchlässigkeit (Avishan/Wasser - Maiskeimöl/Wasser)	51
Abbildung 34 Dehnungseigenschaften Kraft-Zeitdiagramm (Versuchspunkt1)	52
Abbildung 35 Pareto-Diagramm der Kraft.....	53
Abbildung 36 Modell der Kraft (Avishan/Wasser - Tragacanth/Wasser).....	53
Abbildung 37 Modell der Kraft (Maiskeimöl/Wasser - Avishan/Wasser)	54
Abbildung 38 Modell der Kraft Tragacanth/Wasser und Maiskeimöl/Wasser.....	55
Abbildung 39 Korrelation der Dehnungseigenschaften	56

Literaturverzeichnis

- [1] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle (2008) Lehrbuch der Lebensmittelchemie 6. Auflage ISBN 978-3-540-73201-3
- [2] W. Baltes (2007) Lehrbuch der Lebensmittelchemie 6. Auflage ISBN 978-3-540-38181-5
- [3] Robert E. Bernmann, Ibrahim E. Imadfa (2008) Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung ISBN 978-3-211-48649-8
- [4] Claus Franzke Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie, ISBN 3-86022-234-1
- [5] Warken-Kopatz (2007) Einflussfaktoren auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien bei aquaplastischer Extrusion Inaugural - Dissertation hohen Landwirtschaftlichen Fakultät und der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn
- [6] K. Khwaldia, S. Banon, C. Perez and S. Desobry Properties of Sodium Caseinate Film – forming Dispersions and Films - American Dairy Science Association 2004
- [7] Antimicrobial, WVP, Mechanical and Thermal properties of Casein based Zataria multiflora biofilm Extract containing film – A. Broumand, Z. Emam D. Jomeh, M. Hamedi, H. Razavi (2009)
- [8] Analytical characterization of the excipient Polysorbate 80 - Francine Isabelle Gilardi-Lorenz (2006)
- [9] Whey Protein Isolat-basierte essbare Filme wie beeinflusst Protein-Konzentration, Glycerin-Verhältnis und Pullulan zusätzlich in Folie Bildung Original-Research Article Journal of Food Engineering, Volume 83, Issue 4, Dezember 2007, Seiten 521-530
- [10] Miller K.S., Krochta J.M (1997) : Oxygen and aroma barrier properties of edible films : A review - Trends in Food Science and technology

[11]PAVLAT, A. E. und W. ORTS: Edible films and coatings: Why, what, and how? In: Edible films and coatings for food applications. Hrgb.: M. E. EMBUSCODO und K. C. HUBER, Springer Verlag, Dordrecht. 978-0-387-92824-1 (2009) 1 ff.

[12]Chemistry of *Zataria multiflora* (Lamiaceae) Muhammad Shaiq Ali *, Muhammad Saleem, Zulqar Ali, V iqar U ddin Ahmad H .E.J. Research Institute of Chemistry, University of Karachi, Karachi-75270, Pakistan -Received 15 December 1999; received in revised form 10 May 2000

[13] Composition of Essential Oil of *Zataria multiflora* A. Shafiee, K. Javidnia (1997)
Dept. of Chemistry, Faculty of Pharmacy, The Medical Sciences University of Tehran, Tehran, Iran

[14] Weiping, W. and A. Branwell. 2000. Tragacanth, Karaya in : G.O Phillips, P.A. Williams (Eds.), Handbook of hydrocolloids. Woodhead Publishing Ltd. and CRC Press. U.K.