

Diplomarbeit  
Zur Erlangung des akademischen Grades DI

**Auswirkung der Rezepturänderungen auf  
Wasserdampfdurchlässigkeit und  
mechanischen Eigenschaften essbarer  
Lebensmittelüberzüge für Käse**

eingereicht von  
Kathrin Margit Scharl

durchgeführt am  
Institut für Lebensmittelwissenschaften  
des Departments für Lebensmittelwissenschaften und -technologie  
der Universität für Bodenkultur, Wien

betreut von  
DI Dr. Ass. Prof. Gerhard Schleining  
MSc Elham Rezvani

Wien, im April 2013

## DANKESAGUNG

Zunächst möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Gerhard Schleining und MSc Elham Rezvani für ihre Unterstützung bedanken. Meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass sie mir diese mir diese zweite Chance ermöglicht und mich immer unterstützt haben. Vielen Dank an Claudia, die mich für dieses Studium begeistert und mich immer wieder aufgebaut hat, wenn es mal nicht so gut lief. Sabrina und Petra, vielen Dank fürs Korrekturlesen.

„Manchmal muss es auch einen Schatten geben, damit man  
die Sonne wieder richtig zu schätzen weiß“

# INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung .....	4
2. Literaturteil .....	6
2.1. Allgemeines zu essbaren Lebensmittelüberzügen .....	6
2.2. Anwendung essbarer Filme .....	7
2.3. Bestandteile essbarer Filme .....	9
2.3.1. Biopolymere .....	9
2.3.2. Lipide.....	14
2.3.3. Detergentien.....	15
2.3.4. Weichmacher .....	15
2.3.5. Antimikrobielle Zusatzstoffe.....	18
2.4. Eigenschaften essbarer Filme und Coatings .....	20
2.4.1. Fließverhalten .....	20
2.4.2. Barriereeigenschaften .....	21
2.4.3. Mechanische Eigenschaften .....	24
2.4.4. Weitere Eigenschaften.....	28
2.5. Herstellung essbarer Filme .....	30
2.6. Eigenschaften von Käse.....	31
3. Aufgabenstellung.....	33
4. Material und Methoden .....	34
4.1. Rohstoffe.....	34
4.2. Materialien und Geräte .....	35
4.3. Analytische Methoden .....	35
4.3.1. Oberflächenspannung der Emulsionen.....	35
4.3.2. Dichte der Emulsionen .....	37
4.3.3. Fließverhalten der Emulsionen.....	37
4.3.4. Viskoelastische Eigenschaften der Emulsionen .....	39
4.3.5. Fimdicke .....	40
4.3.6. Dehnungseigenschaften der Filme.....	40
4.3.7. WVTR und WVP .....	42
4.4. Statistische Methoden .....	43
5. Versuchsdurchführung.....	45
5.1. Herstellung der Coatings .....	45
5.2. Untersuchung der Emulsionen.....	46

## INHALTSVERZEICHNIS

5.3. Untersuchung der Filme.....	46
6. Versuchsergebnisse und Diskussion.....	47
6.1. Eigenschaften der Emulsion .....	52
6.1.1. Oberflächenspannung .....	52
6.1.1. Dichte .....	53
6.1.2. Fließverhalten .....	54
6.1.3. Viskoelastische Eigenschaften .....	56
6.2. Eigenschaften der Filme .....	61
6.2.1. Filmdicke .....	61
6.2.2. WVTR und WVP .....	62
6.2.3. Dehnungseigenschaften .....	65
6.3. Überprüfung der Modelladäquatheit.....	69
7. Schlussfolgerung .....	71
8. Zusammenfassung .....	74
9. Summary.....	75
10. Literaturverzeichnis .....	76

# 1. Einleitung

Kunststoffe sind als Verpackungsmaterialien weit verbreitet, weil sie billig und leicht formbar sind, ein geringes Gewicht besitzen sowie hervorragende mechanische und Barriereigenschaften aufweisen (JIA et al., 2009). Insbesondere durch eine starke Nachfrage an Convenience-Lebensmittel steigt auch der Bedarf an Verpackungen (PAVLAT et al., 2009). Da jedoch der Fokus des Interesses bei den Konsumenten immer mehr im Umweltschutz liegt, ist die Lebensmittel- und Verpackungsindustrie seit Jahren bestrebt, die Menge an synthetischen Packstoffe zu reduzieren und Forschung in Richtung biologisch abbaubarer Verpackungsmaterialien zu betreiben (FAJARDO et al., 2010 und JIA et al., 2009). Aus diesem Grund wird vermehrt auf biologische Substanzen zurückgegriffen (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009 und RODRÍGUEZ et al., 2006). Durch die Verwendung essbarer Filme im Bereich der Lebensmittelverpackung würde es somit zu einer Abnahme des Haushaltsmülls kommen, wodurch die Umweltverschmutzung selbst auch reduziert würde (JIMÉNEZ et al., 2010). Dies ist ein Grund, weshalb der Anteil an essbaren Verpackungsmaterialien zugenommen hat (BUONOCORE et al., 2003).

Dass Filme und Coatings vermehrt als Lebensmittelverpackungen verwendet werden ist zum einen auf den Wunsch des Konsumenten nach einer praktischen und einfachen Verpackung, die zudem noch leicht zu recyceln ist, was auch von der Gesetzgeberseite gefordert wird. Zum anderen nehmen die Verarbeitungs- und Lagerdauer sowie Transportwege immer mehr zu. Dadurch können Lebensmittel vermehrt verderben und es kann zum Verlust von Wasser, Geschmack sowie Nährwert kommen und das äußere Erscheinungsbild kann sich in dieser Zeit zum Negativen ändern. Um die Sicherheit von Lebensmitteln zu gewährleisten gibt es eine Reihe von Methoden, die einzeln oder in Kombination angewendet werden. Dazu zählen neben Kühlung auch Lagerung unter kontrollierter Atmosphäre sowie Sterilisation durch UV- oder  $\gamma$ -Bestrahlung. Trotz allem wird für viele Arten von Lebensmittel ein Coating mit einem essbaren Film die kostengünstigste Möglichkeit sein, um ihre Qualität und Sicherheit zu gewährleisten (PAVLAT et al., 2009). Zudem stellen synthetische Materialien ein potentielles Gesundheitsrisiko dar, wenn es zur Migration toxischer Monomere oder Additive in das Lebensmittel kommt (JIA et al., 2009). Gerade deswegen sind essbare Filme und Coatings solchen aus synthetischen Bestandteilen vorzuziehen.

## EINLEITUNG

Schon seit Jahrhunderten wird beispielsweise Wachs verwendet, um Früchte vor Feuchtigkeitsverlust zu schützen oder um eine glänzende, optisch ansprechende Oberfläche zu bilden. Bei solchen Lebensmittelüberzügen handelt es sich um eine relativ dünne Schicht, die unterschiedlich zusammengesetzt sein kann, je nach Anforderungen an den Film oder das Coating (PAVLAT et al., 2009).

Eine vielversprechende neue Technologie ist die Entwicklung von bioaktiven, essbaren Filmen und Coatings, die aus biologisch abbaubaren Polymeren bestehen und mit natürlichen antimikrobiellen Stoffe und/oder antioxidativen Bestandteilen versehen werden. Dadurch werden Qualität und Sicherheit von Lebensmitteln während der Lagerung gewährleistet (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009). Durch Zugabe verschiedener weiterer Bestandteile zu essbaren Filmen, können deren Nährwert-, funktionelle, organoleptische und mechanische Eigenschaften beeinflusst werden (RODRÍGUEZ et al., 2006). Jedoch können Zusätze die Eigenschaften der Lebensmittelüberzüge beeinflussen, weshalb Art und Intensität der Einflüsse ermittelt werden müssen. Die nachfolgende Arbeit befasst sich deshalb zum einen mit essbaren Filmen und Coatings im Allgemeinen und zum anderen wird an einem Fallbeispiel die Einflussnahme verschiedener Rezepturbestandteile auf die Funktionen der Filme und Coatings untersucht.

## 2. Literaturteil

### 2.1. Allgemeines zu essbaren Lebensmittelüberzügen

Bei einem essbaren Lebensmittelüberzug handelt es sich im Allgemeinen um ein getrocknetes, polymeres Netzwerk mit einer dreidimensionalen Gelstruktur (HAN und GENNADIOS, 2005), welcher sowohl transparent als auch milchig sein kann (PAVLAT et al., 2009). Die Zusammensetzung der Filme selbst kann sehr unterschiedlich sein, hängt aber stets von der Beschaffenheit des Produktes ab, das damit verpackt werden soll (GUILBERT und GONTARD, 2005). Die essbare Überzüge können prinzipiell zwischen einzelnen Bestandteilen des Lebensmittels oder auf der Oberfläche des gesamten Lebensmittelsystems angebracht werden (LACROIX und COOKSEY, 2005). Dabei kann es sich um einfache Coatings oder mehrschichtige Filme, die aus einem Material oder aus Mischungen mehrerer Polymere bestehen, aber auch um Verbundstoffe handeln (GUILBERT und GONTARD, 2005; LACROIX und COOKSEY, 2005). Ihre Anwendungsmöglichkeiten sind sehr vielseitig, werden allerdings vom Konsumenten nicht immer wahrgenommen (PAVLAT et al., 2009).

Lebensmittelüberzüge werden in zwei Gruppen unterteilt: Filme und Coatings. Bei Filmen handelt es sich um vom Lebensmittel unabhängige dünne Schichten, die in der Regel aus Polymeren hergestellt werden. Diese sorgen dafür, dass die Filme alleine und ohne Kontakt zum Lebensmittel stabil sind. Dagegen werden Coatings direkt auf der Lebensmitteloberfläche aufgebracht. Da in der Regel nicht damit zu rechnen ist, dass diese wieder vom Lebensmittel entfernt werden, sind sie als Bestandteil des fertigen Produktes zu betrachten (HAN und GENNADIOS, 2005; PAVLAT et al., 2009). Wichtig bei der Anwendung von essbaren Filmen und Coatings ist, dass sie den GRAS-Status (*generally recognized as safe*) besitzen und uneingeschränkt verwendet werden können (LACROIX und COOKSEY, 2005). Deshalb sollten nicht nur alle angewendeten Materialien essbar sein, sondern auch die Lösungsmittel für den menschlichen Verzehr geeignet sein.

Konsumenten fordern ein hochqualitatives Lebensmittel ohne chemische Konservierungsmittel, das zudem eine verlängerte Haltbarkeit haben sollte (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009). Filme und Coatings gewährleisten die Qualität, Haltbarkeit und Sicherheit von Lebensmittel dadurch, dass sie im Allgemeinen den Massentransfer (GUILBERT und GONTARD, 2005; HAN, 2005; LACROIX und COOKSEY, 2005;

## ANWENDUNG ESSBARER FILME

TALENS und KROCHTA, 2005), den Transfer von Feuchtigkeit, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Lipiden, Geschmack und/oder Aroma kontrollieren können (BUONOCORE et al., 2003; TALENS und KROCHTA, 2005). Aufgrund der große Möglichkeit an Rezepturen für essbare Überzüge können zudem antimikrobielle Bestandteile und natürliche Konservierungsstoffe in Filme und Coatings eingearbeitet werden (GUILBERT und GONTARD, 2005). Dadurch gewinnen solche aktiven Verpackungen immer mehr an Interesse (SIRIPATRAWAN und NOIPHA, 2012).

Viele Probleme, die gerade durch Lagerung und Transport von Lebensmitteln entstehen, wie zum Beispiel unkontrollierte Migration von Wasser und enzymatische Bräunungsreaktion, können durch Filme und Coatings vermindert werden (B1). Dabei ist die Effizienz der Filme und Coatings ist vor allem von den mechanischen und Barriereeigenschaften und somit letztendlich von den Massentransporteigenschaften abhängig (BUONOCORE et al., 2003; RODRÍGUEZ et al., 2006). Diese werden wiederum durch die Filmzusammensetzung, den Herstellungsprozess und die Art der Anwendung auf dem Produkt beeinflusst (RODRÍGUEZ et al., 2006).

Werden Lebensmittel von einem Film oder Coating umgeben, erhält man ähnliche Konditionen wie bei Lagerbedingungen durch kontrollierte und modifizierte Atmosphäre (CERQUEIRA et al., 2010). Bedingt durch einige ursprüngliche Materialeigenschaften können sie auch als aktive Bioverpackungen verwendet werden, um den Zustand der Lebensmitteloberflächen zu modifizieren und zu kontrollieren (gasselektive Materialien, kontrollierte Abgabe von spezifischen funktionellen Bestandteilen wie z.B. von Flavour-Komponenten etc.) (GUILBERT und GONTARD, 2005).

### ***2.2. Anwendung essbarer Filme***

Coating-Rezepturen können als Haftmittel für Gewürze oder zur Verbesserung des Erscheinungsbildes von Lebensmitteln verwendet werden (LACROIX und COOKSEY, 2005). Ebenfalls ein vielversprechendes Anwendungsgebiet könnte die Mikroverkapselung von Aromen und Medikamenten darstellen (BRAULT et al., 1997). Komponenten und Additive, die in heißem Wasser von Lebensmittelmischungen gelöst werden müssen, können auch durch Coatings verpackt werden (GUILBERT und GONTARD, 2005). Essbare Lebensmittelüberzüge finden immer mehr Verwendung, da durch sie die Qualität

## ANWENDUNG ESSBARER FILME

einer Vielzahl von Lebensmitteln gewährleistet wird (PAVLAT et al., 2009). Die Anwendung von essbaren Filmen und Coatings ist vor allem für Obst und Gemüse untersucht: Carnauba-Wachs für Mango (KHUYEN et al., 2008), Cassava-Stärke, Molkeprotein oder Hydroxypropyl-Methylcellulose für Äpfel (CHIUMARELLI und HUBINGER, 2012; PEREZ-GAGO et al., 2005), Hydroxypropyl-Methylcellulose für Pflaumen (NAVAROO-TARAZAGA et al., 2011), Weizen-Gluten für Erdbeeren (TANADA-PALMU und GROSSO, 2004) sowie Chitosan für Tomaten und Karotten (CASARIEGO et al., 2008). Daneben gibt es auch Untersuchungen zu essbaren Filmen auf Chitosanbasis für Wurstwaren aus Chitosan überwiegend im asiatischen Raum (SIRIPATRAWAN und NOIPHA, 2012) untersucht. Jedoch sind weniger Untersuchungen für Milchprodukte insbesondere Käse (CERQUEIRA et al., 2010) bekannt. Neben der Tatsache, dass innerhalb der verschiedenen Lebensmittel keine speziellen Coatings bezüglich filmbildendem Material vorherrschend sind, fällt ebenfalls auf, dass die Rezepturen der Lebensmittelüberzüge prinzipiell sehr unterschiedlich sein können (GUILBERT und GONTARD, 2005; LACROIX und COOKSEY, 2005). Letztendlich stellt jedoch der Lebensmittelsektor den größten Anwendungsbereich dar, um das Lebensmittel selbst vor chemischer und mikrobieller Beschädigung zu schützen und damit die Haltbarkeit des Produktes zu verlängern und seine Qualität zu verbessern (DANGARAN et al., 2009).

Die Anwendung essbarer Filme und Coatings ist sehr breit gefächert, jedoch ist die kommerzielle Umsetzung immer noch nicht vollständig etabliert. Oftmals sind die Rohstoffe der Lebensmittelüberzüge aufwendig in der Aufreinigung, deshalb ist dies finanziell kaum durchsetzbar (LACROIX und COOKSEY, 2005). Sehr viele Fortschritte gibt es in der Forschung und Entwicklung von essbaren Coatings und Filmen, die aus landwirtschaftlichen Materialien bestehen. Gerade Filme auf Proteinbasis stehen an der Schwelle zur umfassenden Anwendung sowohl im Lebensmittel- als auch im Nicht-Lebensmittel-Sektor. Dadurch kann der Umfang der Lebensmittelverpackungen reduziert werden, zudem sind diese leichter recycelbar und kompostierbar (DANGARAN et al., 2009).

### **2.3. Bestandteile essbarer Filme**

Die Hauptbestandteile des täglichen Essens können für die Herstellung essbarer Überzüge verwendet werden (PAVLAT et al., 2009). Aus diesem Grund existieren Filme und Coatings aus Proteinen, Polysacchariden wie Cellulose, Stärke und deren Derivate, Lipiden und Harzen, die aus Pflanzen und Tieren gewonnen werden (HAN und GENNADIOS, 2005; RODRÍGUEZ et al., 2006; TALENS und KROCHTA, 2005), um das Lebensmittel zu schützen und dessen Haltbarkeit zu verlängern (BONILLA et al., 2012; DIAB et al., 2001).

Die Rezeptur von biologischen Kunststoffen oder essbaren Filmen benötigt mindestens eine Komponente, die dazu in der Lage ist, eine Matrix zu bilden. Hierbei handelt es sich um Polymere, die die Eigenschaft besitzen, kristalline oder amorphe kontinuierliche Strukturen zu bilden (LACROIX und COOKSEY, 2005). Bei der Auswahl der Materialien für Lebensmittelüberzüge werden Verfügbarkeit, Kosten und mechanische und Barriereigenschaften in Betracht gezogen (CHIUMARELLI und HUBINGER, 2012).

Filme, die lediglich aus einem filmbildenden Polymer bestehen, weisen sehr gute Eigenschaften in einigen Aspekten auf, hinsichtlich anderer, jedoch auch erhebliche Nachteile. So zeigen zum Beispiel Proteinfilme bessere Sauerstoffbarriere-Eigenschaften als Polysaccharidfilme, jedoch sind letztere hinsichtlich der Wasserdampfdurchlässigkeit im Vorteil (JIA et al., 2009). Deshalb empfiehlt es sich, Filme und Coatings aus verschiedenen Komponenten herzustellen, um die für die Anwendung und das Produkt geeigneten und optimalen Eigenschaften zu erhalten.

#### **2.3.1. Biopolymere**

Für essbare Filme und Coatings ist ein Polymer mit filmbildenden Eigenschaften der essentielle Bestandteil. Bei diesem Polymer kann es sich um Polysaccharide oder Proteine handeln (GUILBERT und GONTARD, 2005; PEREZ-GAGO et al., 2005; TALENS und KROCHTA, 2005). Zur Filmbildung werden allerdings auch Lipide verwendet. Da diese nicht zur Gruppe der Polymere zählen und sie eher einen funktionellen Bestandteil für Coatings darstellen, werden sie gesondert behandelt.

Da es sich um Polymere natürlichen Ursprungs handelt, sind die hergestellten Coatings und Filme vollständig erneuerbar und biologisch abbaubar, sofern keine drastischen chemischen Modifikationen stattgefunden haben. Außerdem sind die

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

Lebensmittelüberzüge essbar, wenn alle weiteren Zutaten ebenfalls lebensmittelecht sind, und nicht umwelttoxisch (GUILBERT und GONTARD, 2005).

Im Folgenden wird auf Proteine und Polysaccharide im Bereich der essbaren Filme und Coatings eingegangen, da sie die am häufigsten Verwendeten in diesem Gebiet sind. Essbare Lebensmittelüberzüge für Käse sind in der Literatur kaum beschrieben. Bisher werden für deren Herstellung Polymere wie Galactomannan (CERQUEIRA et al., 2009; CERQUEIRA et al., 2010), Alginat (KAMPF und NUSSINOVITCH, 2000), Chitosan (FAJARDO et al., 2010) oder eine Mischung aus Chitosan und Molkenprotein (DI PIERRO et al., 2011) herangezogen. Im vorliegenden Beispiel wurde Calcium-Caseinat als filmbildendes Polymer verwendet, weshalb auf diesen Punkt später detaillierter eingegangen wird.

### **6.1.4.1. Proteine**

Proteine sind Makromoleküle mit einer spezifischen Aminosäuresequenz und molekularen Struktur, die sich gerade durch ihre Hafteigenschaften ideal dazu eignen, Filme und Coatings zu bilden (PAVLAT et al., 2009). Ihre übergeordneten Strukturen lassen sich einfach durch Hitzedenaturierung, Druck, Bestrahlung, mechanische Behandlung, Säuren, Basen, Metallionen, Salze, chemische Hydrolyse, enzymatische Behandlung und mechanische Vernetzung modifizieren. Viele Faktoren, wie Ladungsdichte, Löslichkeit und Dispergierbarkeit, Wasseradsorption und -bindung, Fettbindung, Viskosität und hydrophil/hydrophob Balance, aber auch die Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen der Filme und Coatings (HAN und GENNADIOS, 2005; NIENHAUS und REIMERDES, 1987) können die Konformation von Proteinen beeinflussen. Diese Faktoren können die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Filmen und Coatings kontrollieren (HAN und GENNADIOS, 2005), weshalb Proteine vielfältig eingesetzt werden können. Proteine, die für essbare Filme und Coatings verwendet werden, sind in Tabelle 1 dargestellt.

Anfang des 20. Jahrhunderts standen vor allem proteinbasierte Materialien im Mittelpunkt des Interesses. Für die Herstellung von Filmen und Coatings wurden erneuerbare Materialien wie Casein, Molke, Sojaprotein, Maisprotein, Collagen, Weizengluten, Keratin und Albumin verwendet (PAVLAT et al., 2009). Auch heute sind Proteine noch die am häufigsten eingesetzten Materialien zur Bildung von Filmen (HAN und GENNADIOS, 2005). Filme verschiedener Proteinquellen wie Mais, Milch, Soja und

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

Molke werden seit Jahren verwendet, da ihr größter Vorteil ihre physikalische Stabilität ist. Bei der Wahl eines Proteins für einen Film sollte in die Überlegung – neben der Funktionalität – auch der GRAS-Status mit einfließen (PAVLAT et al., 2009).

Die durchschnittliche Zusammensetzung von Milchprotein ist in Tabelle 2 dargestellt. Der Anteil des Gesamtproteins in Milch beläuft sich im Schnitt auf 3,7%. Die Differenzierung in Caseine und Molken- bzw. Milchserumproteine beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit und weist auf grundlegende Unterschiede in der Proteinstruktur hin. Die Unterteilung der Caseine ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Primärstruktur der Caseine zeichnet sich durch einen relativ hohen Gehalt an hydrophoben Aminosäuren und deren spezifischem Verteilungsmuster in den verschiedenen Proteinmolekülen aus. Durch eine Häufung von hydrophoben bzw. hydrophilen Aminosäuren in bestimmten Abschnitten innerhalb des Moleküls ist die Molekülstruktur vergleichbar mit der von Detergentien. Dies spiegelt sich auch in den funktionellen Eigenschaften wider. Im Vergleich zu Molkenproteinen, welche ab etwa 65°C denaturieren, zeichnen sich Caseine durch thermische Stabilität aus (NIENHAUS und REIMERDES, 1987).

Ausgangsmaterial für Caseinat kann gewaschener, vorentwässerter Caseinbruch sein, aber auch getrocknetes Säurecasein, das durch Aufschluss mit Hilfe von Carbonaten, Hydrogencarbonaten oder Citraten gewonnen wird. Je nach verwendetem Aufschlussalz erhält man Natrium-, Kalium- oder Calcium-Caseinat oder Mischtypen, die sich in ihrer Emulgierfähigkeit und Verwendung unterscheiden (NIENHAUS und REIMERDES, 1987). Nach BRAULT et al., 1997 ergibt jedoch Calcium-Caseinat Filme mit besseren mechanischen Eigenschaften als Natrium-Caseinat, weshalb im folgenden Versuch Calcium-Caseinat verwendet wird.

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

**Tabelle 1: Polymere, die für die Herstellung von Filmen und Coatings verwendet werden (HAN et al., 2009; MALMIRI et al., 2012; OUTTARA et al., 2002; PAVLAT und ORTS, 2009; PEREZ-GAGO et al., 2005; TANADA-PALMU und GROSSO, 2005; XU et al., 2001)**

<b>Gruppe</b>	<b>Bezeichnung</b>
Pflanzen-Proteine	Sojaprotein
	Gluten
	Maisprotein
tierische Proteine	Caseinat
	Molkenprotein

**Tabelle 2: Protein-Zusammensetzung von Milch (NIENHAUS und REIMERDES, 1987)**

<b>Bestandteil</b>	<b>Anteil [%]</b>
Caseine	76-86
Molkenproteine	18
Fettkügelchenmembranproteine	1
NPN <sup>1</sup> -Substanzen	5

1: nicht-Protein Stickstoff

**Tabelle 3: Zusammensetzung der Casein-Fraktion (NIENHAUS und REIMERDES, 1987)**

<b>Bestandteil</b>	<b>Anteil [%]</b>
$\alpha$ S1-Casein	35
$\alpha$ S2-Casein	10
$\beta$ -Casein	30
$\kappa$ -Casein	12
Minorkomponenten	13

### **2.3.1.2. Polysaccharide**

Im Allgemeinen handelt es sich bei den für Filme und Coatings verwendeten Polysaccharide um dieselben, die auch als Stabilisatoren und Verdickungsmittel eingesetzt werden. Dabei können Polysaccharide sowohl tierischen als auch pflanzlichen Ursprungs herangezogen werden (GUILBERT und GONTARD, 2005). Verwendete Polysaccharide sind in Tabelle 4 dargestellt.

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

Verglichen mit Proteinen ist die Sequenz der Polysaccharide einfach. Jedoch ist die Konformation wesentlich komplizierter und weniger vorhersagbar auf Grund des größeren Molekulargewichtes. Eine signifikante Rolle bei der Filmbildung spielen die Wasserstoffbindungen, wichtig hierbei ist das Vorkommen einer relativ hohen Anzahl von Hydroxylgruppen oder anderer hydrophiler Reste in der Struktur (HAN und GENNADIOS, 2005).

Die Eigenschaft der Filme und Coatings wird deutlich von der elektrostatischen Neutralität beeinflusst. Die meisten Kohlenhydrate sind neutral, wohingegen Gummis in der Regel negativ geladen sind. Einige negativ geladene Gummis wie Alginat und Pektin, aber auch Carboxymethylcellulose zeigen charakteristisch unterschiedliche rheologische Eigenschaften je nachdem ob sie sich im sauren, neutralen oder basischen Milieu befinden (HAN und GENNADIOS, 2005). Stärke ist unter den biologisch abbaubaren Stoffen am weitesten verbreitet, da sie sowohl günstig als auch leicht verfügbar und relativ einfach handhabbar ist (GUILBERT und GONTARD, 2005).

**Tabelle 4: Filmbildende Polymere, die für die Herstellung von Filmen und Coatings verwendet werden (CASARIEGO et al., 2008; CHIUMARELLI und HUBINGER, 2012; DEVLIEGHERE et al., 2004; GARCÍA et al., 1998; HAN et al., 2009; GUILBERT und GONTARD, 2005; KIM et al., 2011; KITTUR et al., 2001; MALMIRI et al., 2012; NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011; PEREZ-GAGO et al., 2005; RIBEIRO et al., 2007; SIRIPATRAWAN und NOIPHA, 2012; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009)**

<b>Gruppe</b>	<b>Bezeichnung</b>
Stärke und Derivate	Stärke aus Mais, Cassava, Kartoffel oder Weizen Amylose Amylopektin Hydroxypropylamylose Dextrin
Cellulose und Derivate	Methylcellulose Hydroxypropyl-Methylcellulose Hydroxypropylcellulose
Weitere Nicht-Stärke-Kohlenhydrate	Pektin Arabinoxylan Pullulan Chitosan
Pflanzengummis	Guarkernmehl Alginat Xanthan Gellan Carrageen

### 2.3.2. Lipide

Lipide zählen zwar nicht zu den Polymeren, werden jedoch als filmbildende Materialien verwendet, weil sie essbar, biologisch abbaubar und kohäsiv sind (HAN und GENNADIOS, 2005). Hauptsächlich werden Lipide in zusammen mit Proteinen oder Polysacchariden zur Herstellung von essbaren Filmen und Coatings verwendet, da sie apolar bzw. hydrophob sind und folglich eine gute Barriere gegenüber Feuchtigkeitsmigration darstellen (GUILBERT und GONTARD, 2000; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Durch Zugabe von Fettsäuren wird die Wasserdampfdurchlässigkeit erniedrigt, was auf eine Erhöhung der Hydrophobizität des Films zurückzuführen ist (BONILLA et al., 2012; JIMÉNEZ et al., 2010). Darüber hinaus können sie auch in der Funktion als Emulgatoren eingesetzt werden (BYUN und WHITESIDE, 2012). Fette und Öle können daneben auch als Weichmacher fungieren und werden häufig zu diesem Zweck angewendet. Zusätzlich können Lipide noch die visuelle Erscheinung der Lebensmittel verbessern, wenn sie als eine Art Politur verwendet werden (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

Lipide, die in Filmen und Coatings Anwendung finden, sind in Tabelle 5 angeführt.

**Tabelle 5: Verwendete Lipide (ATARÉS et al., 2010; AURAS et al., 2009; BONILLA et al., 2012; BYUN und WHITESIDE, 2012; CAGRI et al., 2001; CERQUEIRA et al., 2010; COLLA et al., 2006; GARCÍA et al., 2000; GONTARD et al., 1993; TANADA-PALMU und GROSSO, 2005)**

<b>Gruppe</b>	<b>Bezeichnung</b>
Wachse	Paraffinwachs Bienenwachs Carnauba-Wachs Candellilla-Wachs
Öle	Maiskeimöl Essentielle Öle (Thymianöl, Basilikumöl, Zimtöl, Ingweröl)
Ölsäuren	Stearinsäure Laurinsäure Ölsäure Palmitinsäure
Sonstiges	Stearylalkohol

### **2.3.3. Detergentien**

Die Zugabe eines oberflächenaktiven Agens zur Emulsion reduziert die Oberflächenspannung und verbessert die Adhäsion der Emulsion an die zu benetzende Oberfläche (CASARIEGO et al., 2008; RODRÍGUEZ et al., 2006; ZIANI et al., 2008). Dies wird durch eine Stabilisierung der Nettoladung in Emulsionströpfchen mittels nicht-ionischer Tenside erreicht (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009). Polysorbat, auch unter dem Namen Tween bekannt, ist ein Detergens, das sehr häufig zu essbaren Filme aus genanntem Grund hinzugefügt wird (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009). Neben Tween 80 (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009) und Tween 20 werden auch Lecithin und Span 80 (CHEN et al., 2009) für die Herstellung essbarer Filme und Coatings verwendet.

Wird zu viel Tensid zur Rezeptur hinzugefügt, kommt es zur Phasentrennung und zum Ausschluss des Weichmachers aus dem Film, was zu einer zusätzlichen Adhäsion des Filmes und einer unerwünschten Klebrigkeit führt. Filme, die Tenside enthalten, benötigen die Zugabe von Glycerin für die Filmintegrität, da sie ansonsten zu spröde werden und man erhält keine intakten Filme (RODRÍGUEZ et al., 2006).

Durch den Einsatz von Detergentien kommt es also zum einen zu einer erhöhten Stabilität der Emulsion, zum anderen wird aber auch die Haftung der Emulsion an das zu überziehende Lebensmittel verbessert.

### **2.3.4. Weichmacher**

Weichmacher sind definiert als kleine, nicht flüchtige Komponenten mit geringem Molekulargewicht. Sie werden zu einer filmbildenden Lösung hinzugefügt, um die Flexibilität und die mechanischen Eigenschaften der Filmmatrix zu verbessern (HAN, 2005; PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Im Allgemeinen sind Weichmacher durch zwei Eigenschaften gekennzeichnet: sie sind einerseits eine Hilfe bei der Verarbeitung und Modifizierung der Eigenschaften des Endproduktes. Andererseits reduzieren Weichmacher als Prozesshilfsmittel die Verarbeitungstemperatur, verringern das Festkleben in den Formen und fördern die Benetzbarkeit (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

In den meisten Fällen werden sie benötigt, wenn Filme und Coatings aus Polysacchariden oder Proteinen bestehen (HAN und GENNADIOS, 2005), da diese sehr spröde sind (AURAS et al., 2009; PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Um dieses Problem zu lösen, werden Weichmacher zur Rezeptur hinzugefügt, um die Flexibilität und Elastizität zu verbessern. Die Filmdurchlässigkeit erhöht sich immer mit der Zunahme des Weichmacheranteils. Eine genaue Auswahl des Weichmachers für ein gegebenes Polymer erlaubt eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Filme bei einem minimalen Anstieg an Permeabilität (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

Man unterscheidet interne von externer Plastifizierung. Interne Weichmacher führen zu einer chemischen Modifikation der Proteinkette durch Addition von Substituentengruppen über kovalente Bindungen. Dadurch kommt es zu einer sterischen Hinderung zwischen den Proteinketten, ihr Abstand wird vergrößert, die Kettenmobilität erhöht, wodurch die Filme flexibler werden (BERGO und SORBAL, 2007; BILIADERIS et al., 1999; CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009; GARCÍA et al., 1998; PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Im Gegensatz dazu lösen und ölen externe Weichmacher Proteinketten, indem sie die Glassübergangstemperatur herabsetzen und dadurch das freie Volumen erhöhen (PAVLAT et al., 2009). Je mehr Weichmacher letztendlich in der Rezeptur vorhanden ist, desto mehr verändern sich die Filme und Coatings von spröde zu dehnbar (BILIADERIS et al., 1999) und es kommt zu einer Reduktion der Glasübergangstemperatur der Filme (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

Eine weitere mögliche Vorgehensweise, um die Filmflexibilität zu erhöhen, ist die Reduktion des Molekulargewichtes. Folglich nehmen die Endgruppen der Polymerketten zu, es kommt zu einer Verringerung der intermolekularen Kräfte entlang der Polymerketten und zu einer Zunahme des polymeren freien Volumens (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

Jedoch können Weichmacher nicht unbegrenzt hinzugefügt werden, denn neben schlechter Barriereeigenschaften (PAVLAT et al., 2009, RODRÍGUEZ et al., 2006) weisen Filme und Coatings weitere negative Eigenschaften auf. Die Zugabe von zu viel Plastifikatoren führt zur Auslaugung (AURAS et al., 2009) und es kommt zu einer Erhöhung in der Permeabilität des Filmes (PAVLAT et al., 2009, SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Daneben beeinflusst die Erhöhung im Weichmacher-Gehalt die Feuchtigkeit der Filme nach dem Konditionieren (VANIN et al., 2005), weshalb sie eine zu

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

lange, nicht praktikable Trocknungszeit aufweisen. Zudem kann es zur Migration des Weichmachers an die Oberfläche kommen (GARCIA et al., 1998). Beim Einsatz von Weichmachern ist zudem zu beachten, dass sie je nach Art der Verbindung unterschiedliche Effekte auf die Filmeigenschaften ausüben (JIA et al., 2009), aber auch verschiedene Wärmeübergangstemperaturen aufweisen. Letzteres ist ebenfalls ein wichtiges Problem bei Plastifikatoren, vor allem bei kontinuierlichen Filmen, die durch Extrusion hergestellt werden (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

In essbaren Filmen und Coatings verwendete Weichmacher sind in Tabelle 6 angeführt, zudem kann Wasser selbst eine plastifizierende Wirkung haben (B3 Kapitel 15), da es im Allgemeinen zusätzliches Wasser anzieht (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005; TALENS und KROCHTA, 2005). Der resultierende Wassergehalt der Lebensmittelüberzüge ist abhängig vom Polymer und dem ausgewählten externen Weichmacher (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Ferner beeinflussen Eigenschaften des Proteins wie Kristallinität und Hydrophobizität/Hydrophilizität die Interaktion zwischen Weichmacher und Polymer (PAVLAT et al., 2009). Auf Grund der Tatsache, dass das Molekulargewicht des Plastifikators ebenfalls Auswirkungen auf seine Eigenschaften hat, kann man dadurch Einfluss auf den hergestellten Film nehmen. Zusätzlich zur Art des Weichmachers beherrscht auch der Typ des Polymers die Filmeigenschaften. Bei der Auswahl des Weichmachers müssen dessen Nachteile bei Kompatibilität mit dem Polymer, Effizienz, Beständigkeit und Wirtschaftlichkeit in Betracht gezogen werden. Darüber hinaus sollten Weichmacher schwer flüchtig, nicht toxisch und geschmacksneutral sein. Da Protein-Filme wie polysaccharid-basierte Filme und Coatings in der Regel auf Wasserbasis sind, sollten Weichmacher eine ähnliche Struktur wie das Polymer aufweisen, um effektiv zu sein. Hydrophile Weichmacher, also solche die Hydroxyl-Gruppen enthalten, sind deshalb am besten geeignet. Da für Polysaccharid-Filme am häufigsten Glycerin, Sorbitol, Xylitol, Mannitol, Polyethylenglykol und Ethylenglykol als Weichmacher verwendet werden, sollten sie auch für Filme und Coatings auf Proteinbasis geeignet sein (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

**Tabelle 6: Weichmacher in essbaren Coatings und Filmen (AURAS et al., 2009; CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009; JIA et al., 2009; PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005)**

<b>Gruppe</b>	<b>Weichmacher</b>
Polyole	Glycerin, Sorbitol, Mannitol, Xylitol, Glycerylderivate, Glykol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole
Lipide und Derivate	Phospholipide, Fettsäuren und Tenside, Fettsäuren und Derivate, Lecithin, Öle und Wachse
Monosaccharide	Glucose
Disaccharide	Saccharose, Fruktose-Glucose
Oligosaccharide	Honig
Sonstiges	Urea

### 2.3.5. Antimikrobielle Zusatzstoffe

Aktive Verbindungen wie antimikrobielle Inhaltstoffe, Antioxidantien oder Nährstoffe können Coatings und Filmen hinzugefügt werden, um deren Haltbarkeit zu verlängern, ihre Farbe zu erhalten und den Nährwert der Lebensmittel zu verbessern. Ein zusammengesetzter Film, der antimikrobielle Substanzen oder Antioxidantien enthält, kann Verderberscheinungen vorbeugen und die Haltbarkeit verlängern indem sie das Bakterienwachstum kontrollieren (LACROIX und COOKSEY, 2005).

Essbare Filme, die antimikrobielle Inhaltsstoffe haben sind von besonderem Interesse sowohl für Lebensmittelproduzenten als auch für Lebensmittelwissenschaftler, da sie aus natürlichen Materialien gebildet werden. Essbare Filme mit Konservierungsmittel helfen nicht nur, die Lebensmittelsicherheit und die Stabilität zu verbessern (VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009), sondern beseitigen ebenfalls die Migration von Verpackungskomponente des Verpackungsmaterials aus Plastik (OZDEMIR und FLOROS, 2008). Zu essbaren Filmen und Coatings werden neben Antimykotika wie Natamycin (FAJARDO et al., 2010), aber auch organische Salze hinzugefügt werden. Unter den organischen Salzen sind es Kalium-Sorbat und Natrium-Benzoat, die das Wachstum von Schimmel, einschließlich *Penicillium* kontrollieren und inhibieren können (VALENCIA-CHAMORRO et al., 2008; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009). Kalium-Sorbat ist die löslichste Form von Sorbat und wird in Lebensmitteln vor allem als

## BESTANDTEILE ESSBARER FILME

antimikrobieller Zusatzstoff verwendet (JIMÉNEZ et al., 2010), da durch seine pilzhemmende Wirkung eine Verlängerung der Haltbarkeit erzielt wird (VALENCIA-CHAMORRO et al., 2008 nach JARRET et al., 2005). Darüber hinaus hat es aber auch Auswirkungen auf die Eigenschaften der Filme (JIMÉNEZ et al., 2010). Strukturell ist Kalium-Sorbat eine geradlinige Kette mit einem Benzol-Ring, wodurch bei der Einlagerung in die polymere Matrix ein größerer Abstand zwischen den Ketten entsteht und deren Mobilität erhöht wird (VALENCIA-CHAMORRO et al., 2008).

## **2.4. Eigenschaften essbarer Filme und Coatings**

Viele Funktionen essbarer Filme sind denen synthetischer Verpackungen ähnlich. Sie müssen jedoch je nach Art der Anwendung und den Eigenschaften des Lebensmittels, das sie umgeben, ausgewählt werden. Von entscheidender Bedeutung sind die Verderbsursachen des jeweiligen Nahrungsmittels (GUILBERT und GONTARD, 2005).

Die Eigenschaften essbarer und biologisch abbaubarer Filme hängen von der Art des verwendeten filmbildenden Materials aber vor allem von dessen strukturellen Kohäsionseigenschaften ab. Die Kohäsion steht wiederum in Zusammenhang mit der Struktur des Polymers, seiner molekularen Länge, Geometrie, seinem Molekulargewicht sowie von der Art und Position der lateralen Gruppen (GUILBERT und GONTARD, 2005). Die Hauptmerkmale von essbaren Filmen und Coatings sind ihre Barriereigenschaften und mechanische Eigenschaften (PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Aber auch andere Faktoren wie Erscheinung (PAVLAT et al., 2009), organoleptische Eigenschaften, Lipid- oder Wasserlöslichkeit und die Tatsache, dass sie nicht toxisch sind, ist wichtig für essbare Filme und Coatings. Alle Aspekte sind abhängig von der Art des verwendeten Materials, dem Bildungsprozess und der Verwendung von Zusatzstoffen wie Weichmacher, vernetzende Reagenzien, antimikrobielle Zusatzstoffe und Texturhilfsmittel (GUILBERT und GONTARD, 2005).

Allgemein werden Lipide herangezogen, um die Wassertransmission zu verringern, Polysaccharide kontrollieren die Transmission von O<sub>2</sub> und anderen Gasen, während Proteine gute mechanische Stabilität einbringen. Gerade deshalb werden essbare Filme und Coatings aus verschiedenen Materialien hergestellt, um optimale Eigenschaften für die jeweilige Anwendung zu erhalten (PAVLAT et al., 2009).

### **2.4.1. Fließverhalten**

Da Filme und Coatings aus filmbildenden Emulsionen hergestellt werden, ist auch das Fließverhalten von Interesse. Wirkt eine Schubspannung auf ein Fluid ein, führt dies zu einer Scherung um einen bestimmten Winkel, den Scherwinkel  $\gamma$ . Das Fließverhalten der hergestellten Emulsionen kann durch den Zusammenhang von Schubspannung und Scherrate beschrieben und untereinander verglichen werden (Abbildung 1).

Je mehr Polymer vorhanden ist, desto viskoser wird die filmbildende Lösung (AL-HASSAN und NORZIAH, 2012), wobei der wohl größte und bedeutendste Einflussfaktor

auf das viskose Verhalten die Zugabe von Öl ist. Mit der Zunahme an Öl werden die Emulsionen viskoser (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005), da die Konzentration der dispersen Phase steigt. Außerdem verursacht die Adsorption des Polymers auf der Tropfenoberfläche eine Abnahme der effektiven Verdickungskonzentration in der wässrigen Phase. Die Art der Homogenisierung kann Einfluss auf das Fließverhalten nehmen, je nachdem, ob eine Vermischung im Ultra-Turrax oder durch Mikroverflüssigung stattgefunden hat (BONILLA et al., 2012).

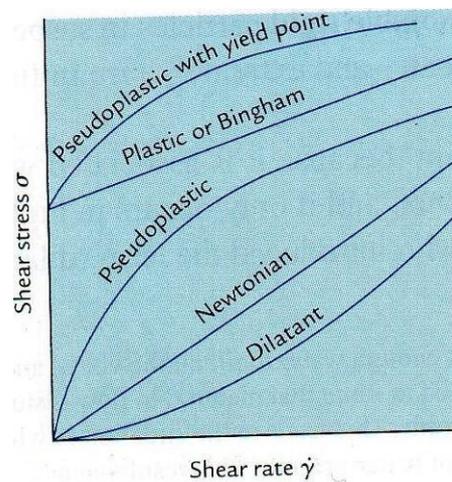


Abbildung 1: Unterschiedliches Fließverhalten (BOURNE, 2002)

### 2.4.2. Barriereigenschaften

Prinzipiell sind Barriereigenschaften wichtig, um das Lebensmittel von der Umgebung abzutrennen, da dadurch der Verderb des Lebensmittels beeinflusst und beschleunigt wird. Die Barriereigenschaften polymerer Filme stehen in der Regel im Zusammenhang mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften/Beschaffenheit des Polymers. Kein polymerer Film, essbare Filme eingeschlossen, ist eine perfekte Barriere, jedoch kann durch ihn die Permeabilität von Wasser, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aroma und Öl limitiert werden (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Die Permeabilität von Feuchtigkeit ist dabei einer der wichtigsten Faktoren, mit der man Coatings und Filme charakterisieren kann. Dadurch wird zudem – hauptsächlich wegen der bedeutenden Rolle von Wasser in der Verderbsreaktion – ihre Qualität bestimmt (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009). Deshalb wird im Folgenden vor allem auf die Wasserdampfdurchlässigkeit essbarer Lebensmittelüberzüge eingegangen. Daneben können die Barriereigenschaften von O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aromen und Öl von Bedeutung sein (PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und

KROCHTA, 2005), da sie für die Stabilität verschiedener Lebensmittel unabdingbar sind (PAVLAT et al., 2009).

Die Feuchtigkeitsbarriere-Leistung ist stark mit der polymeren Matrix selbst verbunden, da Wassermoleküle vorzugsweise durch das kontinuierliche hydrophile Netzwerk dringen (KARBOWIAK et al., 2007). Proteine und Polysaccharide sind gute Filmbildner und haben gute Barriereigenschaften gegenüber O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Aromen und Lipiden (DIAB et al., 2001; JIA et al., 2009; PAVLAT et al., 2009; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005; TALENS und KROCHTA, 2005). Für die Verbesserung der Barriereigenschaften wird die zunehmende Kohäsion zwischen Proteinpolypeptidketten verantwortlich gemacht (LACROIX und COOKSEY, 2005). Allerdings stellen sowohl Proteine als auch Polysaccharide aufgrund ihres vorwiegend hydrophilen Charakters eine schlechte Feuchtigkeitsbarriere dar (DIAB et al., 2001; JIA et al., 2009; PEREZ-GAGO et al., 2005; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005; TALENS und KROCHTA, 2005).

Filme aus Lipiden haben sehr gute Eigenschaften bezüglich Wasserdampfdurchlässigkeit (DIAB et al., 2001). Die Zugabe von Lipiden zu Polysaccharid- und Proteinfilmen führt dazu, dass sie weniger permeabel gegenüber Feuchtigkeit sind (GUILBERT und GONTARD, 2005). Deshalb werden viele Lipide zur Rezeptur von essbaren Filmen und Coatings hinzugefügt, um die Wasserdampfdurchlässigkeit von hydrophilen Polymeren zu verringern (BONILLA et al., 2012; COLLA et al., 2006; GARCÍA et al., 2000; GUILBERT und GONTARD, 2005; JIMÉNEZ et al., 2010; LACROIX und COOKSEY, 2005; NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011; ROJAS-GRAÜ et al., 2007; VARGAS et al., 2011). Dabei wird festgestellt, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit kleinere Werte annimmt je größer die Kettenlänge der Lipide ist, da die Hydrophobizität in Proteinfilmen den Wasserdampftransfer kontrolliert (JIMÉNEZ et al., 2010 nach TANAKA et al., 2001). Fettsäuren mit hohem Schmelzpunkt, Monoglyceride, hydrierte Fette und Wachse sind brauchbare essbare Feuchtigkeitsbarrieren (GUILBERT und GONTARD, 2005;), aber auch die Zugabe von Pflanzenöl kann als Feuchtigkeitsbarriere fungieren (LACROIX und COOKSEY, 2005), wobei die Art des Öls keine signifikante Auswirkung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit hat (BONILLA et al., 2012). Jedoch haben Lipide neben ihrem Einfluss auf die Wasserdampfdurchlässigkeit Auswirkungen auf die Transparenz

und mechanischen Eigenschaften der essbaren Filme und Coatings (RHIM und SHELHAMMER, 2005).

Die Rolle von Weichmachern auf die Wasserdampfdurchlässigkeit ist unterschiedlich. In der Regel lagern sie sich zwischen benachbarte Polymerketten ein, wodurch die intermolekulare Anziehung reduziert und die molekulare Beweglichkeit erhöht wird. Folglich ist die Migration von Wasserdampfmolekülen vereinfacht (RODRÍGUEZ et al., 2006) und die Wasserdampfdurchlässigkeit höher (GONTARD et al., 1993; TALENS und KROCHTA, 2005; ZIANI et al., 2008). Dieses Verhalten ist ebenfalls bei hydrophilen Weichmachern wie Glycerin zu beobachten (AL-HASSAN und NORZIAH, 2012; AURAS et al., 2009; ZIANI et al., 2008). Eine weitere Erklärung der Zunahme der Wasserpermeabilität ist die Abnahme der Glasübergangstemperatur des Polymers mit steigendem Gehalt an Weichmacher. Dadurch steigt die Wasseraufnahme der Filme und Coatings, was eine höhere Nettodurchlässigkeit erlaubt (AURAS et al., 2009). Allerdings wurde aber auch eine Abnahme der Wasserdampfdurchlässigkeit bei zunehmendem Gehalt an Weichmacher beobachtet (AL-HASSAN und NORZIAH, 2012; GARCÍA et al., 1998; JIA et al., 2009; MALI et al., 2004), was beispielsweise auf Sorbitol zutrifft (CERQUEIRA et al., 2009).

Tenside sind hydrophobe Verbindungen, weshalb wie bei der Zugabe von Lipiden eine Reduktion der Wasserdampfdurchlässigkeit erwartet wird (RODRIGUEZ et al., 2006), was durch (MATSUMURA et al., 1999) gezeigt wird. Jedoch sind auch gegenteilige Ergebnisse bekannt: mit Zunahme des Tensid-Anteils in der Rezeptur steigt die Permeabilität von Feuchtigkeit ebenfalls (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009; RODRÍGUEZ et al., 2006). Letztendlich hängt der Einfluss von Tensiden auf die Wasserdampfdurchlässigkeit stark von Art und Konzentration des Tensids sowie von den Eigenschaften der filmbildenden Materialien ab (CHEN et al., 2009). Durch Zugabe eines Tensids kann die Wasseraktivität an der Oberfläche des Coatings geändert werden, ohne Einfluss auf den Wassergehalt im Inneren Einfluss zu nehmen (PAVLAT et al., 2009).

Zusätzlich kann es zu einer Interaktion zwischen Weichmachern und Tensiden bezüglich des Einflusses auf die Wasserdampfdurchlässigkeit kommen. Die Auswirkung von Weichmachern auf die Permeabilität von Feuchtigkeit wird durch die Zugabe von

Detergentien verstärkt. Die Anwesenheit von Tensiden fördert die Plastizität, weshalb eine größere molekulare Mobilität entsteht, folglich ist die Wasserdampfdurchlässigkeit höher (RODRÍGUEZ et al., 2006; ZIANI et al., 2008). Dieser Synergie-Effekt ist unabhängig von Art und Konzentration des Tensids zu beobachten (RODRÍGUEZ et al., 2006).

Kalium-Sorbat übt zusätzlich zu seinen antimikrobiellen Eigenschaften einen plastifizierenden Effekt auf Filme und Coatings aus, weshalb dessen Zunahme zu einer Erhöhung der Gas- und Wasserdurchlässigkeit führt (FAMÁ et al., 2005; JIMÉNEZ et al., 2010; OZDEMIR und FLOROS, 2008; PRANOTO et al., 2005; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2008). Erklärbar ist dieses Verhalten durch die strukturellen Veränderungen der polymeren Matrix, die von Statten gehen, wenn Kalium-Sorbat zur filmbildenden Emulsion von Filmen und Coatings hinzugefügt wird (SHEN et al., 2010).

In Tabelle 7 sind die Faktoren der jeweiligen Inhaltsstoffe eines essbaren Lebensmittelüberzuges auf die Wasserdampfdurchlässigkeit dargestellt.

**Tabelle 7: Faktoren, die die Wasserdampfdurchlässigkeit beeinflussen**

<b>Faktor</b>	<b>Art des Einflusses</b>
Proteine	+
Polysaccharide	+
Lipide	-
Weichmacher	eher +
Tenside	unterschiedlich
Kalium-Sorbat	+

### **2.4.3. Mechanische Eigenschaften**

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften ist wichtig, um das Verhalten von Filmen und Coatings vorherzusagen, wenn sie auf einem Lebensmittel angewendet werden (JIMÉNEZ et al., 2010). Gerade die Lebensdauer der Filme und Coatings und ihre Fähigkeiten, das Lebensmittel vor mechanischen Einflüssen zu schützen sind dabei von Bedeutung und hängen von ihren mechanischen Eigenschaften ab (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Vor allem Zug- und Dehnungseigenschaften, wie Reißfestigkeit oder Elastizitätsmodul, sind wichtige Kriterien essbarer Filme und Coatings (TALENS und

KROCHTA, 2005). Bei der Reißfestigkeit handelt es sich um die Fähigkeit von Materialien, dem Reißen unter Zugbelastung zu widerstehen (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009), was letztendlich eine Form der Dehnbarkeit ist. Das Elastizitätsmodul hingegen ist ein errechneter Wert aus Spannung und Dehnung (Gleichung 1). Um die verschiedenen Materialeigenschaften darzustellen, werden Spannungs-Dehnungs-Diagramme erstellt (Abbildung 2). Dabei zeichnen sich die unterschiedlichen Typen durch verschiedene Eigenschaften in Elastizitätsmodul und Reißfestigkeit aus (Tabelle 8).

Eine Abnahme in der Elastizität und Erhöhung der Dehnbarkeit kann dazu führen, dass die Filme und Coatings nicht reißen oder vom Lebensmittel während der Weiterverarbeitung oder Lagerung abplatzen (FAMÁ et al., 2005).

Filme aus Polysacchariden oder Proteinen haben angemessene mechanische Eigenschaften (DIAB et al., 2001), wobei Proteinfilme eine bessere Funktionalität aufweisen als Polysaccharidfilme (JIA et al., 2009). Der Hauptvorteil von Proteinen ist ihre strukturelle Stabilität, die es ihnen ermöglicht, eine gewünschte Form beizubehalten (PAVLAT et al., 2009). Prinzipiell sind die erhaltenen Filme und Coatings geschmeidiger, je geringer die Polymerkonzentration in der Rezeptur ist (AL-HASSAN und NORZIAH, 2012). Im Umkehrschluss sind Lebensmittelüberzüge stärker, je mehr Protein oder Polysaccharid in ihnen enthalten ist.

Bei lipidbasierten Filmen und Coatings ist festzustellen, dass diese weniger flexibel, wenig resistent gegenüber angewendetem mechanischen Stress und wenig stabil gegenüber Oxidation sind (DIAB et al., 2001). Lipide führen zu einer Verringerung des Elastizitätsmoduls und der Reißfestigkeit (AURAS et al., 2009; BYUN und WHITESIDE, 2012; BONILLA et al., 2012; JIMÉNEZ et al., 2010; NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009; VARGAS et al., 2011). Tritt bei der Dehnung eine signifikante Änderung auf, dann handelt es sich um eine Abnahme bei zunehmendem Lipid-Anteil (BYUN und WHITESIDE, 2012; NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011; ROJAS-GRAÜ et al., 2007; VARGAS et al., 2011). Diese Änderungen der mechanischen Eigenschaften bedeuten, dass die Filme insgesamt weicher, aber weniger dehnbar werden (NAVARRO-TARAZAGA et al., 2011).

Da Weichmacher verwendet werden, um die Flexibilität von Filmen und Coatings zu erhöhen (BRAULT et al., 1997; CHIUMARELLI und HUBINGER, 2012; GONTARD et al., 1993; MALI et al., 2004), haben gerade sie einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Letztendlich werden Filme und Coatings durch Weichmacher weniger resistent gegenüber mechanischen Einflüssen, dafür aber elastischer (ZIANI et al., 2008). Jedoch können Weichmacher nur begrenzt zur Rezeptur hinzugefügt werden was am Beispiel von Glycerin ersichtlich ist (RODRÍGUEZ et al., 2006). Dies zeigt sich dadurch, dass die Filme und Coatings sehr weich und klebrig sind und nach dem Entfernen aus der Petrischale bei normalen Raumbedingungen schrumpfen. Dies ist dadurch zu erklären, dass diese Lebensmittelüberzüge hygroskopischer als die Vergleichsobjekte sind (AL-HASSAN und NORZIAH, 2012). Da durch Weichmacher mit einem größeren Grad an Hygroskopizität eine höhere Feuchtigkeitssorption verursacht wird, was in einer erhöhten Plastifizierung resultiert. Dieser Sachverhalt ist vor allem bei hydrophilen Filmen und Coatings zu berücksichtigen, da gerade sie sensibel gegenüber Feuchtigkeitsaustausch sind (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Mit der Zunahme an Weichmachergehalt in der Rezeptur nehmen die Reißfestigkeit (AL-HASSAN und NORZIAH, 2012; AURAS et al., 2009; BILIADERIS et al., 1999; BRAULT et al., 1997; CHIUMARELLI und HUBINGER, 2012; MALI et al., 2004; RODRIGUEZ et al., 2006; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005; VANIN et al., 2005; ZIANI et al., 2008) und Elastizitätsmodul ab (BILIADERIS et al., 1999; SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005). Dieses Verhalten wird auch bei der punktuellen Penetration ersichtlich. Bis zum Durchreißen des Filmes muss bei mehr Weichmacher-Anteil in der Rezeptur weniger Kraft eingesetzt werden (SOBRAL et al., 2001). Dies bedeutet, dass elastischere, aber auch schwächere Filme und Coatings erhalten werden, je mehr Weichmacher hinzugefügt wird.

Da im nachfolgenden Beispiel der Gehalt an Weichmacher nicht verändert wird, kann später keine Aussage über dessen Einflüsse auf die Eigenschaften bezüglich Dehnbarkeit und Elastizität getroffen werden.

Durch die Zugabe von Detergentien zu den filmbildenden Emulsionen essbarer Filme und Coatings wird die Dehnbarkeit ebenfalls beeinflusst. Es kommt zu einer Abnahme der Reißfestigkeit, je mehr Tensid hinzugefügt wird (CARNEIRO-DA-CUNHA et al., 2009; CHEN et al., 2009; ZIANI et al., 2008). Zudem ist wie bei der Wasserdampfdurchlässigkeit auch bei den mechanischen Eigenschaften ein Synergie-

Effekt zwischen Weichmacher und Tensid zu beobachten. Filme, die beides enthalten, verhalten sich mechanisch wie Filme, die einen höheren Gehalt an Weichmacher haben, die Reißfestigkeit wird folglich geringer (RODRÍGUEZ et al., 2006).

Da durch die Zugabe von Kalium-Sorbat eine höhere Mobilität der Polymerketten erzielt wird, werden Elastizitätsmodul und Reißfestigkeit geringer (FAMÁ et al., 2005; PRANOTO et al., 2005; SHEN et al., 2010; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2008), was in einer höheren Flexibilität der Filme und Coatings resultiert. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass ein gegenteiliges Verhalten bei der Kombination von Weichmacher und Kalium-Sorbat beobachtet wurde: das Elastizitätsmodul wird größer. Erklärbar ist diese Reaktion durch die Tatsache, dass durch die Zugabe von Kalium-Sorbat die Polymerstruktur zusätzlich geschwächt wird, wodurch die Zugabe mengenmäßig limitiert ist (JIMÉNEZ et al., 2010).

In Tabelle 9 sind die Auswirkungen der verschiedenen Rezepturbestandteile auf die Dehnungseigenschaften angegeben.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Gleichung 1})$$

E: Elastizitätsmodul [Pa]

$\sigma$ : Spannung [Pa]

$\varepsilon$ : Dehnung (B8)

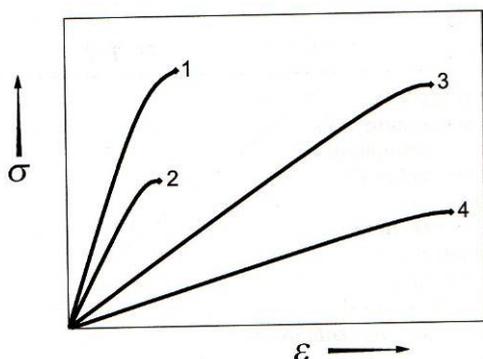


Abbildung 2: Spannungs-Dehnungskurven fester Materialien. Typen: 1 fest stark, 2 fest schwach, 3 elastisch stark, 4 elastisch schwach (FIGURA, 2004)

**Tabelle 8: Charakterisierung fester Materialien (FIGURA, 2004)**

<b>Typ</b>	<b>Elastizitätsmodul</b>	<b>Reißfestigkeit</b>
1 fest stark	groß	hoch
2 fest schwach	groß	niedrig
3 elastisch stark	klein	hoch
4 elastisch schwach	klein	niedrig

**Tabelle 9: Faktoren, die die mechanischen Eigenschaften beeinflussen**

<b>Faktor</b>	<b>Reißfestigkeit</b>	<b>Elastizitätsmodul</b>
Proteine	+	keine Angaben
Polysaccharide	+	keine Angaben
Lipide	-	keine Angaben
Weichmacher	-	-
Tenside	-	keine Angaben
Kalium-Sorbat	-	-

#### **2.4.4. Weitere Eigenschaften**

Neben den schon beschriebenen Eigenschaften für Emulsionen, Filme und Coatings werden noch weitere Untersuchungen durchgeführt. Dazu zählen Oberflächenspannung und Dichte der Emulsionen und Dicke der erhaltenen Filme, die im Folgenden ebenfalls untersucht werden. Darüberhinaus sind bei Emulsionen Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilung und Zetapotential von Interesse, diese wurden jedoch im praktischen Teil nicht weiter betrachtet.

Bei der Oberflächenspannung handelt es sich um die Kraft, die durch die Kohäsion der Moleküle zwischen zwei Phasen entsteht (ANONYM, 2006-2007). Sowohl durch Polymere als auch durch Weichmacher wird die Oberflächenspannung von Wasser nicht signifikant verändert, da es sich hierbei um keine oberflächenaktive Substanzen handelt (RODRÍGUEZ et al., 2006; ZIANI et al., 2008). Schlüsselsubstanzen sind Tenside, die Veränderungen in der Oberflächenspannung abhängig von ihrem Typ und ihrer

## EIGENSCHAFTEN ESSBARER FILME UND COATINGS

Konzentration verursachen. Durch die Zugabe von Detergentien wird die Oberflächenspannung reduziert (RODRÍGUEZ et al., 2006), wodurch die Benetzung des zu verpackenden Lebensmittels vereinfacht wird.

Die Filmdicke wird vor allem deshalb untersucht, weil sie für die Berechnung der Wasserdampfdurchlässigkeit benötigt wird.

Bei der Partikelgrößenverteilung handelt es sich um eine der wichtigsten Eigenschaften von Emulsionen (RODRÍGUEZ et al., 2002 nach ORR, 1985). Viele Eigenschaften, wie Haltbarkeit, Erscheinung, Textur und Geschmack (McCLEMENTS, 2005 nach DICKINSON und STAINSBY, 1982), aber auch mechanische und Barriereigenschaften (FABRA et al., 2009) sind davon abhängig.

Mit Hilfe des Zeta-Potentials wird die Ladung der Partikel angegeben. Eine Reduktion dieses Potentials hat auch eine Herabsetzung der Stabilität der Emulsion zur Folge (FREITAS, 1998).

## **2.5. Herstellung essbarer Filme**

Die Erzeugung von Coatings kann auf zwei verschiedene Wege geschehen:

- Eintauchen des Produktes in oder Bestreichen bzw. Besprühen der Produkte mit der Lösung, die die Filmzutaten beinhaltet
- Herstellen eines alleinstehenden Filmes aus der Lösung um das Lebensmittel anschließend zu überziehen

Der einfachste Weg, einen Film zu erhalten, ist ihn direkt aus der filmbildenden Lösung herzustellen (PAVLAT et al., 2009). Der Filmbildungsmechanismus von Biopolymeren schließt intermolekulare Kräfte wie kovalente Bindungen (z.B. Disulfidbrücken und Cross-linking) und/oder elektrostatische, hydrophobe oder ionische Interaktionen ein (HAN und GENNADIOS, 2005). Obwohl es verschiedene Methoden zur Herstellung von Filmen und Coatings gibt, ist das Gussverfahren aus einer filmbildenden Lösung immer noch vorherrschend. Sollte ein freistehender Film gewünscht sein, kann er aus der Lösung durch Verdunsten hergestellt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass alleinstehende Filme von denjenigen, die direkt auf der Lebensmitteloberfläche angewendet werden, abweichen können (PAVLAT et al., 2009). Die wichtigste Voraussetzung für die Herstellung filmbildender Lösungen ist das Emulgieren der Ölphase in der wässrigen Phase, bevor die Filme gegossen werden (BONILLA et al., 2012). Durch Variation von Rate und Temperatur der Evaporation kann es zu Filmen mit unterschiedlichen Eigenschaften kommen (PAVLAT et al., 2009).

Die Filmbildung essbarer Filme und Coatings ist von zwei Arten an Interaktionen abhängig: der Kohäsion, bei der es sich um anziehende Kräfte zwischen den Polymermolekülen der Filme handelt, und der Adhäsion, der Anziehungskräfte zwischen Film und Substrat. Polymere Eigenschaften wie Molekulargewicht, Polarität und Kettenstruktur beeinflussen sowohl Kohäsion als auch Adhäsion, wobei kohäsive Kräfte in polymeren Filmen zu unerwünschter Brüchigkeit führen. Um dieses Problem zu umgehen, werden Weichmacher zur Rezeptur hinzugefügt, damit die intermolekularen Kräfte, die durch Ketten-Ketten Interaktion entstehen, minimiert werden können (SOTHORNVIT und KROCHTA, 2005).

## **2.6. Eigenschaften von Käse**

Käse ist definiert als ein Erzeugnis aus dickgelegter Käsereimilch, das sowohl frisch als auch in verschiedenen Reifestadien erhältlich ist. Zusätzlich zählen Produkte zu Käse, die hauptsächlich aus Molke durch Säure-Hitzefällung oder durch Entzug von Wasser hergestellt werden. Unter Käsereimilch ist die Milch zu verstehen, die zur Herstellung von Käse bestimmt ist, sie beinhaltet auch Buttermilcherzeugnisse, Sahnerzeugnisse, Süßmolke, Sauermolke und Molkenrahm (ANONYM, 2010). Bei Käse handelt es sich letztendlich um ein komplexes Lebensmittel das hauptsächlich aus Casein, Fett und Wasser besteht (CERQUEIRA et al., 2009; KAMPF und NUSSINOVITCH, 2000). Der Fettgehalt wird beeinflusst vom prozentuellen Fettgehalt in der Milch, aus der er hergestellt wird. Diese kann den ursprünglichen Fettgehalt haben, entrahmt sein oder mit Rahm angereichert sein (KAMPF und NUSSINOVITCH, 2000).

Weltweit gibt es etwa 2000 verschiedene Käsesorten, die durch unterschiedliche Verfahrensweisen hergestellt werden. Prinzipiell erfolgt die Herstellung jedoch nach einem ähnlich Schema: Konditionierung, Einlabung der Milch und Dicklegung, Schneiden, Brennen, Formen und Pressen, Salzen und Reifungsprozess. Gerade das Salzen spielt hierbei eine wichtige Rolle bei der Haltbarkeit, denn dadurch wird der  $a_w$ -Wert der Oberfläche herabgesetzt um das Produkt vor dem Verderb zu schützen. Die Reifung selbst findet je nach Käsesorte bei Temperaturen zwischen 10-20°C und relativ hoher Luftfeuchtigkeit statt (RIMBACH et al., 2010).

Eine bekannte Methode zur Regulierung von Feuchtigkeit und zum Schutz vor Kontamination ist die Anwendung synthetischer Filme zum Coaten. Dazu werden Materialien wie Cellophan, Cellophan-Polyethylen, Saran<sup>®</sup>, Parakote<sup>®</sup>, Pliofilm<sup>®</sup>, Cryovak<sup>®</sup> und Aluminium-Folie verwendet. Informationen über essbare Filme und Coatings bei Käse sind allerdings kaum vorhanden (KAMPF und NUSSINOVITCH, 2000). Um ein adäquates Coating für Käse auszuwählen, sollten mehrere Kriterien in Betracht gezogen werden. Hierbei eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit die wichtigste Eigenschaft ist, gefolgt von niedriger Permeabilität für O<sub>2</sub>, Eindämmen des Wachstums von Verderbserregern, aber auch die hohe Durchlässigkeit für CO<sub>2</sub> (CERQUEIRA et al., 2009). Da Käse mit einem Wassergehalt von 56% für Hartkäse und 69% bei halbfesten Schnittkäse variiert (Käseverordnung), ist dies auch bei der Auswahl eines geeigneten Coatings zu berücksichtigen. Die filmbildende Lösung wird direkt auf den Käse

## EIGENSCHAFTEN VON KÄSE

aufgebracht und als Ergebnis des Trocknungsprozesses entsteht ein getrockneter, transparenter Film, der auf der Käseoberfläche klebt. Durch solche Überzüge tritt weniger Verdunstung beim Käse auf und er behält seine gewünschte Textur (KAMPF und NUSSINOVITCH, 2000).

Im Allgemeinen haben Käse, deren Coating auf Hydrokolloiden basiert, verbesserte sensorische und Textureigenschaften verglichen mit nicht-gecoatetem Käse. Das Coating beeinflusst den Geschmack nicht, wobei die Technologie einfach und relativ günstig ist. Es scheint, dass sogar einfache Coatings, die auf einem Gummi basieren, Vorteile mit sich bringen und von wirtschaftlicher Bedeutung für die Milchindustrie sind, nämlich in Form von Gewichtserhaltung beim Käse, Erscheinung, Geschmack, essbare Verpackung und Prävention von Kontamination (KAMPF und NUSSINOVITCH, 2000).

### **3. Aufgabenstellung**

Gegenstand dieser Arbeit ist zunächst die Herstellung eines Coatings für Käse auf Calcium-Caseinat-Basis. Anschließend werden einige Rezepturbestandteile in ihrer Konzentration geändert und die Auswirkungen auf Wasserdampfdurchlässigkeit und physikalische Eigenschaften ermittelt.

Zusätzlich werden die Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit mit einem bereits im Handel erhältlichen Coatings für Käse verglichen.

## 4. Material und Methoden

### 4.1. Rohstoffe

Alle Rohstoffe, die zur Herstellung der Coatings verwendet werden sowie das gekaufte Produkt, sind in Tabelle 10 angeführt.

**Tabelle 10: Verwendete Rohstoffe**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Chargennummer</b>	<b>LOT</b>	<b>Kauf-/ Produktionsdatum</b>
Polysorbat 80	Alfa Aesar	L13315	10165417	-
Calcium- Caseinat	Plasvita Rovita GmbH	Mai 12	-	Mai '12
Glycerin	Fasan Apotheke	-	-	17.04.2012
Stearinsäure ≥98%	Carl Roth	471175115	-	-
Maiskeimöl	Osana	-	L110500916	-
Käsecoating transparent	Farmland GmbH	-	-	15.10.2012

## 4.2. Materialien und Geräte

Die Geräte, die zur Herstellung und anschließenden Untersuchung der Coatings verwendet werden, sind in Tabelle 11 angeführt.

**Tabelle 11: Geräte**

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

## 4.3. Analytische Methoden

### 4.3.1. Oberflächenspannung der Emulsionen

Beim verwendeten Tensiometer ist an einem Kraftsensor der jeweils verwendete Messkörper befestigt, dieser wird in die zu vermessende Flüssigkeit eingetaucht. Sobald der Messkörper in Kontakt mit der Probe kommt, wirkt eine Kraft auf die Waage. Ist die benetzte Länge des Messkörpers bekannt, kann aus der gemessenen Kraft die Oberflächenspannung berechnet werden (ANONYM, 2006-2007).

Die Oberflächenspannung der Emulsionen wird am mittels der Wilhelmy-Plattenmethode gemessen (Abbildung 3). Dabei wird die Platin-Platte (Standardplatte PL21) in Kontakt mit der Probe gebracht, so dass es zur Benetzung und zur Auswirkung der Oberflächenspannung auf die Platte kommt. Mittels Kraftsensor wird die einwirkende

## MATERIAL UND METHODEN

Kraft gemessen und aus ihr kann unter Zuhilfenahme der benetzten Plattenlänge die Oberflächenspannung berechnet werden (Gleichung 2). Da der Kontaktwinkel durch die Beschaffenheit des Materials nahezu bei  $0^\circ$  liegt, ist der Term  $\cos \theta$  nahezu 1. Letztendlich gehen in die Berechnung Plattenlänge und gemessene Kraft ein (ANONYM, 2006-2007). Zu beachten ist, dass sowohl Probenschälchen als auch Halterung und Messkörper gut gereinigt und entfettet sind, zusätzlich sollte Halterung nicht mehr Schwingen, bevor die Messung beginnt (ANONYM, 2006-2007).

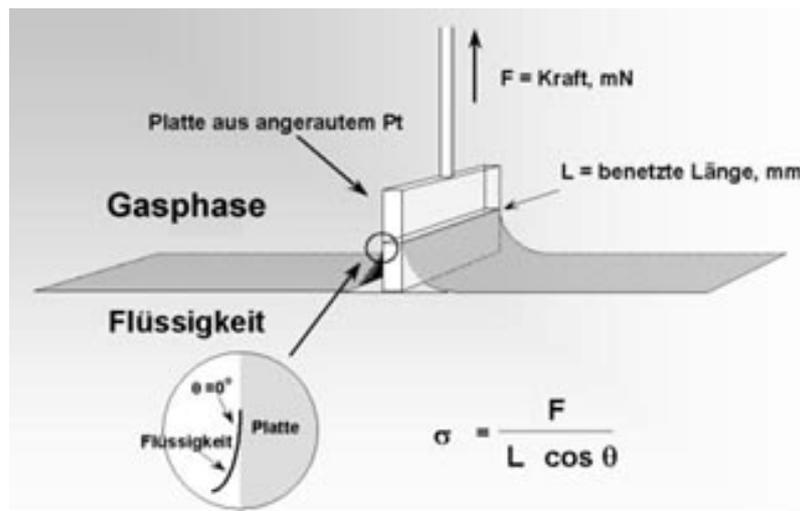


Abbildung 3: Prinzip der Wilhelmy-Platten-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung (ANONYM, 2006-2007)

$$\sigma = \frac{F}{L \cos \theta} \quad (\text{Gleichung 2})$$

$\sigma$ : Oberflächenspannung  
 $F$ : auf die Waage wirkende Kraft  
 $L$ : benetzte Länge (40,20 mm)  
 $\theta$ : Kontaktwinkel

### 4.3.2. Dichte der Emulsionen

In der Luft ist die Gewichtskraft eines Festkörpers größer als in einer Flüssigkeit, was durch die Auftriebskraft bedingt ist. Wobei nach dem Archimedischen Prinzip diese Gewichts Differenz genau der Masse des verdrängten Flüssigkeitsvolumens entspricht (Gleichung 3). Ist die Dichte des verwendeten Messkörpers bekannt, kann die Dichte der Flüssigkeit durch Differenzwägung in der Flüssigkeit und in der Luft ermittelt werden. Verwendet wird ein Messkörper aus Silizium mit einer Dichte von 2,330 g/mL (ANONYM, 2006-2007).

$$\rho_L = \rho_{MK} * \frac{G_{MKA} - G_{MKL}}{G_{MKA}} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

$\rho_L$ : Dichte der Flüssigkeit

$\rho_{MK}$ : Dichte des Messkörpers

$G_{MKA}$ : Gewichtskraft des Messkörpers in der Luft

$G_{MKL}$ : Gewichtskraft des Messkörpers in der Flüssigkeit

### 4.3.3. Fließverhalten der Emulsionen

Um das Fließverhalten der Emulsionen zu ermitteln wird die Scherspannung als Funktion der Schergeschwindigkeit gemessen. Dafür wird die Methode “Measure\_0002 – Shear rate ramp up and down” des Rheometers verwendet, bei der die Schergeschwindigkeit im ersten Zyklus zunächst erhöht und anschließend im zweiten Zyklus wieder reduziert wird (Tabelle 12). Neben der Art des Fließverhaltens kann man zusätzlich abschätzen, ob die Lösung thixotropes Verhalten zeigt. Für die Messung wird eine Kegelplatte verwendet (Abbildung 4) bei der das Fluid durch seine Oberflächenspannung zwischen Bodenplatte und der sich bewegenden Kegelplatte gehalten. Das Drehmoment, das durch das Abbremsen der Flüssigkeit an der Kegelplatte entsteht, wird gemessen. Für Newton’sche Flüssigkeiten und bei bekanntem Messgerät mit bekannter Geometrie kann die Viskosität nach Gleichung 4 ermittelt werden, wobei die Gerätekonstante nach Gleichung 5 berechnet wird (BOURNE, 2002). Da nach STEFFE (1997) die scheinbare Viskosität das Verhältnis aus Scherspannung und Schergefälle ist (Gleichung 6), kann diese für jeden Messpunkt der Fließkurve ermittelt werden. Für die Auswertung wird solch ein Punkt ausgewählt, an dem die Viskositäten aller Messungen untereinander verglichen werden.

Tabelle 12: Parameter für die Viskositäts-Messung

Parameter	Wert
Temperatur	25°C
Schergeschwindigkeit zu Beginn	0,1 s <sup>-1</sup>
Schergeschwindigkeit am Ende	100 s <sup>-1</sup>
Zyklus-Zeit	2 min

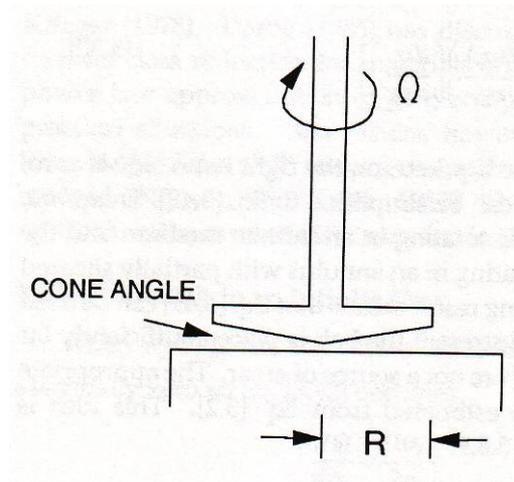


Abbildung 4: Kegelplatte (STEFFE, 1997)

$$\eta = \frac{K \cdot M}{\Omega} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

η: absolute Viskosität  
 K: Gerätekonstante  
 M: Drehmoment  
 Ω: Winkelgeschwindigkeit

Wobei die Gerätekonstante nach folgender Formel berechnet wird:

$$K = \frac{3 \cdot \alpha}{2 \cdot \pi \cdot R_b^3} \quad \text{(Gleichung 5)}$$

R<sub>b</sub>: Radius der Kegelplatte  
 α: Winkel der Kegelplatte (i.d.R. kleiner 2°C)

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{(Gleichung 6)}$$

η: scheinbare Viskosität  
 σ: Scherspannung  
 $\dot{\gamma}$ : Schergefälle

Nach dem Befestigen des Kegels wird ein „Zero Gap“ durchgeführt. Solange der Kegel nicht entfernt wird, kann ohne weitere Nullpunkts-Bestimmung weiter gemessen werden. Da es sich um eine sehr niedrig viskose Lösung handelt, wird am Rheometer die Messung mit der Methode „low viscosity“ durchgeführt. Die Probe wird auf die Grundplatte aufgebracht, der Kegel wird gesenkt und um die Lösung während der Messung vor äußeren Einflüssen zu schützen wird eine Schutzhaube angelegt. Nachdem die Versuchstemperatur von 25 °C stabil ist, wird die Messung gestartet. Alle Proben werden dreimal untersucht, wobei die Lösung jedes Mal auszutauschen ist.

### 4.3.4. Viskoelastische Eigenschaften der Emulsionen

Für die Oszillations-Versuche wird das Zylinder-Messsystem verwendet (Abbildung 5).

Zunächst wird ein Amplitudensweep durchgeführt, um den linear viskoelastischen Bereich zu ermitteln, in dem anschließend der Frequenzsweep durchgeführt wird. Der Amplitudensweep (Methode „Oscillation\_0004 - Amplitude sweep shear strain controlled with LVER determination“ des Rheometers) wird mit den Einstellungen wie in Tabelle 13 wiedergegeben durchgeführt. Dadurch wird das Ende des linear viskoelastischen Bereiches ermittelt und die Messung beendet. Nun kann mit der ermittelten Scherung aus dem Amplitudensweep der Frequenzsweep (Methode „Oscillation\_0003 - Frequency sweep strain controlled with  $G'$   $G''$  cross over analysis“ des Rheometers) durchgeführt werden (Tabelle 14). Ein Frequenzsweep dient dazu, die viskoelastischen Eigenschaften der gemessenen Probe darzustellen. Ausgewertet werden Speicher- und Verlustmodul sowie Phasenverschiebungswinkel (Gleichung 7) bei einer bestimmten Frequenz.

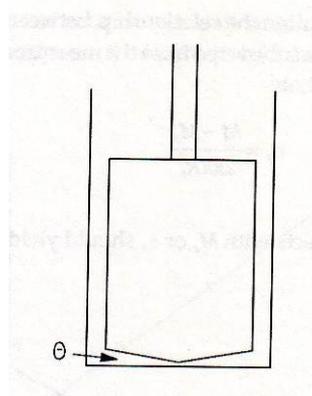


Abbildung 5: Zylinder (STEFFE, 1997)

**Tabelle 13: Parameter für den Amplitudensweep**

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
Temperatur	25°C
Scherspannung zu Beginn	0,001
Scherspannung am Ende	100
Frequenz	1 Hz

**Tabelle 14: Parameter für den Frequenzsweep**

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
Temperatur	25°C
Frequenz zu Beginn	0,1
Frequenz am Ende	10
Scherung	0,1

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Gleichung 7})$$

- $\delta$ : Phasenverschiebungswinkel
- $G'$ : Speichermodul
- $G''$ : Verlustmodul

Die Messungen werden ebenfalls mit der Einstellung „low viscosity“ durchgeführt. Beim Zentralpunkt des Versuchsplanes wird ein Amplitudensweep (Abbildung 17) durchgeführt, um den viskoelastischen Bereich zu ermitteln. Die daraus ermittelte Scherung wird für die Frequenzsweeps (Abbildung 18) aller Versuchspunkte verwendet. Jede Probe wird dreimal gemessen und für jede Messung wird die Emulsion ausgetauscht.

#### **4.3.5. Fimdicke**

Die Fimdicke wird für jeden Film an 5 verschiedenen Positionen mit einer Messuhr gemessen. Daraus wird das arithmetische Mittel berechnet. Zur Berechnung von Wassertransmissionsrate und Wasserdampfdurchlässigkeit wird jeweils die Dicke des verwendeten Filmes verwendet.

#### **4.3.6. Dehnungseigenschaften der Filme**

Textureigenschaften von Lebensmittelproben werden anhand uniaxialer Kompression gemessen. Aufzeichnung von Weg, Kraft und Zeit, wobei Weg und Kraft im vorliegenden Fall in Druckrichtung gemessen werden (ANONYM, 2001). Durchgeführt werden Penetrationsversuche (GONTARD et al., 1993; SOBRAL et al., 2001; VANIN et al., 2005) mit einer zylindrischen Sonde, wobei die zu messenden Proben mit Hilfe der Süßwaren-

## MATERIAL UND METHODEN

Halterung fixiert wird (Abbildung 6). Mit Hilfe des der Software Texture Expert werden die Versuchseinstellungen (Tabelle 15) und die Auswertung vorgenommen. Aus den aufgezeichneten Zeit-Kraft-Kurven werden die maximale Kraft, die Fläche unter der Kurve vom Nullpunkt bis zur Maximalkraft und die Steigung der Kurve ermitteln (Abbildung 32).

Pro Film werden drei Messungen durchgeführt, so werden letztendlich pro Rezeptur sechs Messpunkte ermittelt.

**Tabelle 15: Einstellungen des Texture Analyser**

<b>Parameter</b>	<b>Wert</b>
Vorgeschwindigkeit	0,1 mm/s
Testgeschwindigkeit	0,1 mm/s
Rückgeschwindigkeit	0,1 mm/s
Bruchweg	1 mm
Weg	0,5 mm
Auslöse-Kraft	0,11 N
Wiederholungen	8



**Abbildung 6: Texture Analyser mit Süßwarenhalterung**

### 4.3.7. WVTR und WVP

Die Bestimmung der Wassertransmissionsrate (WVTR) und daraus der Wasserdampfdurchlässigkeit (WVP) erfolgt gravimetrisch nach der „Cup-Methode“ (GONTARD et al., 1993 nach ASTM E96-80, ASTM, 1989). Dazu werden Kunststoffbecher mit einem Durchmesser von 4,25 cm mit 10 mL dest. Wasser gefüllt um auf der einen Seite des Filmes eine relative Luftfeuchte von 100 % zu erhalten. Die über Nacht getrockneten Filme werden, nachdem ihre Dicke gemessen wurde, über die Becher gespannt und mit Parafilm® befestigt (Abbildung 7). Wichtig ist, dass die Seite des Filmes, die in Kontakt mit der Petrischale war, auf der Seite mit dem Wasser ist. Da die Becher wasserundurchlässig und fest verschlossen sind, kann Wasserdampf nur durch den Film dringen. Anschließend werden die Becher in den Klimaraum bei 25°C und 50% relativer Feuchte gestellt. Nach 2 h werden sie das erste Mal gewogen und von da an stündlich über einen Zeitraum von 8 h. Aus den gewonnen Messdaten können nun Wassertransmissionsrate (Gleichung 8) und Wasserdampfdurchlässigkeit (Gleichung 9) errechnet werden. Zur Auswertung wird die Gewichtabnahme gegen die Zeit aufgetragen, die Steigung der erhaltenen Geraden geht in die Berechnung ein.



Abbildung 7: Kunststoffbecher mit Coating zur WVP-Messung

$$WVTR = \frac{m}{A} \quad \text{(Gleichung 8)}$$

WVTR: Wassertransmissionsrate [g/m<sup>2</sup>\*h]  
 m: Steigung der Geraden  
 A: Fläche der Becheröffnung [m<sup>2</sup>]; bei einem Durchmesser des Bechers von 0,0425 m beträgt dieser Wert 0,00141863 m<sup>2</sup>

$$WVP = \frac{WVTR \cdot D}{s \cdot (R_1 - R_2)} \quad \text{(Gleichung 9)}$$

WVP: Wasserdampfdurchlässigkeit [g\*mm/m<sup>2</sup>\*h\*kPa]  
 D: Filmdicke [m]  
 s: Sättigungsdampfdruck von Wasser[Pa]; ist bei 25°C 3,16772  
 R<sub>1</sub>: relative Luftfeuchte auf der einen Seite des Filmes; beträgt bei der Wasser zugewandten Seite 1  
 R<sub>2</sub>: relative Feuchte auf der anderen Seite des Filmes; beträgt bei der Wasser abgewandten Seite dem Wert der Umgebung im Klimaraum, 0,5

#### 4.4. Statistische Methoden

Beim verwendeten Versuchsplan handelt es sich um einen faktoriellen Versuchsplan ( $2^3$ -Plan) dessen Faktoreffekte in Tabelle 16 wiedergegeben sind. Um die einzelnen Rezepturen (Tabelle 19) berechnen zu können werden die prozentuellen Anteile der verwendeten Komponenten (Tabelle 16) und die Stufen des Versuchsplanes benötigt (Tabelle 17). Bei der Berechnung der einzelnen Stufen im Versuchsplan werden die einzelnen Komponenten jeweils auf den Anteil des Wassers bezogen, da dieser mit Änderung der Feststoffkomponenten ebenfalls variiert.

Im praktischen Teil werden anschließend sowohl Zentralpunkt als auch alle weiteren Versuchspunkte doppelt bestimmt. Die Datenauswertung erfolgt mittels STATGRAPHICS® Centurion XVI. Es werden eine Varianzanalyse mit einem 95%igen Signifikanz-Niveau und eine Regressionsanalyse durchgeführt. Um ein Modell zu erhalten, werden die experimentellen Daten nur an die signifikanten unabhängigen Einflussfaktoren angepasst. Zur Überprüfung des erhaltenen Modells werden die gemessenen Zentralpunkte des Versuchsplans mit den Modelvorhersagen mittel t-Test (Gleichung 10) verglichen.

**Tabelle 16: Matrix der unabhängigen Faktoren**

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

**Tabelle 17: Prozentueller Anteile der verwendeten Komponenten**

Komponente	Anteil [%]		
	Minimum	Zentralpunkt	Maximum
A: Calcium-Caseinat	4,00	5,00	6,00
B: Kalium-Sorbat	0,00	0,25	0,50
C: Maiskeimöl	0,50	1,50	2,50
D: dest. Wasser	91,50	89,25	87,00

konstanter Anteil 4%: 0,5 Stearinsäure, 1,5 Glycerin, 2,0 Tween 80

**Tabelle 18: Berechnung der Stufen**

Komponente	Stufe		
	-	0	+
R1=A/D	0,045	0,056	0,0067
R2=B/D	0,000	0,003	0,006
R3=C/D	0,06	0,017	0,028

$$PW = ABS[x(ZP) - I] * \frac{\sqrt{n}}{s} < T(\alpha, FG = n - 1) \text{ (Gleichung 10)}$$

- 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
- $\alpha$ : Signifikanz (0,95)
- FG: Freiheitsgrade

## 5. Versuchsdurchführung

### 5.1. Herstellung der Coatings

Die Zusammensetzung der filmbildenden Emulsionen ist in Tabelle 19 wiedergegeben, wobei jede Lösung zwei Mal hergestellt und untersucht wird, um eine Doppelbestimmung aller Werte zu erhalten. Es werden jeweils 200g Emulsion nach angeführtem Schema hergestellt (Abbildung 8). Nach dem Entgasen wird ein Teil der Lösung entnommen, um die Filme herzustellen, der andere Teil wird verwendet um die Eigenschaften der Emulsion selbst zu bestimmen. Für die Filmherstellung werden jeweils 10 mL der Emulsion in eine Petrischale (Durchmesser 8,8 cm) pipettiert und im Klimaraum bei 25 °C und 50 % relativer Luftfeuchte 22 h getrocknet. Pro Rezeptur werden sechs Filme produziert, wobei jeweils vier für die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit und zwei für die Untersuchung am Texture Analyser verwendet werden.

Die Filme des gekauften Produktes können nicht auf dieselbe Art hergestellt werden, da die filmbildende Emulsion wesentlich viskoser ist und nicht pipettiert werden kann. Laut Hersteller wird die Lösung auf den Käse mit einem Schwamm oder Pinsel als dünne Schicht aufgebracht. Da sich die Filme nach dem Trocknen nur sehr schwer von den Petrischalen abziehen lassen und es dadurch schon zu Verformungen kommt, wird die Coating-Emulsion zum Trocknen auf Parafilm<sup>®</sup> ausgestrichen.

Tabelle 19: Zusammensetzung der filmbildenden Lösungen

Versuchspunkt	Anteil der Komponenten pro Emulsion [%]						
	Wasser	Calcium-Caseinat	Kalium-Sorbat	Öl	Stearinsäure	Glycerin	Tween 80
1	91,392	4,096	0,000	0,512	0,500	1,500	2,000
2	89,483	6,016	0,000	0,501	0,500	1,500	2,000
3	90,907	4,074	0,509	0,509	0,500	1,500	2,000
4	89,018	5,984	0,499	0,499	0,500	1,500	2,000
5	89,483	4,010	0,000	2,507	0,500	1,500	2,000
6	87,652	5,893	0,000	2,455	0,500	1,500	2,000
7	89,018	3,990	0,499	2,494	0,500	1,500	2,000
8	87,206	5,863	0,489	2,443	0,500	1,500	2,000
ZP	89,250	5,000	0,250	1,500	0,500	1,500	2,000

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

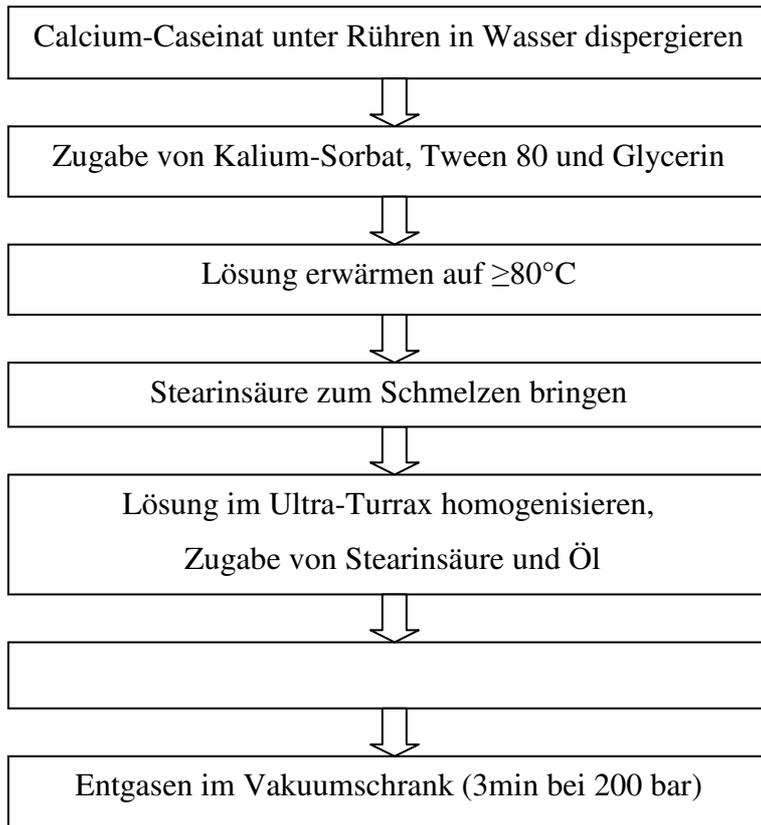


Abbildung 8: Schema zur Herstellung der filmbildenden Lösungen

### **5.2. Untersuchung der Emulsionen**

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

### **5.3. Untersuchung der Filme**

Neben den Dehnungseigenschaften der entstandenen Filme werden auch Filmdicke, Wassertransmissionsrate und daraus die Wasserdampfdurchlässigkeit bestimmt.

## 6. Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des gekauften Coatings sind in Tabelle 19 angeführt.

Von den erhaltenen Messdaten werden Mittelwert, Standardabweichung und daraus der Variationskoeffizient berechnet. Dieser sollte im Idealfall unter 10% liegen, jedoch sind auch Werte zwischen 10 % und 20 % noch akzeptabel, damit die verwendeten Werte eine geringe Streuung aufweisen. Um die Datenqualität zu verbessern sind deshalb nicht alle Werte in die Berechnungen und Auswertungen mit eingegangen (siehe Anhang). Die Mittelwerte der jeweiligen Untersuchungen (Tabelle 20 und 21) werden für die Auswertung mit STATGRAPHICS<sup>®</sup> verwendet. Dazu wird eine Varianzanalyse mit einem 95%igen Signifikanz-Niveau durchgeführt. Die Effekte sind in Tabelle 23 und die Modelle und Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 25 dargestellt. Aus den Pareto-Diagrammen wird ersichtlich, welche Faktoren signifikanten Einfluss auf die untersuchten Eigenschaften nehmen. Zudem wird durch sie deutlich, wie die Art der Einflussnahme erfolgt, ob positiv oder negativ. Um die Einflüsse der verschiedenen Faktoren auf die Eigenschaften der Emulsionen und Filme besser zu veranschaulichen, werden Response-Surface-Plots ausgewählt. Um festzustellen, ob einige Ergebnisse in Zusammenhang untereinander stehen, wird eine Korrelations-Analyse durchgeführt (Abbildung 9). Bei einem bestehenden Zusammenhang wird im jeweiligen Kapitel bei der Auswertung näher darauf eingegangen.

**Tabelle 20: Ergebnisse des gekauften Coatings**

<b>Eigenschaft</b>	<b>Wert</b>
Filmdicke [mm]	0,2268 ± 0,0255
WVTR [g/m <sup>2</sup> *h]	7,6659 ± 0,6470
WVP [g*mm/m <sup>2</sup> *h*kPa]	1,2062 ± 0,0857

## VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 21: Ergebnisse der Emulsionen

Versuchspunkt	Dichte [g/ml]	Oberflächen- Spannung [mN/m]	Viskosität [Pa*s]	Thixotropie [Pa]	G' [Pa]	G'' [Pa]	G''/G'
1	1,0130 ± 0,0000	36,4500 ± 1,1901	0,0030 ± 0,0001	0,0641 ± 0,0023	0,5198 ± 0,0031	0,0203 ± 0,0011	0,0390 ± 0,0020
2	1,0180 ± 0,0000	36,4333 ± 0,2082	0,0052 ± 0,0002	0,0619 ± 0,0001	0,5130 ± 0,0160	0,0321 ± 0,0013	0,0638 ± 0,0025
3	1,0140 ± 0,0020	36,9667 ± 0,5508	0,0028 ± 0,0000	0,0618 ± 0,0015	0,5054 ± 0,0019	0,0212 ± 0,0009	0,0419 ± 0,0019
4	1,0213 ± 0,0006	36,3667 ± 0,2082	0,0043 ± 0,0002	0,0628 ± 0,0013	0,5043 ± 0,0002	0,0261 ± 0,0015	0,0529 ± 0,0032
5	1,0113 ± 0,0006	38,8000 ± 2,4712	0,0032 ± 0,0000	0,0611 ± 0,0003	0,5040 ± 0,0003	0,0209 ± 0,0001	0,0416 ± 0,0002
6	1,0183 ± 0,0012	39,2250 ± 1,9602	0,0044 ± 0,0001	0,0630 ± 0,0004	0,5348 ± 0,0069	0,0357 ± 0,0023	0,0668 ± 0,0033
7	1,0120 ± 0,0000	40,4250 ± 2,7753	0,0029 ± 0,0000	0,0630 ± 0,0024	0,5289 ± 0,0034	0,0209 ± 0,0007	0,0395 ± 0,0014
8	1,0180 ± 0,0010	37,8667 ± 0,7506	0,0039 ± 0,0010	0,0617 ± 0,0010	0,5179 ± 0,0040	0,0303 ± 0,0007	0,0586 ± 0,0016
0	1,0153 ± 0,0012	39,9500 ± 2,3058	0,0035 ± 0,0000	0,0617 ± 0,0003	0,5307 ± 0,0136	0,0303 ± 0,0053	0,0575 ± 0,0085
1	1,0120 ± 0,0000	36,1667 ± 0,1528	0,0031 ± 0,0002	0,0668 ± 0,0050	0,4960 ± 0,0021	0,0212 ± 0,0017	0,0427 ± 0,0033
2	1,0190 ± 0,0010	36,4250 ± 1,1843	0,0052 ± 0,0006	0,0672 ± 0,0062	0,5011 ± 0,0095	0,0327 ± 0,0023	0,0653 ± 0,0034
3	1,0150 ± 0,0000	36,7000 ± 0,2646	0,0027 ± 0,0000	0,0602 ± 0,0007	0,4989 ± 0,0014	0,0186 ± 0,0012	0,0373 ± 0,0023
4	1,0207 ± 0,0006	36,4000 ± 0,2000	0,0045 ± 0,0001	0,0647 ± 0,0026	0,4972 ± 0,0002	0,0304 ± 0,0017	0,0594 ± 0,0024
5	1,0110 ± 0,0000	44,0000 ± 0,7211	0,0033 ± 0,0000	0,0617 ± 0,0005	0,5011 ± 0,0037	0,0252 ± 0,0002	0,0500 ± 0,0003
6	1,0170 ± 0,0000	41,8333 ± 2,1733	0,0052 ± 0,0002	0,0646 ± 0,0029	0,4980 ± 0,0013	0,0354 ± 0,0009	0,0710 ± 0,0021
7	1,0130 ± 0,0000	39,9250 ± 2,9193	0,0029 ± 0,0001	0,0640 ± 0,0046	0,4980 ± 0,0024	0,0206 ± 0,0029	0,0374 ± 0,0015
8	1,0193 ± 0,0006	43,4000 ± 1,9799	0,0046 ± 0,0000	0,0636 ± 0,0011	0,5092 ± 0,0123	0,0310 ± 0,0026	0,0618 ± 0,0050
0	1,0157 ± 0,0006	40,0667 ± 0,7638	0,0041 ± 0,0000	0,0759 ± 0,0010	0,4983 ± 0,0029	0,0230 ± 0,0006	0,0462 ± 0,0010

## VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 22: Ergebnisse der Filme

Versuchspunkt	Filmstärke [mm]	Fläche [s*N]	maximale Kraft [N]	Steigung [N/s]	WVTR [g/m <sup>2</sup> *h]	WVP [g*mm/m <sup>2</sup> *h*kPa]
1	0,0863 ± 0,0126	3,8583 ± 0,3270	1,8667 ± 0,1100	0,4903 ± 0,0441	21,1649 ± 0,4397	1,1984 ± 0,1061
2	0,1264 ± 0,0084	5,8160 ± 0,5790	2,8220 ± 0,2300	0,8540 ± 0,0865	20,3542 ± 0,7983	1,5719 ± 0,0655
3	0,1081 ± 0,0014	2,3690 ± 0,3010	1,0742 ± 0,0880	0,2668 ± 0,0313	22,5042 ± 0,7983	1,5613 ± 0,0326
4	0,1302 ± 0,0155	5,9378 ± 0,5612	3,0070 ± 0,3122	0,8557 ± 0,0625	20,6009 ± 0,2661	1,7019 ± 0,1444
5	0,1288 ± 0,0149	1,9668 ± 0,0923	0,7798 ± 0,0249	0,1767 ± 0,0047	18,3981 ± 0,8972	1,6200 ± 0,1148
6	0,1385 ± 0,0109	4,5692 ± 1,0066	2,4920 ± 0,2044	0,7584 ± 0,0618	18,3100 ± 0,5823	1,5970 ± 0,1077
7	0,1377 ± 0,0098	2,0570 ± 0,2232	0,9580 ± 0,0803	0,2370 ± 0,0380	18,3628 ± 0,3663	1,6004 ± 0,0794
8	0,1498 ± 0,0158	3,7908 ± 0,2121	1,9294 ± 0,1410	0,5783 ± 0,0305	18,6096 ± 0,2878	1,7929 ± 0,1602
0	0,1215 ± 0,0160	3,4238 ± 0,3469	1,5958 ± 0,1463	0,4668 ± 0,0470	18,9796 ± 0,3172	1,5753 ± 0,1315
1	0,0838 ± 0,0119	3,3154 ± 0,1660	1,5408 ± 0,0620	0,4203 ± 0,0196	22,1870 ± 0,1563	1,0939 ± 0,1031
2	0,1600 ± 0,0169	5,2725 ± 0,5760	2,4278 ± 0,1540	0,7333 ± 0,0356	19,4378 ± 0,8698	1,9921 ± 0,1147
3	0,1037 ± 0,0139	2,2882 ± 0,1693	0,9593 ± 0,0792	0,2358 ± 0,0225	23,3677 ± 0,4049	1,4432 ± 0,0906
4	0,1328 ± 0,0155	6,0698 ± 0,5822	2,9654 ± 0,1126	0,9190 ± 0,0377	20,3366 ± 0,8814	1,7134 ± 0,0727
5	0,1312 ± 0,0146	2,2810 ± 0,0596	0,9453 ± 0,0263	0,2247 ± 0,0125	18,3100 ± 0,4546	1,5674 ± 0,1700
6	0,1319 ± 0,0137	5,8658 ± 0,6563	2,7163 ± 0,2849	0,8650 ± 0,0454	18,9268 ± 0,3525	1,6355 ± 0,1069
7	0,1369 ± 0,0157	2,3820 ± 0,2432	1,0126 ± 0,1111	0,2585 ± 0,0222	19,1735 ± 0,3205	1,6946 ± 0,1569
8	0,1515 ± 0,0149	3,5308 ± 0,2440	1,6347 ± 0,1200	0,4887 ± 0,0165	17,8870 ± 1,0334	1,6149 ± 0,1525
0	0,1083 ± 0,0158	3,6283 ± 0,3431	1,6522 ± 0,1534	0,5015 ± 0,0246	19,1559 ± 0,7311	1,3713 ± 0,0818

## VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

**Tabelle 23: Matrix der Effekte**

Faktor	Oberflächen- spannung	Dichte	Fließeigen- schaften	Verlustmodul	Filmdicke	WVTR	WVP	maximale Kraft	Fläche	Steigung
A	-0,185425	<b>0,0062875<sup>*)</sup></b>	<b>0,001675<sup>*)</sup></b>	<b>0,0106<sup>*)</sup></b>	<b>0,025575<sup>*)</sup></b>	<b>-1,12566<sup>*)</sup></b>	<b>0,23005<sup>*)</sup></b>	<b>1,35724<sup>*)</sup></b>	<b>0,513125<sup>*)</sup></b>	<b>5,58575<sup>*)</sup></b>
B	-0,1604	<b>0,0017125<sup>*)</sup></b>	<b>-0,0005<sup>*)</sup></b>	<b>-0,00305<sup>*)</sup></b>	0,007975	0,469188	0,1058	-0,256263	-0,099375	-1,0035
C	<b>4,19582<sup>*)</sup></b>	<b>-0,0016375<sup>*)</sup></b>	-0,00005	<b>0,002175<sup>*)</sup></b>	<b>0,021875<sup>*)</sup></b>	<b>-2,74694<sup>*)</sup></b>	0,105825	<b>-0,524388<sup>*)</sup></b>	<b>-0,048625<sup>*)</sup></b>	<b>-0,95575<sup>*)</sup></b>
AB	0,1896	0,0000375	-0,000175	-0,001475	-0,0061	-0,367862	-0,09915	0,0258625	-0,025125	-0,349
AC	-0,020825	0,0000375	-0,000225	0,0006	<b>-0,0163<sup>*)</sup></b>	<b>0,997913<sup>*)</sup></b>	<b>-0,190575<sup>*)</sup></b>	-0,0880625	-0,003375	-0,46975
BC	-0,4	-0,0005375	0,00005	-0,00055	0,0034	-0,447187	-0,035075	-0,0934125	-0,244375	-1,8865

A: Calcium-Caseinat/Wasser; B: Kalium-Sorbat/Wasser; C: Maiskeimöl/Wasser

<sup>\*)</sup> signifikant bei  $\alpha=95\%$

# VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

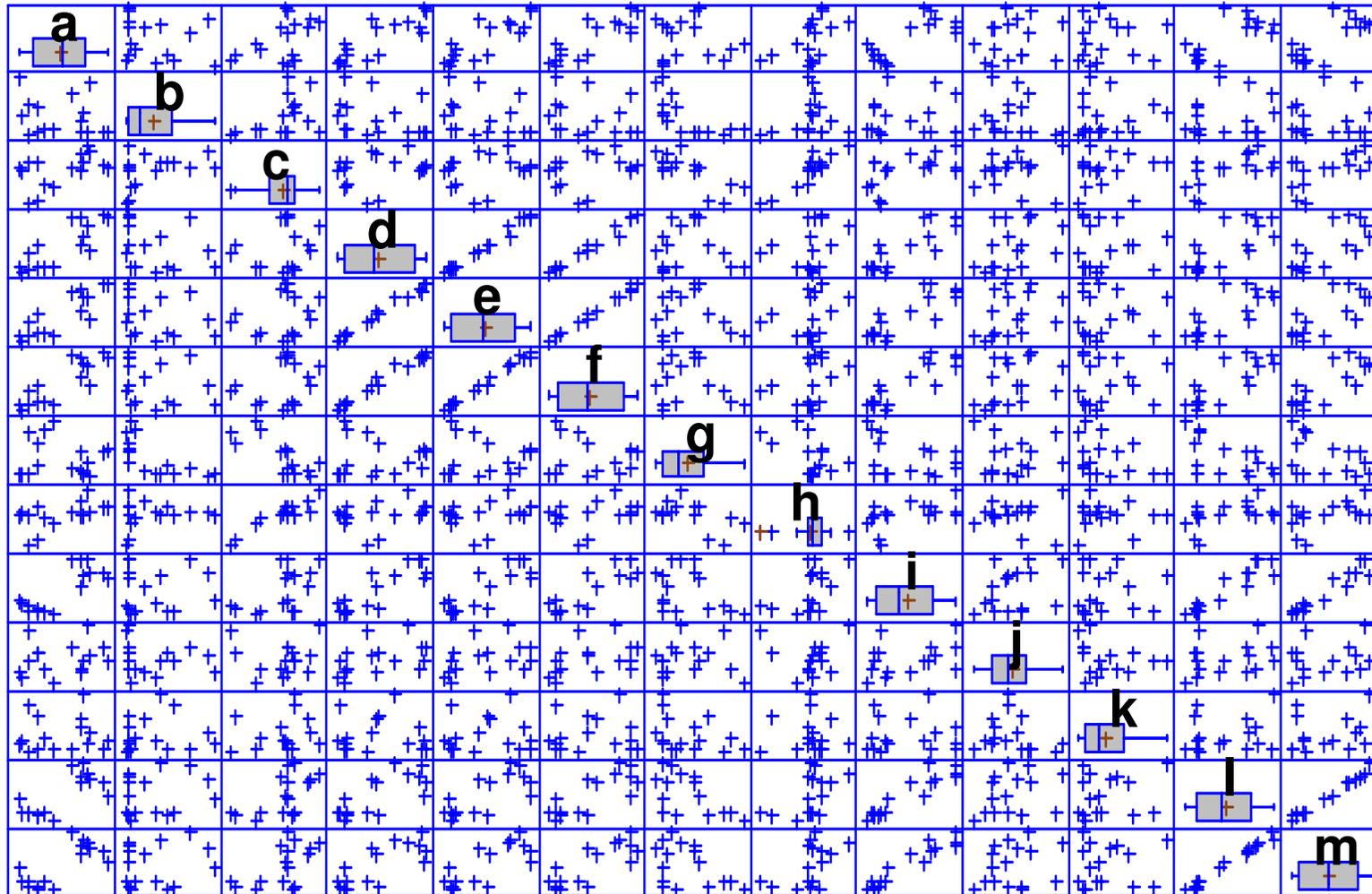


Abbildung 9: Korrelation der Ergebnisse (a: Dichte, b: Oberflächenspannung, c: Filmdicke, d: Fläche, e: Kraft, f: Steigung, g: WVTR, h: WVP, i: Viskosität, j: Thixotropie, k: Speichermodul, l: Verlustmodul, m: Phasenverschiebungswinkel)

## 6.1. Eigenschaften der Emulsion

### 6.1.1. Oberflächenspannung

Der einzige Faktor, der eine signifikante Wirkung auf die Oberflächenspannung ausübt, ist der Ölgehalt der Emulsion (Abbildung 10). Je mehr Öl zugegeben wird, desto größer wird die Oberflächenspannung. Die Response-Surface-Plots (Abbildung 11) zeigen ebenfalls, dass nur der Anteil des Maiskeimöls in der Rezeptur Auswirkungen auf die Oberflächenspannung hat, unabhängig von der Veränderung der Konzentration an Kalium-Sorbat und Calcium-Caseinat.

Die Zugabe von Calcium-Caseinat zu einer drastischen Abnahme der Oberflächenspannung von Wasser. Diese liegt bei 72,65 mN/m und sinkt bei einer 5%igen Zugabe von Calcium-Caseinat auf 37,9 mN/m, dieser Wert wurde in einem Vorversuch ermittelt. Innerhalb der untersuchten Konzentrationsvariation von Calcium-Caseinat ist kein signifikanter Einfluss dieser Komponente erkennbar. Anders als durch Vergleiche mit (RODRÍGUEZ et al., 2006) vermuten lassen. Hier führte die Zugabe von Stärke zu keiner signifikanten Änderung der Oberflächenspannung (70 mN/m). Im Allgemeinen lagen die Werte für die Oberflächenspannung deutlich unter der von Wasser.

Dass weder Calcium-Caseinat noch Glycerin signifikanten Einfluss auf die Oberflächenspannung ausüben war zu erwarten, da es sich hierbei um keine oberflächenaktiven Substanzen handelt (MATSUMURA et al., 1999; RODRÍGUEZ et al., 2006; ZIANI et al., 2008).

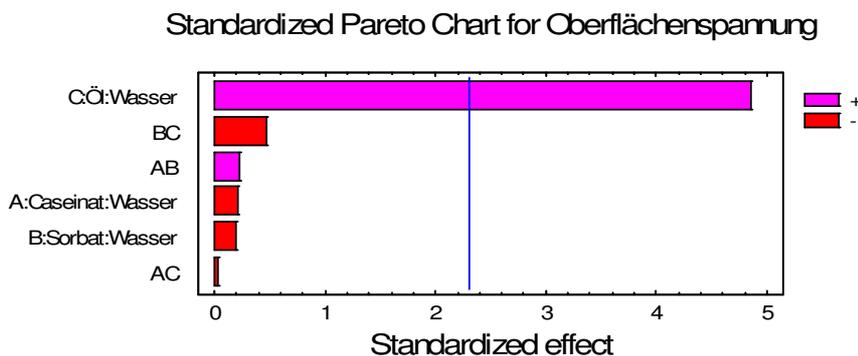


Abbildung 10: Pareto-Diagramm der Effekte auf die Oberflächenspannung

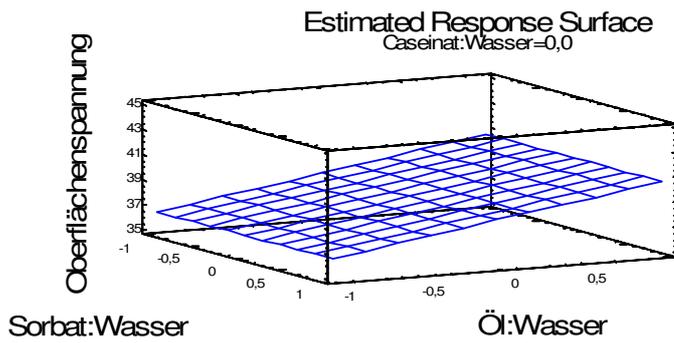


Abbildung 11: Response-Surface-Plot der Oberflächenspannung (Maiskeimöl und Kalium-Sorbat)

### 6.1.1. Dichte

Einen signifikanten Einfluss auf die Dichte der Emulsion nehmen alle variablen Faktoren der Rezeptur, jedoch zeigen keine der Faktor-Wechselwirkungen signifikanten Einfluss. Durch eine Zunahme von Calcium-Caseinat und Kalium-Sorbat erhöhen sich auch die Werte für die Dichte, wohingegen eine Erhöhung des Öl-Gehaltes eine Erniedrigung der Dichte mit sich bringt (Abbildung 12). Die Einflüsse der Faktoren sind in den Surface-Response-Plots ebenfalls ersichtlich (Abbildung 13 und 14).

Da mit der Zugabe von Calcium-Caseinat und Kalium-Sorbat der Feststoffgehalt der Emulsion zunimmt, ist auch zu erwarten, dass die Dichte höher als die von reinem Wasser ist, weshalb ein positiver Effekt auf die Dichte der Emulsion zu erwarten war. Auch der negative Einfluss von Maiskeimöl auf war zu erwarten, da Öle eine geringere Dichte als Wasser aufweisen.

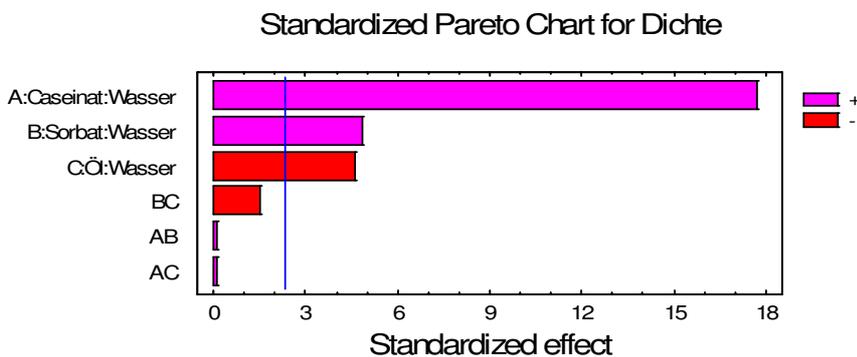


Abbildung 12: Pareto-Diagramm der Effekte auf die Dichte

## EIGENSCHAFTEN DER EMULSION

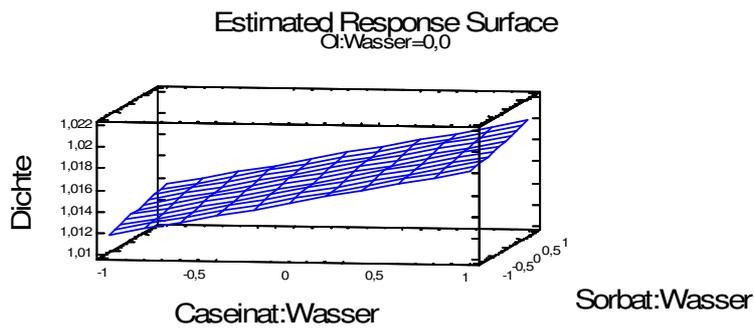


Abbildung 13: Response-Surface-Plot der Dichte (Calcium-Caseinat und Kalium-Sorbitat)

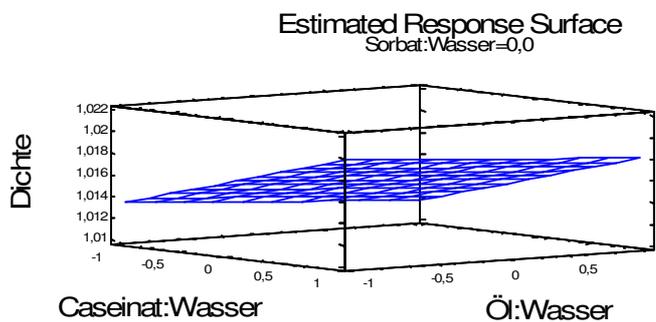


Abbildung 14: Response-Surface-Plot der Dichte (Calcium-Caseinat und Maiskeimöl)

### 6.1.2. Fließverhalten

Um das viskose Verhalten zu charakterisieren, wird die Schergeschwindigkeit gegen die Scherspannung aufgetragen, dabei wird ersichtlich, dass die filmbildenden Emulsionen thixotropes Verhalten zeigen (Abbildung 15) Da Auf- und Abkurve keinen identischen Verlauf haben und zwischen den beiden Kurven eine Thixotropie-Fläche entsteht, da die Viskosität mit zunehmender Dauer der Scherbelastung sinkt (FIGURA, 2004). Zur Auswertung werden deshalb zum einen die Viskositäten bei einer Scherrate von  $72 \text{ s}^{-1}$  der Aufkurve untereinander verglichen. Zum anderen wird durch Differenz der Scherspannung von Auf- und Abkurve bei  $72 \text{ s}^{-1}$  untersucht, ob sich das Ausmaß der Thixotropie durch eine Änderung der Rezeptur beeinflussen lässt.

Signifikant wird die Viskosität der Emulsionen vom Anteil des Calcium-Caseinats und des Kalium-Sorbitats in der Rezeptur beeinflusst. Je mehr Calcium-Caseinat hinzugefügt wird, desto viskoser wird die Emulsion und je größer der Anteil an Kalium-Sorbitat ist, desto kleiner werden

## EIGENSCHAFTEN DER EMULSION

die Werte für die Viskosität (Abbildung 16). Dass die Einflussfaktoren keine Wechselwirkungen untereinander zeigen, wird auch in den Response-Surface-Plot ersichtlich (Abbildung 15).

Der Thixotropie-Effekt wird von keinem der Rezeptur-Bestandteile signifikant beeinflusst (Abbildung 17), weshalb die Response Surface Plots nicht angeführt sind.

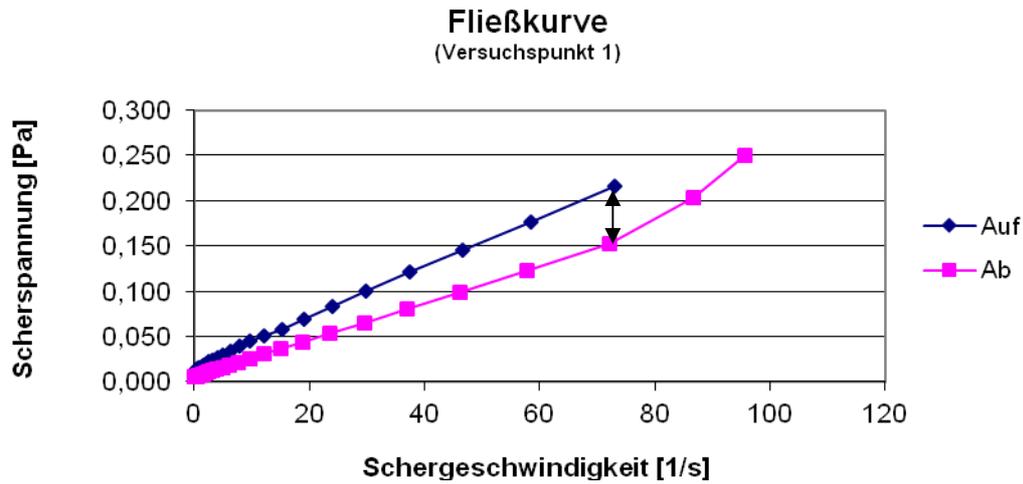


Abbildung 15: Fließkurve vom Versuchspunkt 1 – Auf- und Abkurve

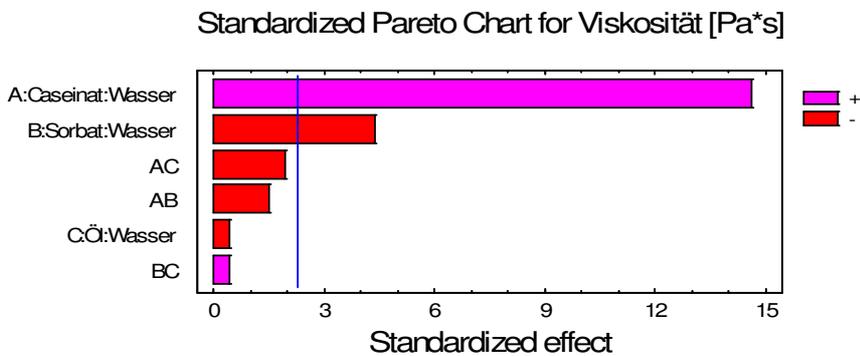


Abbildung 16: Pareto-Diagramm der Viskosität

# EIGENSCHAFTEN DER EMULSION

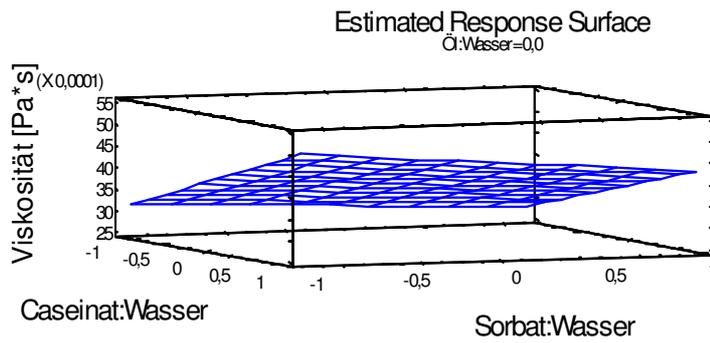


Abbildung 17: Response-Surface-Plot der Viskosität (Calcium-Caseinat und Kalium-Sorbat)

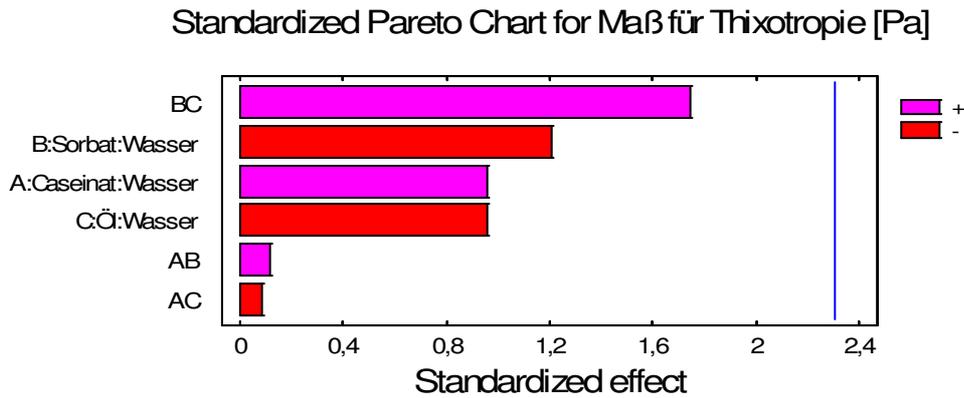


Abbildung 18: Pareto-Diagramm der Thixotropie

## 6.1.3. Viskoelastische Eigenschaften

### 6.1.4.2. Amplitudensweep

Durch den zuerst durchgeführten Amplitudensweeps wird der linear viskoelastische Bereich der Emulsionen ermittelt (Abbildung 19). Die nachfolgenden Frequenzsweeps werden deshalb bei bei einer Scherung von 0,1 und den Einstellungen laut Tabelle 14 durchgeführt.

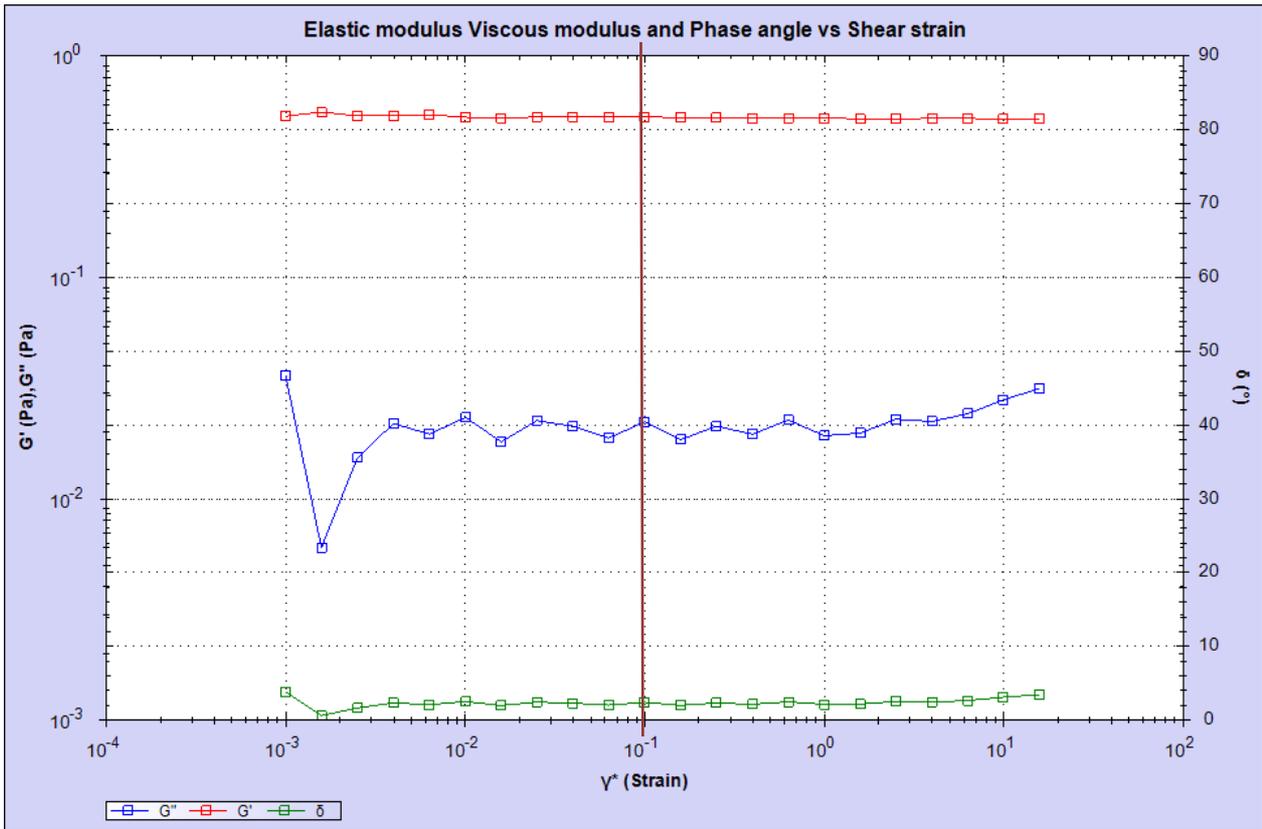


Abbildung 19: Ergebnis des Amplitudensweeps für den Versuchspunkt 1

### 6.1.4.3. Frequenzsweep

In Abbildung 20 sind die Graphen für den Frequenzsweep des Versuchspunkts 1 dargestellt. Um die Daten untereinander vergleichen zu können, wird eine Frequenz (1 Hz) ausgewählt, bei der die Werte für Speicher- und Verlustmodul sowie Phasenverschiebungswinkel untereinander verglichen werden.

Die Auswertung zeigt, dass das Speichermodul von keinem der Faktoren signifikant beeinflusst wird (Abbildung 21). Die Werte für das Verlustmodul werden signifikant von allen drei Rezepturbestandteilen beeinflusst, eine Wechselwirkungen der Faktoren untereinander ist jedoch nicht signifikant. Calcium-Caseinat und Maiskeimöl wirken sich dabei positiv auf das Verlustmodul aus, Kalium-Sorbat hingegen negativ (Abbildung 22). Die Response-Surface-Plots machen ebenfalls deutlich, dass die Wechselwirkungen der Faktoren untereinander keine signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben (Abbildung 23 und 24).

# EIGENSCHAFTEN DER EMULSION

Auf Grund der Tatsache, dass der Phasenverschiebungswinkel aus Speicher- und Verlustmodul berechnet wird, ist eine Korrelation der Ergebnisse zu erwarten. In Abbildung 23 ist ersichtlich, dass die Ergebnisse von Verlustmodul und Phasenverschiebungswinkel korrelieren.

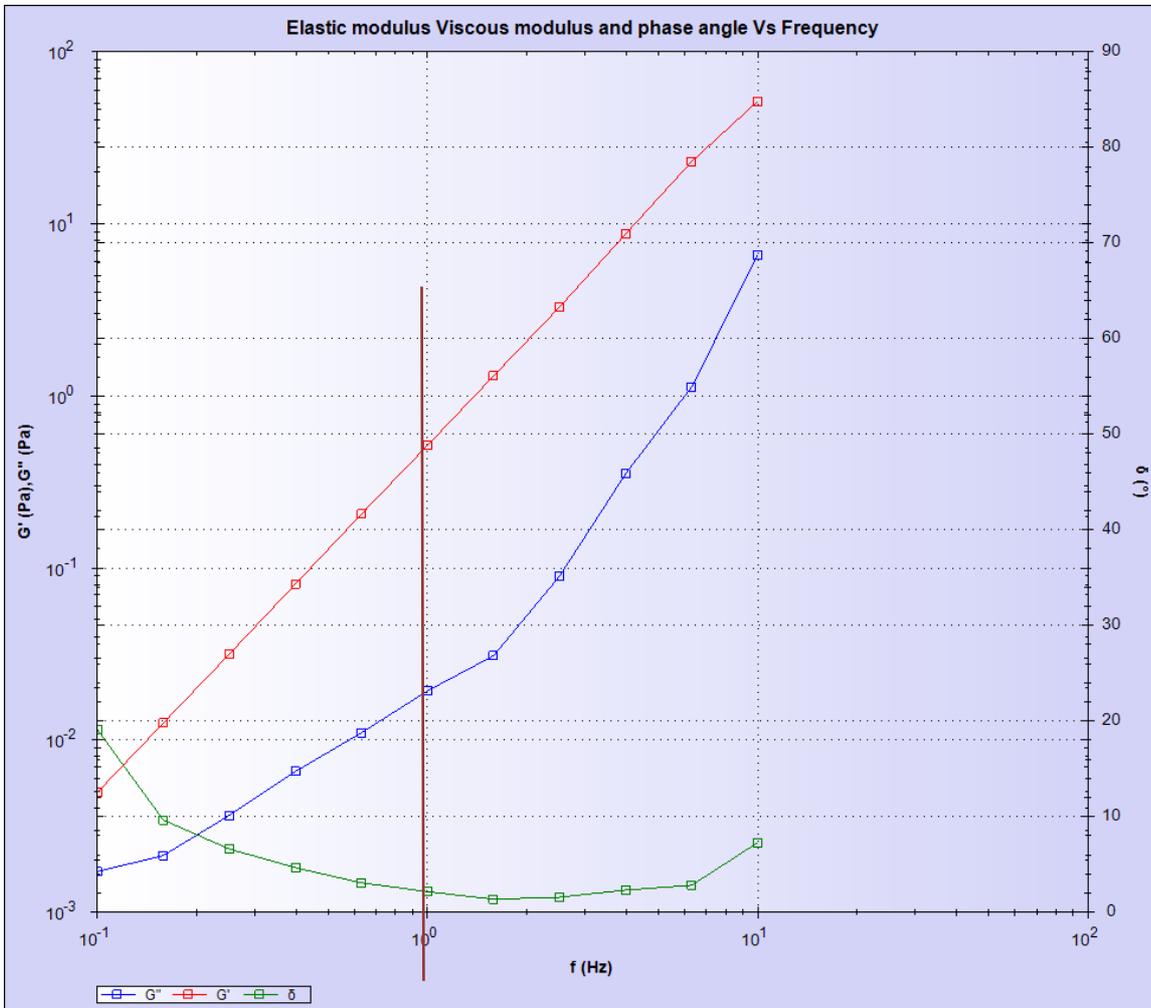


Abbildung 20: Ergebnis des Frequenzweeps für den Versuchspunkt 1

# EIGENSCHAFTEN DER EMULSION

Standardized Pareto Chart for Speichermodul [Pa]

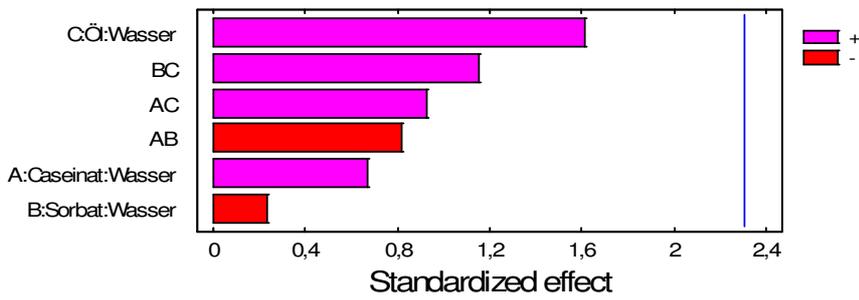


Abbildung 21: Pareto-Diagramm des Speichermoduls

Standardized Pareto Chart for Verlustmodul [Pa]

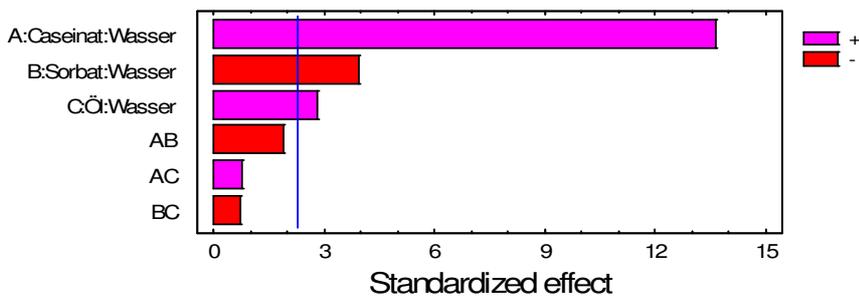


Abbildung 22: Pareto-Diagramm des Verlustmoduls

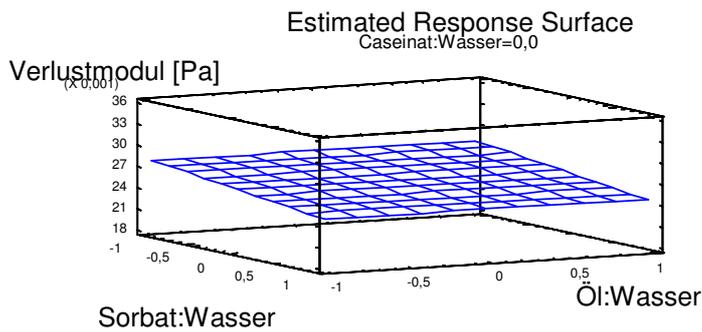


Abbildung 23: Response-Surface-Plot des Verlustmoduls (Kalium-Sorbit und Maiskeimöl)

# EIGENSCHAFTEN DER EMULSION

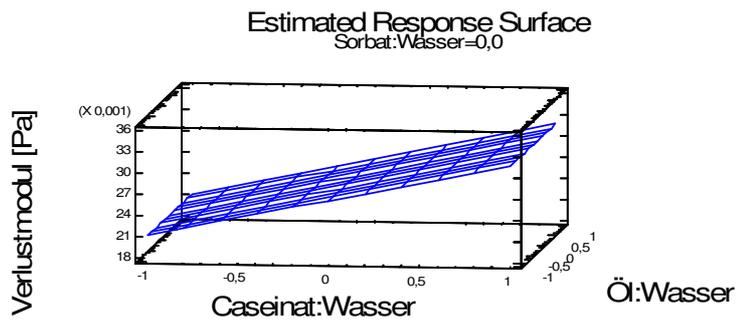


Abbildung 24: Response-Surface-Plot des Verlustmoduls (Calcium-Caseinat und Maiskeimöl)

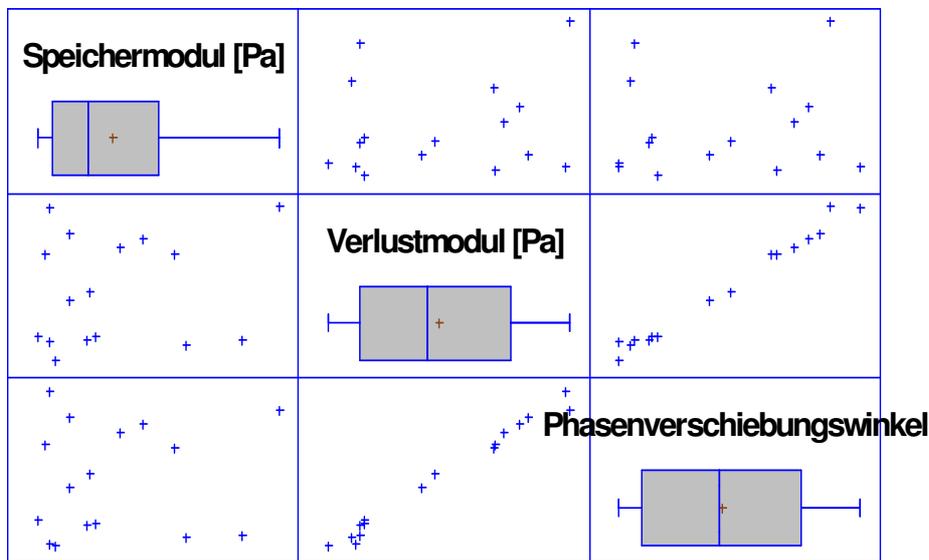


Abbildung 25: Korrelation der viskoelastischen Eigenschaften

## 6.2. Eigenschaften der Filme

### 6.2.1. Filmdicke

Der Gehalt von Calcium-Caseinat, Öl und die Wechselwirkung dieser beiden Faktoren haben einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse der Filmdicke (Abbildung 26), wobei beide Faktoren einzeln gesehen einen positiven Einfluss ausüben: je mehr Calcium-Caseinat und Öl in der Rezeptur vorhanden sind, desto dicker sind die gewonnenen Filme (Tabelle 27). Jedoch kommt es auch zu einer Wechselwirkung zwischen Calcium-Caseinat und Öl, diese wird vor allem im Response-Surface-Plot deutlich. Bei einem hohen Anteil an Calcium-Caseinat der Ölgehalt einen geringeren Einfluss auf die Filmdicke nimmt als bei weniger Calcium-Caseinat in der Rezeptur. Je weniger Calcium-Caseinat in der Rezeptur vorhanden ist, desto mehr nimmt die Dicke der Filme bei einer Erhöhung des Öl-Anteils zu (Abbildung 27).

Prinzipiell ist zu erwarten, dass eine Zunahme des Feststoffanteiles in der Rezeptur zu dickeren Filmen führt, da diese durch Verdunstungstrocknung hergestellt werden. Dies wurde auch durch die experimentellen Daten festgestellt.

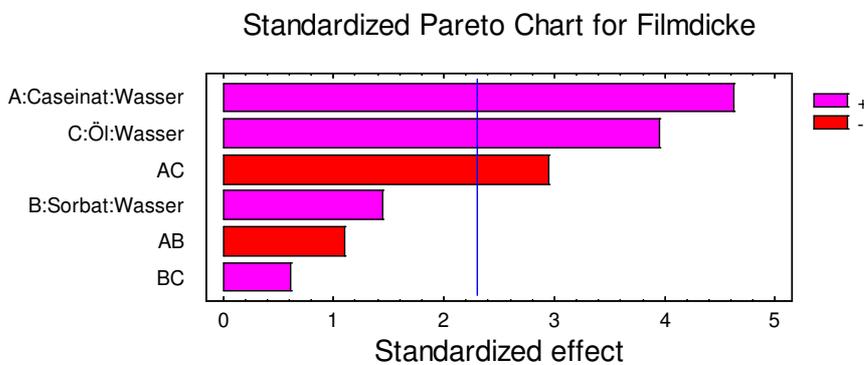


Abbildung 26: Pareto-Diagramm der Filmdicke

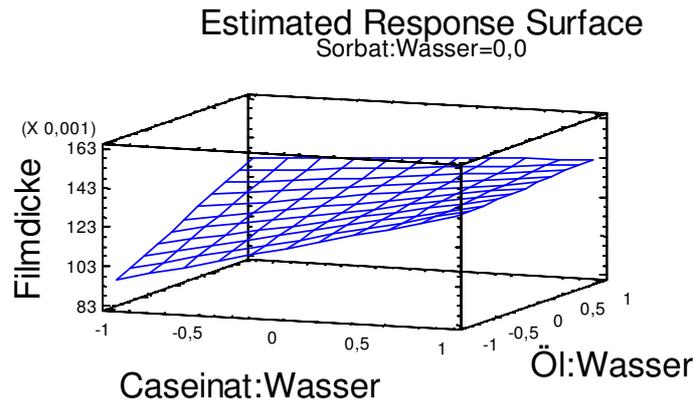


Abbildung 27: Response-Surface-Plot der Filmdicke (Calcium-Caseinat und Maiskeimöl)

### 6.2.2. WVTR und WVP

Die Faktoreffekte für WVTR und WVP sind in Tabelle 28 wiedergegeben.

Die Wassertransmissionsrate wird signifikant vom Öl- und Calcium-Caseinat-Anteil des Coatings beeinflusst, aber es besteht auch eine Wechselwirkung zwischen den beiden Eigenschaften. Sowohl Öl als auch Calcium-Caseinat zeigen einen negativen Einfluss auf die Wassertransmissionsrate (Abbildung 28). Vor allem bei einem niedrigen Öl-Gehalt, wird der Einfluss des Calcium-Caseinats deutlich und die Wassertransmissionsrate nimmt mit steigendem Calcium-Caseinat-Gehalt stärker ab (Abbildung 29).

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird ebenfalls signifikant von Calcium-Caseinat und der Wechselwirkung aus Calcium-Caseinat und Öl beeinflusst, jedoch hat Öl selbst keine signifikanten Einfluss (Abbildung 30). Außerdem hat Calcium-Caseinat nicht wie bei der Wasserdampftransmissionsrate einen negativen Effekt, es kommt also zu einer Zunahme der Wasserdampfdurchlässigkeit, wenn mehr Calcium-Caseinat im Coating eingesetzt wird. Je weniger Calcium-Caseinat vorhanden ist, desto größer ist auch der Einfluss des Öls auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Aber auch hier ist die Art des Einflusses gegenteilig zur Wassertransmissionsrate: je mehr Öl, desto größer die Wasserdampfdurchlässigkeit (Abbildung 31).

Die Filmdicke ist positiv signifikant von Calcium-Caseinat beeinflusst. Da die Filmdicke in die Berechnung zur Wasserdampfdurchlässigkeit eingeht, ist diese logischerweise von ebenfalls vom Calcium-Caseinat beeinflusst, auch wenn die

## EIGENSCHAFTEN DER FILME

Wassertransmissionsrate negativ vom Caseinat beeinflusst ist, da der positive Einfluss aus der Filmdicke überwiegt.

Gerade die Umkehrung des Effektes des Öls von der Wasserdampftransmission zur Wasserdampfdurchlässigkeit bedarf einer Erklärung. Auf die Wassertransmissionsrate hat Öl einen signifikant negativen Einfluss, auf die Filmdicke einen signifikant positiven. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit spielt Öl letztendlich keine signifikante Rolle mehr.

Eine Wechselwirkung zwischen Caseinat und Öl tritt sowohl bei Wassertransmissionsrate als auch bei Wasserdampfdurchlässigkeit auf, jedoch kehrt sich der Effekt um. Dies ist auch durch den Einfluss der Filmdicke zu erklären.

Kalium-Sorbat hat sowohl auf die Wassertransmissionsrate als auch auf die Wasserdampfdurchlässigkeit keinen signifikanten Einfluss.

Prinzipiell ist zu erwarten, dass es mit der Zugabe von Calcium-Caseinat zu einer Zunahme der Wasserdampfdurchlässigkeit kommt, da es sich hierbei um eine hydrophile Substanz handelt, gleiches gilt für Kalium-Sorbat. Jedoch sind die Ergebnisse für den Einfluss des Maiskeimöls anders als erwartet. Dies liegt zum einen an der Berechnung der Wasserdampfdurchlässigkeit, bei der die Filmdicke einen großen Einfluss hat. Zum anderen kann es aber durchaus möglich sein, dass die einfache Zugabe eines hydrophoben Stoffes keinen negativen Einfluss auf die Wasserdampfdurchlässigkeit hat. So ein Verhalten wird auch bei Stärkefilmen festgestellt, zu denen Bienenwachs hinzugefügt wird (AURAS et al., 2009). Die Feuchtigkeitsbarriere-Leistung ist stark mit der polymeren Matrix selbst verbunden, da Wassermoleküle vorzugsweise durch das kontinuierliche hydrophile Netzwerk dringen. Die Effizienz der Feuchtigkeitsbarriere essbarer Filme kann deshalb nicht einfach durch die Addition hydrophober Materialien zur Rezeptur erfolgen, es sei denn eine homogene und durchgängige Lipid-Schicht wird über die Hydrokolloid-Matrix gelegt. Solch eine Phasentrennung ist schwer zu erreichen. Hohe thermische Behandlung der Emulsionen beeinflusste weder signifikant die Größe der Fettkügelchen und die Verteilung innerhalb des Films, noch die Wasserdampfdurchlässigkeit (KARBOWIAK et al., 2007). Eine Umkehrung des Effekts ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass die Kohäsionskräfte der Matrix durch die Ölzugabe beeinflusst werden. Durch diese Kräfte wird das Transportphänomen durch den Film trotz des hydrophoben Charakters des Öles hervorgerufen. Dies war zumindest bei Chitosan-Filmen der Fall. Eine Zugabe von Öl ist letztlich nur effektiv, wenn geringe Anteile an Öl hinzugefügt werden

## EIGENSCHAFTEN DER FILME

und eine Hochdruck-Homogenisierungsmethode angewendet wurde (BONILLA et al., 2012). Zudem erreicht die Ölzugabe bei einem bestimmten Wert ihr Maximum. Bis dahin kann eine Reduktion der Wasserdampfdurchlässigkeit festgestellt werden, darüber hinaus kommt es zum gegenteiligen Effekt (GARCÍA et al., 2000), wie im vorliegenden Fall.

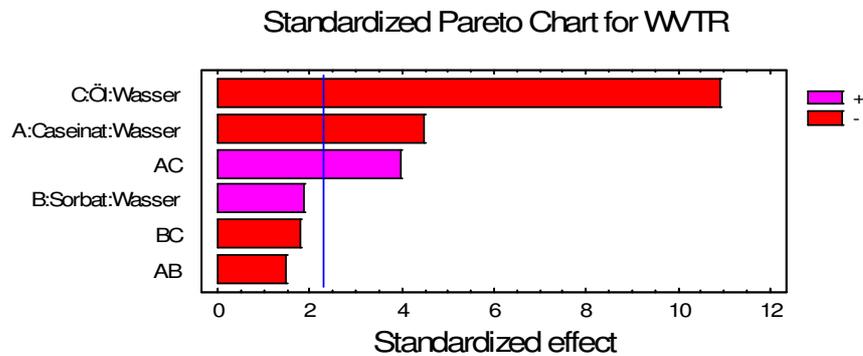


Abbildung 28: Pareto-Diagramm der Wasserdampftransmissionsrate

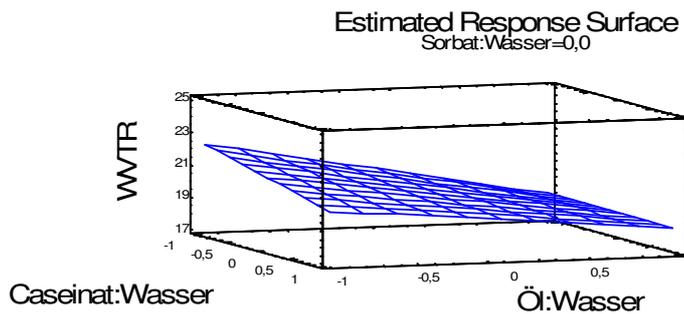


Abbildung 29: Response-Surface-Plot der WVTR (Calcium-Caseinat und Maiskeimöl)

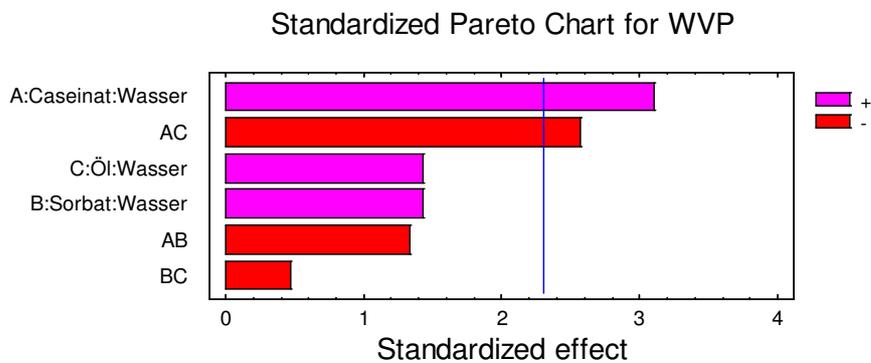


Abbildung 30: Pareto-Diagramm der Wasserdampfdurchlässigkeit

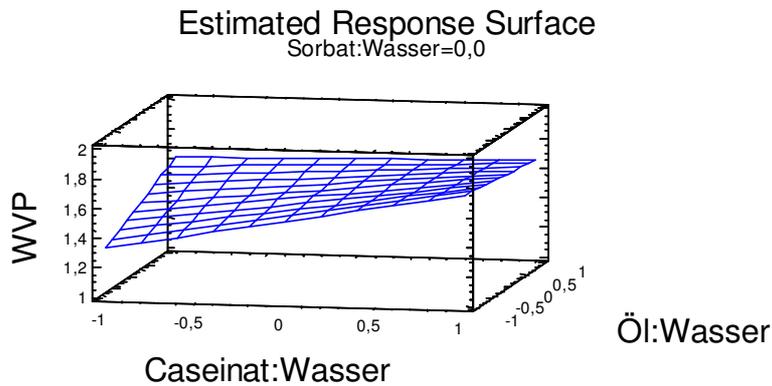


Abbildung 31: Response-Surface-Plot der WVP (Calcium-Caseinat und Maiskeimöl)

### 6.2.3. Dehnungseigenschaften

Zur Auswertung der Dehnungseigenschaften werden die Steigung der Aufwärtsbewegung und die Fläche unter der Kurve vom Nullpunkt bis zur maximalen Kraft. Zudem wird die Steigung der Kurve bis zum Maximalpunkt untereinander verglichen. Die Steigungen werden allerdings nicht über den gesamten Bereich der Kurve ermittelt, sondern nur der obere Teil bis zum Maximalwert, der linear ist, wird herangezogen. Durch die maximale Kraft wird ersichtlich, wie fest der produzierte Calcium-Caseinat-Film ist. Die Steigung hingegen gibt zusätzlich Auskunft über die Elastizität: je größer die Werte für die Steigung sind, desto elastischer ist ein Film. Sind die Werte kleiner, bedeutet dies, dass die Film wenig flexibel gegenüber einer Belastung in Druckrichtung sind. In Abbildung 32 sind exemplarisch erhaltenen Kurven am Versuchspunkt 1 dargestellt. Zur Datenauswertung werden die Fläche unter der Kurve (schraffierter Bereich), maximale Kraft und die Steigung im oberen Bereich der Aufwärtskurve (zwischen den beiden Pfeilen) herangezogen.

Zum einen werden Steigung, maximale Kraft und Fläche unter der Kurve der Messungen mit dem Texture Analyser von Calcium-Caseinat- und Öl-Anteil signifikant beeinflusst. Zum anderen ist auch die Art des Einfluss beider Faktoren auf die Antwortgrößen der Gleiche (Abbildung 33, 34 und 35) wodurch eine Korrelation naheliegend ist. Die Korrelations-Analyse bestätigt den vermuteten Zusammenhang

## EIGENSCHAFTEN DER FILME

(Abbildung 37), weshalb sich die Auswertung lediglich auf die maximale Kraft bezieht. Die maximale Kraft wird deshalb zur Auswertung herangezogen, da diese am einfachsten zu ermitteln ist, es wird jeweils nur ein Messwert verglichen. Bei den anderen untersuchten Größen kann auf Grund ihrer Berechnung ein Fehler mit einfließen.

Calcium-Caseinat wirkt sich positiv auf die Dehnungseigenschaften aus, Öl hingegen negativ (Abbildung 33, 34 und 35). Durch die Zunahme an Calcium-Caseinat im Coating werden die Filme fester und robuster gegenüber mechanischen Einflüssen. Die Zugabe von Öl führt dagegen zu weicheren und elastischeren Überzügen, dieses Verhalten war zu erwarten. Wechselwirkungen der Faktoren wirken sich nicht signifikant auf die Dehnungseigenschaften aus. Auf Grund der Tatsache, dass die Ergebnisse korrelieren, sind lediglich die Response-Surface-Plots für die Steigung angegeben.

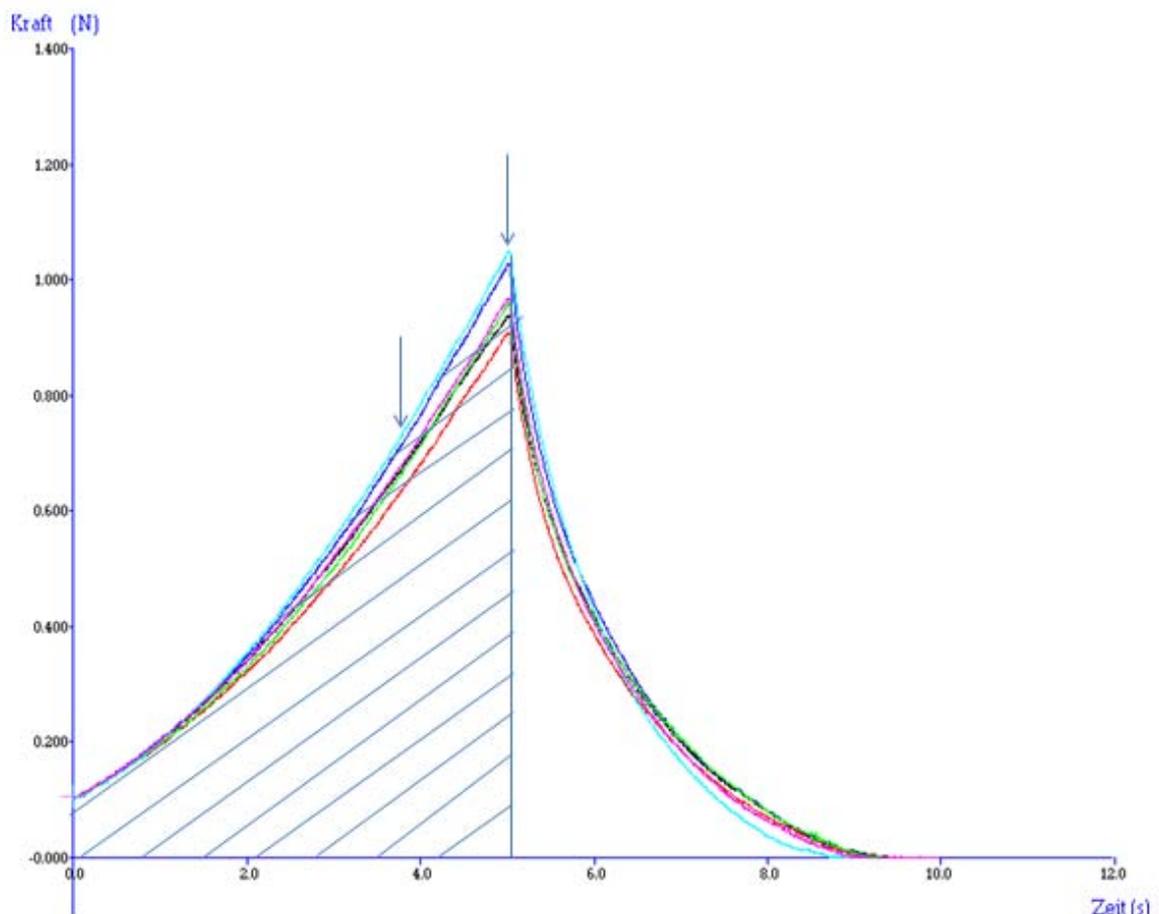


Abbildung 32: Dehnungseigenschaften Zeit-Kraft-Diagramm (Versuchspunkt 1)

# EIGENSCHAFTEN DER FILME

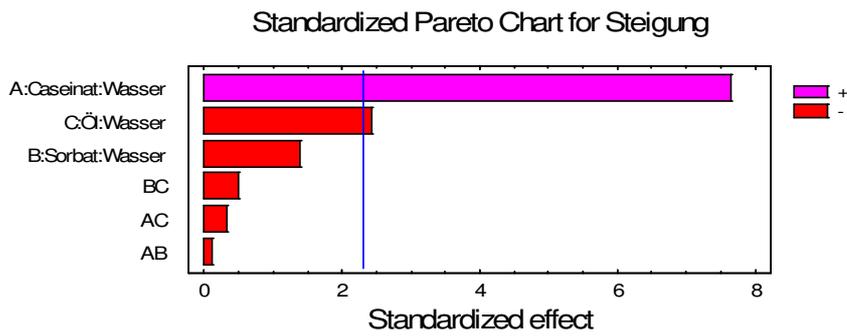


Abbildung 33: Pareto-Diagramm der Steigung

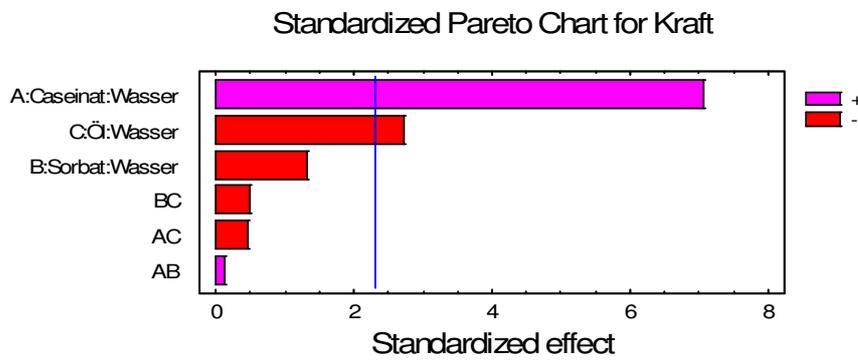


Abbildung 34: Pareto-Diagramm der maximalen Kraft

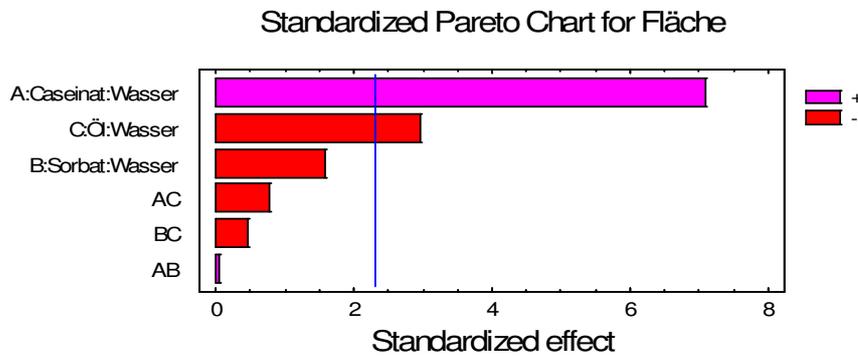


Abbildung 35: Pareto-Diagramm der Fläche

# EIGENSCHAFTEN DER FILME

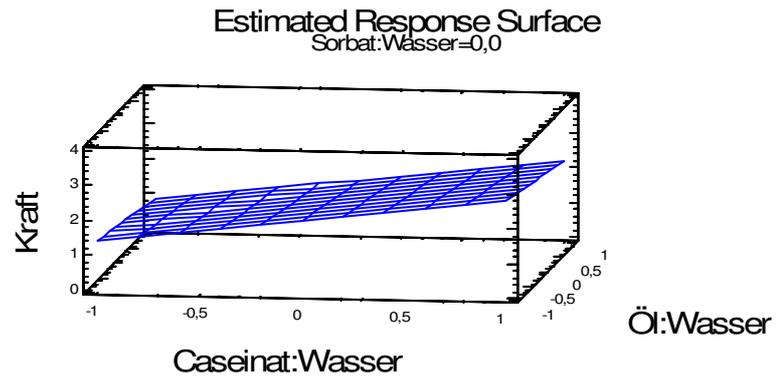


Abbildung 36: Response-Surface-Plot der Kraft (Calcium-Caseinat und Maiskeimöl)

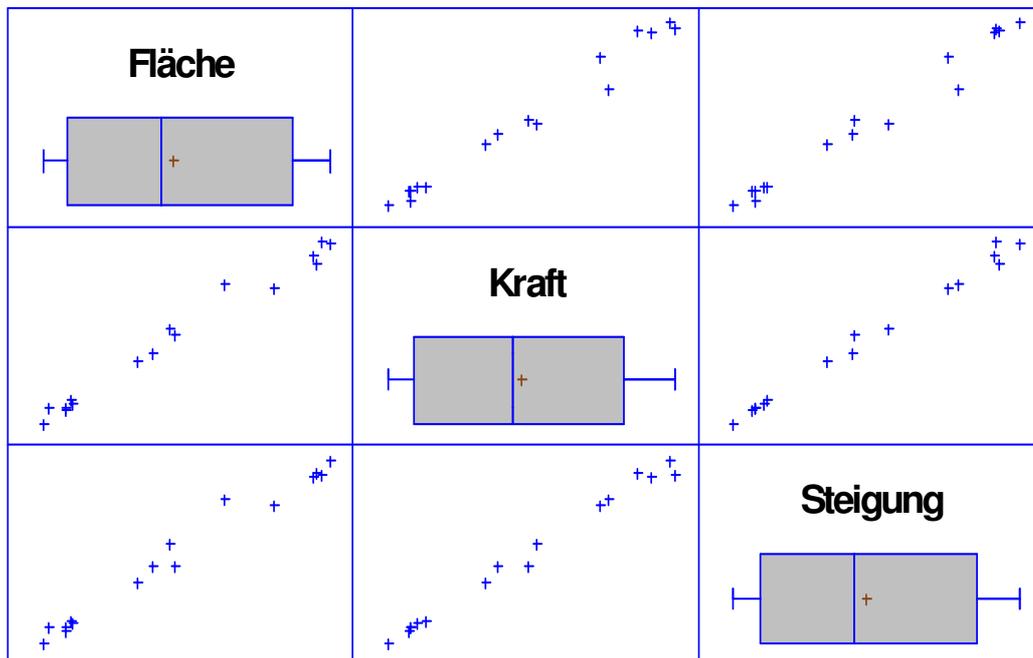


Abbildung 37: Korrelation der Dehnungseigenschaften

### 6.3. Überprüfung der Modelladäquatheit

In Tabelle 24 sind die Regressionspolynome für alle untersuchten Eigenschaften der Emulsionen und Filme wiedergegeben. Die Wahrscheinlichkeit eines linearen Zusammenhanges ist größer, je größer der Wert von  $R^2$  ist. Da dieser allerdings mit der Zunahme an unabhängigen Variablen ebenfalls zunimmt, wird das korrigierte Bestimmtheitsmaß  $R^2(\text{korr.})$  ebenfalls herangezogen.

Mit Hilfe dieser Gleichungen können die jeweiligen Zentralpunkte rechnerisch bestimmt werden. Dies ist nötig, um diese im Anschluss mit den gemessenen Werten mittels t-Test zu vergleichen und die Adäquatheit des Modells zu überprüfen. Die gemessenen Ergebnisse und die errechneten Werte aus der Regressionsanalyse für die Zentralpunkte sind in Tabelle 25 wiedergegeben.

Mittels t-Test werden die errechnete Werte mit den gemessenen Daten verglichen (Gleichung 10), dabei sollte der PW kleiner als 12,7 sein (Anhang). Für Viskosität, Verlustmodul, Filmdicke, WVTR und WVP können die Modelle verwendet werden. Bei der Oberflächenspannung ist das ermittelte Modell formal statistisch nicht-linear, jedoch ist die Abweichung des gemessenen vom berechneten Wert minimal. Die Dichte und die Dehnfestigkeit (maximale Kraft) sollte jedoch mit nicht-linearen Modellen beschrieben werden.

**Tabelle 24: Überprüfung der Modelladäquatheit**

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>gemessener Wert</b>	<b>errechneter Wert</b>	<b>PW</b>
Dichte	g/mL	1,0157	1,0301	90,0881
Oberflächenspannung	mN/m	40,0667	41,7334	29,5720
Viskosität	Pa*s	0,0041	0,0080	12,6470
G''	Pa	0,0230	0,0542	7,6119
Filmdicke	mm	0,1083	0,1466	4,8000
maximale Kraft	N	1,6522	4,8205	113,2520
WVTR	g/m <sup>2</sup> *h	19,1559	18,7385	3,7366
WVP	g*mm/m <sup>2</sup> *h*kPa	1,3713	1,5272	1,1270

## ÜBERPRÜFUNG DER MODELLADÄQUATHEIT

**Tabelle 25: Bestimmtheitsmaß und reduziertes Modell zur Vorhersage der Antwortgrößen**

<b>Antwortgrößen</b>	<b>Modell</b>	<b>R<sup>2</sup></b> [%]	<b>R<sup>2</sup> (korr.)</b> [%]
Dichte	$1,0158+0,0031*X_1+0,0009*X_2-0,0008*X_3$	97,2	95,9
Oberflächenspannung	$38,5865+2,0979*X_3$	76,3	57,3
Filmdicke	$0,12735+0,0128*X_1+0,0109*X_3-0,0082*X_1*X_3$	79,8	74,0
Fläche	$3,8357+1,2709*X_1-0,5302*X_3$	84,0	80,0
Kraft	$1,8207+0,6786*X_1-0,2622*X_3$	84,9	81,1
Steigung	$0,5227+0,2339*X_1-0,0742*X_3$	86,2	82,7
Wasserdampftransmission	$19,8707-0,5628*X_1-1,3735*X_3+0,4990*X_1*X_3$	90,3	86,7
Wasserdampfdruck	$1,5874+0,1150*X_1+0,0529*X_3-0,0953*X_1*X_3$	60,3	45,8
Viskosität	$0,0038+0,0008*X_1-0,0003*X_2$	94,2	92,8
Verlustmodul	$0,0264+0,0053*X_1-0,0015*X_2$	90,8	93,3

X<sub>1</sub>: Caseinat:Wasser, X<sub>2</sub>: Sorbat:Wasser, X<sub>3</sub>: Öl:Wasser

R<sup>2</sup>: Bestimmtheit

## 7. Schlussfolgerung

Auf Grund der Tatsache, dass die Barriereeigenschaft gegenüber Feuchtigkeit zu einer der wichtigsten Kriterien essbarer Lebensmittelüberzüge zählt, liegt auch der Fokus auf den Ergebnissen der Wasserdampfdurchlässigkeit. Anders als erwartet führt eine Zugabe von Maiskeimöl nicht zwangsläufig zu einer Reduktion der Durchlässigkeit gegenüber Feuchtigkeit. Dies liegt mitunter daran, dass Öl die kohäsiven Wechselwirkungen der Matrix beeinflusst, weshalb die Barriereeigenschaften nicht mehr gegeben sind, obwohl die Matrix an sich an hydrophoben Anteilen gewonnen hat. Zudem können sich trotz erhöhtem Öl-Anteil Wassermoleküle in das hydrophile einlagern, wodurch ebenfalls die Werte der Wasserdampfdurchlässigkeit nicht reduziert werden. Der Einfluss von Öl auf die Wasserdampfdurchlässigkeit wird vor allem bei einem geringen Calcium-Caseinat deutlich. Bei einem hohen Calcium-Caseinat-Gehalt führt eine Abnahme des Öl-Anteils zu einer Reduktion der Wasserdampfdurchlässigkeit von  $1,7280 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$  auf  $1,61625 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$ . Liegt der Gehalt an Calcium-Caseinat niedriger, kommt es bei einer Zugabe von Öl zu einer Abnahme der Wasserdampfdurchlässigkeit von  $1,5937 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$  auf  $1,14615 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$ . Letztendlich ist eine Erhöhung an Lipiden in der Rezeptur von essbaren Filmen und Coatings nur in Maßen sinnvoll.

Die Umkehrung der Faktorauswirkung bei WVTR und WVP in der vorliegenden Arbeit ist vor allem durch den Einfluss der Filmdicke zu erklären. Da die Wasserdampfdurchlässigkeit ein berechneter Wert aus Wassertransmissionsrate und Filmdicke ist, nehmen diese ebenfalls Einfluss auf die Ergebnisse der Barriereeigenschaft gegenüber Feuchtigkeit.

Signifikanten Einfluss zeigen Calcium-Caseinat und Öl auch bei der Filmdicke. Der positive Effekt der beiden Faktoren wirkt sich wie bereits erwähnt auch auf die Ergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit aus. Auch bei der Filmdicke wird deutlich, dass bei einem geringeren Anteil an Calcium-Caseinat der Einfluss von Öl größer wird. Die Schwankungsbreite liegt hier bei  $0,0965\text{-}0,1337 \text{ mm}$ , wohingegen bei einem hohen Calcium-Caseinat-Gehalt die Dicke zwischen  $0,1374\text{-}0,1429 \text{ mm}$  variiert.

Daneben sind jedoch auch die Dehnungseigenschaften von Interesse wobei die untersuchten Charakteristika untereinander korrelieren. Calcium-Caseinat bewirkt, dass die

## SCHLUSSFOLGERUNG

Filme fester und stabiler sind. Öl hat ebenfalls einen signifikanten, aber negativen Einfluss. Ist Calcium-Caseinat in der Rezeptur vorhanden, wird im Schnitt eine Kraft von 2,43 N benötigt, um einen Film zu dehnen, bei Abwesenheit des Proteins müssen lediglich 1,14 N aufgewendet werden. Letztendlich bewirkt daher eine Kombination aus Calcium-Caseinat- und Öl-Zugabe feste, aber flexible Lebensmittelüberzüge.

Da essbare Filme und Coatings aus filmbildenden Emulsionen hergestellt werden, wurden deren Eigenschaften ebenfalls untersucht. Auf die Oberflächenspannung zeigt hauptsächlich Öl einen Effekt, je mehr Öl hinzugefügt wird, desto größer ist die Oberflächenspannung. Die Öl-Zunahme führt zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung von 36,4886 mN/m auf 40,6844 mN/m.

Auf die Dichte nehmen alle Rezepturbestandteile signifikanten Einfluss. Calcium-Caseinat und Kalium-Sorbat erhöhen die Dichte, da durch sie der Feststoffanteil zunimmt, Öl hingegen setzt die Dichte herab.

Die Viskosität der filmbildenden Emulsionen nimmt durch Calcium-Caseinat sowie Öl zu und durch Kalium-Sorbat ab. Durch Calcium-Caseinat liegt der Wert der Viskosität durchschnittlich bei 0,0047 Pa\*s, ohne reduziert sich der Wert auf 0,0030 Pa\*s. Die Kenntnis des Fließverhaltens ist dahingehend von Interesse, da bei der Herstellung und Verarbeitung Scherkräfte auf die Lösungen einwirken. Zwar weisen alle untersuchten Emulsionen thixotropes Verhalten, dies wird aber durch die Veränderung der Bestandteile nicht in seiner Ausprägung beeinflusst.

Durch die Oszillationsversuche wurde festgestellt, dass in allen Fällen die filmbildenden Lösungen mehr elastische als viskose Anteile aufweisen. Darüber hinaus wird das Speichermodul nicht signifikant von den variierten Substanzen beeinflusst, das Verlustmodul hingegen positiv von Calcium-Caseinat und Öl. Der Wert für das Verlustmodul nimmt durch die Zugabe von Calcium-Caseinat von 0,0211 Pa auf 0,0317 Pa zu. Letztendlich resultiert die Änderung der Viskoelastizität durch Rezepturänderungen in der Änderung des viskosen Anteils.

Auffallend ist, dass Kalium-Sorbat auf nur sehr wenige Eigenschaften signifikante Auswirkungen zeigt. Dadurch kann diese antimikrobielle Substanz letztendlich ohne merkliche Veränderungen von filmbildender Lösung und daraus hergestellten essbaren Lebensmittelüberzügen eingesetzt werden. Folglich gewinnen Filme und Coatings neben ihren haltbarkeits-verlängernden Funktionen zusätzlich hemmende Eigenschaften

## SCHLUSSFOLGERUNG

gegenüber Mikroorganismen. Deshalb werden essbare Filme und Coatings noch interessanter als alternative Lebensmittelverpackungen.

Im Vergleich zu einem bereits im Handel erhältlichen Coatings für Käse zeigen sich durchaus vergleichbare Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit.

Die gekauften Filme waren mit einer Dicke von 0,22 mm etwa doppelt so dick als die hergestellten, die durchschnittlich 0,13 mm dick waren. Die Wassetransmissionsrate ist bei dem im Handel erhältlichen Produkt mit  $7,66 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$  deutlich niedriger als bei jenen aus Calcium-Caseinat ( $18,87 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ ). Jedoch zeigen sich bei der Wasserdampfdurchlässigkeit vergleichbare Werte:  $1,21 \text{ g}\cdot\text{mm/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$  für das gekaufte Coating und  $1,59 \text{ g}\cdot\text{mm/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa}$  durchschnittlich für die hergestellten Filme. Auf Grund dieser Tatsache lässt sich abschließend feststellen, dass von Seiten der Wasserdampfdurchlässigkeit konkurrenzfähige Ergebnisse bei dünneren Filmen erzielen lassen.

In Tabelle 26 sind die untersuchten Eigenschaften und die darauf Einfluss nehmenden Faktoren zusammengefasst.

**Tabelle 26: Zusammenfassung**

<b>Eigenschaft</b>	<b>Auswirkung der Rezepturbestandteile</b>		
	<b><u>Calcium-Caseinat</u></b> Wasser	<b><u>Kalium-Sorbat</u></b> Wasser	<b><u>Maiskeimöl</u></b> Wasser
Dichte	+	+	-
Oberflächenspannung	n.s.	n.s.	+
Viskosität	+	-	+
Thixotropie	n.s.	n.s.	n.s.
Speichermodul	n.s.	n.s.	n.s.
Verlustmodul	+	-	+
Phasenverschiebungswinkel	+	-	n.s.
Filmdicke	+	n.s.	+
maximale Kraft	+	n.s.	-
WVTR	-	n.s.	-
WVP	+	n.s.	n.s.

n.s.: nicht signifikant

## 8. Zusammenfassung

Aus vielfältigen Gründen werden essbare Lebensmittelüberzüge immer stärker nachgefragt. Dies liegt zum einen an der Tatsache, dass eine Reduktion der synthetischen, nicht abbaubaren Verpackungen sowohl vom Konsumenten als auch vom Gesetzgeber gefordert wird. Zum anderen steigt die Nachfrage nach länger haltbaren Lebensmitteln, die zudem noch einfach und praktisch verpackt sind. Essbare Filme und Coatings aus natürlichen Materialien stellen daher eine Alternative dar. Insbesondere dann, wenn eine Kombination der haltbarkeitsverlängernden Eigenschaften durch das Coating per se mit antimikrobiellen Zusatzstoffen realisierbar ist.

Wichtig für den Gebrauch solcher Filme und Coatings sind ihre Eigenschaften. Dabei stehen Barriereeigenschaften, vor allem die gegen Feuchtigkeit im Vordergrund, da diese entscheidend für eine Verlängerung der Haltbarkeit sind. Aber auch mechanische und physikalische Eigenschaften wie Oberflächenspannung, Dichte und Fließverhalten der Emulsionen sowie die Dehnungseigenschaften der Filme sind von Interesse. Um eine gute Anwendung gewährleisten zu können, müssen essbare Lebensmittelüberzüge daher adäquate Werte für Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen, bei guten Eigenschaften gegenüber mechanischer Belastung. Zudem sollte das antimikrobielle Agens keinen Einfluss auf die gewünschten Eigenschaften nehmen. Dadurch ist es möglich, schon bestehende Rezepturen problemlos mit Substanzen zu versehen, die eine hemmende Wirkung gegenüber Mikroorganismen haben.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die verwendete antimikrobielle Substanz (Kalium-Sorbat) nur sehr wenig Einfluss auf die Eigenschaften des hergestellten essbaren Lebensmittelüberzuges nimmt. Darüber hinaus wurde ebenfalls festgestellt, dass eine Zugabe von hydrophoben Substanzen wie Maiskeimöl zu einem hydrophilen Coating nicht automatisch mit einer Reduktion der Wasserdampfdurchlässigkeit verbunden ist. Calcium-Caseinat nimmt nahezu auf alle Eigenschaften Einfluss, verändert man dessen Gehalt.

Im Vergleich mit den gekauften Produkten zeigen die aus Calcium-Caseinat hergestellten Coatings vergleichbare Werte. Bei dünneren Filmen wird eine ähnliche Wasserdampfdurchlässigkeit erzielt.

## 9. Summary

The demand of edible films and coating is increasing because of several reasons. On the one hand there is a request from the consumer as well as from the legislation for the reduction of synthetic packaging material that is not degradable. On the other hand, there is a market for food products with extended shelf life plus a simple and a practically packaging material. Therefore edible films and coatings made from natural materials might be an alternative solution. In particular if there is a combination of extended shelf life of the edible coating as such and antimicrobial additives is possible.

The properties of edible films and coatings are important for their application. Barrier properties are relevant characteristics especially moisture barrier properties because they are essential for the extension of shelf life. However there are also mechanical and physical properties of interest like surface tension, density, flow behaviour and tensile properties. In order to ensure a good application, edible coatings have to show good values for water vapour permeability while having good properties on applied mechanical stress. In addition the antimicrobial additive shouldn't have any influence on these properties. Therefore it is possible to use existing formulations with antimicrobial agents.

The present work shows that the applied antimicrobial agent (potassium-sorbat) has just little impact on the characteristics of the produced edible coatings. Furthermore it was assessed, that the addition of hydrophobic agents like corn oil to a hydrophilic coating doesn't necessarily imply a reduction of water vapour permeability. Calcium-Caseinat is influencing almost all of the reviewed properties if its varying its content.

Comparing the products which are available in the market with the coatings made from calcium-caseinate shows comparable results. Similar values for water vapor transmission are obtained with thinner films.

## 10. Literaturverzeichnis

- ANONYM: Benutzerhandbuch Krüss EasyDyne Tensiometer. Firmenschrift der Krüss GmbH, Hamburg. (2006-2007).
- ANONYM: Benutzerhandbuch Texture Analyser. Firmenschrift von Stable Micro Systems. (2001).
- ANONYM: Käseverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. April 1986 (BGBl. I S. 412), die zuletzt durch Artikel 4 der Verordnung vom 17. Dezember 2010 (BGBl. I S. 2132) geändert worden ist.
- AL-HASSAN, A. A. und M. H. NORZIAH: Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *FOOD HYDROCOLLOID* 26 (2012) 108-117.
- ATARÉS, L.; J. BONILLA und A. CHIRALT: Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *J FOOD ENG* 100 (2010) 678-687.
- AURAS, R.; B. ARROYO und S. SELKE: Production and properties of spin-coated cassava-starch-glycerol-beeswax films. *STARCH/STÄRKE* 61 (2009) 463-471.
- BERGO, P. und P. J. A. SOBRAL: Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *FOOD HYDROCOLLOID* 21 (2007) 1285-1289.
- BILIADERIS, C. G.; A. LAZARIDOU und I. ARVANITTOYANNIS: Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. *CARBOHYD POLYM* 40 (1999) 29-47.
- BONILLA, J.; L. ATARÉS; M. VARGAS und A. CHIRALT: Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films. *FOOD HYDROCOLLOID* 26 (2012) 9-16.
- BOURNE, M.: Food Texture and viscosity: concept and measurement. 2. Auflage, Academic Press, San Diego. 0-12-119062-5 (2002) 244 ff.
- BRAULT, D.; G. D'APRANO und M. LACROIX: Formation of free-standing sterilized edible films from irradiated caseinates. *J AGRIC FOOD CHEM* 45 (1997) 2964-2969.
- BUONOCORE, G. G.; M. A. DEL NOBILE; C. DI MARTINO; G. GAMBACORTA; E. LA NOTTE und L. NICOLAIS: Modeling the water transport properties of casein-based edible coating. *J FOOD ENG* 60 (2003) 99-106.
- BYUN, Y.; A. WARD und S. WHITESIDE: Formation and characterization of shellac-hydroxypropyl methylcellulose composite films. *FOOD HYDROCOLLOID* 27 (2012) 364-370

## LITERATURVERZEICHNIS

- CAGRI, A.; Z. USTUNOL und E. T. RYSER: Antimicrobial, mechanical, and moisture barrier properties of low pH whey protein-based edible films containing p-aminobenzoic or sorbic acids. *J FOOD SCI* 66 (2001) 856-870.
- CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G.; M. A. CERQUEIRA; B. W. S. SOUZA; M. P. SOUZA; J. A. TEIXEIRA und A. A. VICENTE: Physical properties of edible coatings and films made with polysaccharide from *Anacardium occidentale* L.. *J FOOD ENG* 95 (2009) 379-385.
- CASARIEGO, A.; B. W. S. SOUZA; A. A. VICENTE; J. A. TEIXEIRA; L. CRUZ und R. DÍAZ: Chitosan coating surface properties as affected by plasticizer, surfactant and polymer concentrations in relation to the surface properties of tomato and carrot. *FOOD HYDROCOLLOID* 22 (2008) 1452-1459.
- CERQUEIRA, M. A.; A. M. LIMA; B. W. S. SOUZA; J. A. TEIXEIRA; R. A. MOREIRA und A. A. VICENTE: Functional polysaccharides as edible coatings for cheese. *J AGRIC FOOD CHEM* 57 (2009) 1456-1462.
- CERQUEIRA, M. A.; M. J. SOUSA-GALLAGHER; I. MACEDO; R. RODRIGUE-AGUILERA; B. W. S. SOUZA; J. A. TEIXEIRA und A. A. VICENTE: Use of galactomannan edible coating application and storage temperature for prolonging shelf-life of "regional" cheese. *J FOOD ENG* 97 (2010) 87-94.
- CHEN, C.-H.; W.-S. KUO und L.-S. LAI: Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tso leaf gum films. *FOOD HYDROCOLLOID* 23 (2009) 714-721.
- CHIUMARELLI, M. und M. D. HUBINGER: Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch - Carnuba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *FOOD HYDROCOLLOID* 28 (2012) 59-67.
- COLLA, E.; P. J. DO AMARAL SOBRAL und F. C. MENEGALLI: *Amaranthus cruentus* flour edible films: Influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *J AGRIC FOOD CHEM* 54 (2006) 6645-6653.
- DANGARAN, K.; P. M. TOMASULA und P. QI: Structure and function of protein-based edible films and coatings. Hrsg.: M. E. EMBUSCODO und K. C. HUBER, Springer Verlag, Dordrecht. 978-0-387-92824-1 (2009) 25 ff.
- DIAB, T.; C. G. BILIADERIS; D. GERASOPOULOS und E. SFAKIOTAKIS: Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. *J SCI FOOD AGRIC* 81 (2001) 988-1000.
- DI PIERRO, P.; A. SORRENTINO; L. MARINIELLO; C. V. L. GIOSAFATTO und R. PORTA: Chitosan/whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life. *FOOD SCI TECHNOL-LEB* 44 (2011) 2324-2327.

## LITERATURVERZEICHNIS

- DEVLIEGHIERE, F.; A. VERMEULEN und J. DEBEVERE: Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *FOOD MICROBIOL* 21 (2004) 703-714.
- FABRA, M. J.; A. JIMENEZ; L. ATARÉS; P. TALENS und A. CHIRALT: Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. *BIOMACROMOLECULES* 10 (2009) 1500-1507.
- FAJARDO, P.; J. T. MARTINS; C. FUCIÑOS; L. PASTRANA; J. A. TEIXEIRA und A. A. VICENTE: Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. *J FOOD ENG* 101 (2010) 349-356.
- FAMÁ, L.; A. M. ROJAS; S. GOYANES und L. GERSCHENSON: Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *LWT-FOOD SCI TECHNOL* 38 (2005) 631-639.
- FIGURA, L. O.: *Lebensmittelp Physik: Physikalische Kenngrößen – Messungen und Anwendungen*. Springer Verlag, Berlin. 3-540-20337-0 (2004) 150 ff.
- FREITAS, C. Und R. H. Müller: Effects of light and temperature on zeta potential and physical stability in solid lipid nanoparticle (SLN<sup>TM</sup>) dispersions. *INT J PHARM* 168 (1998) 221-229.
- GARCÍA, M.A.; M. N. MARTINO und N. E. ZARITZKY: Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (*Fragaria ananassa*) quality and stability. *J AGRIC FOOD CHEM* 46 (1998) 3758-3767.
- GARCÍA, M.A.; M. N. MARTINO und N. E. ZARITZKY: Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *J FOOD SCI* 65 (2000) 941-947.
- GONTARD, N.; S. GUILBERT und J.-L. CUQ: Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J FOOD SCI* 58 (1993) 206-211.
- GUILBERT, S. und N. GONTARD: Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. In: *Innovations in Food Packaging*. Hrgb.: J. H. HAN, Elsevier Academic Press, London. 0-12-311623-5 (2005) 263 ff.
- HAN, J. H.: New technologies in food packaging: overview. In: *Innovations in Food Packaging*. Hrgb.: J. H. HAN, Elsevier Academic Press, London. 0-12-311623-5 (2005) 3 ff.
- HAN, J.; S. BOURGEOIS und M. LACROIX: Protein-based coatings on peanut to minimise oil migration. *FOOD CHEM* 115 (2009) 462-468.
- HAN, J. H. und A. GENNADIOS: Edible films and coatings: a review. In: *Innovations in Food Packaging*. Hrgb.: J. H. HAN, Elsevier Academic Press, London. 0-12-311623-5 (2005) 239 ff.

## LITERATURVERZEICHNIS

- JIA, D.; Y. FANG und K. YAO: Water vapour barrier and mechanical properties of konjac glucomannan-chitosan-soy protein isolate edible films. *FOOD AND BIOPRODUCTS PROCESSING* 87 (2009) 7-10.
- JIMÉNEZ, A.; M. J. FABRA; P. TALENS und A. CHIRALT: Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. *CARBOHYD POLYM* 82 (2010) 585-593.
- KAMPF, N. und A. NUSSINOVITCH: Hydrocolloid coating of cheeses. *FOOD HYDROCOLLOID* 14 (2000) 531-537.
- KARBOWIAK, T.; F. DEBEAUFORT und A. VOILLEY: Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion-based edible films. *FOOD HYDROCOLLOID* 21 (2007) 879-888.
- KIM, D. N.; J. LIM; I. Y. BAE; H.G. LEE and S. LEE: Effect of hydrocolloid coatings on the heat transfer and oil uptake during frying of potato strips. *J FOOD ENG* 102 (2011) 317-320.
- KITTUR, F. S.; N. SAROJA; HABIBUNNISA und R. N. THARANATHAN: Polysaccharide-based composite coating formulations for shelf-life extension of fresh banana and mango. *EUR FOOD RES TECHNOL* 213 (2001) 306-311.
- KHUYEN, T. H. D.; Z. SINGH und E. E. SWINNY: Edible coatings influence fruit ripening, quality, and aroma biosynthesis in mango fruit. *J AGR FOOD CHEM* 56 (2008) 1361-1370.
- LACROIX, M. und K. COOKSEY: Edible films and coatings from animal origin proteins. In: *Innovations in Food Packaging*. Hrsg.: J. H. HAN, Elsevier Academic Press, London. 0-12-311623-5 (2005) 301 ff.
- McCLEMENTS, D. J.: *Food Emulsions: Principles, practice, and techniques*. CRC Press, Boca Raton. 0-8493-2023-2 (2005) 7.
- Food Emulsions: Principles, practice, and techniques*. David Julian McClements. CRC Press Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. 1999
- MALI, S.; L. B. KARAM; L. P. RAMOS und M. V. E. GROSSMANN: Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *J AGRIC FOOD CHEM* 52 (2004) 7720-7725.
- MALMIRI, H. J.; A. OSMAN; C. P. TAN und R. A. RAHMAN: Effects of edible surface coatings (sodium carboxymethyl cellulose, sodium caseinate and glycerol) on storage quality of berangan banana (*Musa sapientum* cv. Berangan) using response surface methodology. *J FOOD PROCESS PRES* 36 (2012) 252-261.

## LITERATURVERZEICHNIS

- MATSUMURA, S.; N. TOMIZAWA; A. TOKI; K. NISHIKAWA und K. TOSHIMA: Novel poly(vinyl alcohol)-degrading enzyme and the degradation mechanism. *MACROMOLECULES* 32 (1999) 7753-7761.
- NAVARRO-TARAZAGA, M. L.; A. MASSA und M. B. PÉREZ-GAGO: Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. *Angeleno*). *FOOD SCI TECHNOL-LEB* 44 (2011) 2328-2334.
- NIENHAUS, A. und E. H. REIMERDES: *Milcheiweiß für Lebensmittel*. Behr's Verlag, Hamburg. 3-925673-05-9 (1987) 25 ff., 58 ff. und 281 ff.
- OUATTARA, B.; M. GIROUX; R. YEFSAH; W. SMORAGIEWICZ; L. SAUCIER; J. BORSA und M. LACROIX: Microbiological and biochemical characteristics of ground beef as affected by gamma irradiation, food additives and edible coating films. *RADIAT PHYS CHEM* 63 (2002) 299-304.
- OZDEMIR, M. und J. D. FLOROS: Optimization of edible whey protein films containing preservatives for water vapor permeability, water solubility and sensory characteristics. *J FOOD ENG* 86 (2008) 215-224.
- 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.
- PÉREZ-GAGO, M. B.; M. SERRA; M. ALONSO; M. MATEOS und M. A. DEL RÍO: Effect of whey protein- and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples. *POSTHARVEST BIOL TEC* 36 (2005) 77-85.
- PRANOTO, Y.; S. K. RAKSHIT und V. M. SALOKHE: Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. *LWT-FOOD SCI TECHNOL* 38 (2005) 859-865.
- RHIM, J. W. und T. H. SHELHAMMER: Lipid-based edible films and coatings. In: *Innovations in Food Packaging*. Hrgb.: J. H. HAN, Elsevier Academic Press, London. 0-12-311623-5 (2005) 362 ff.
- RIBEIRO, C.; A. A. VICENTE; J. A. TEIXEIRA und C. MIRANDA: Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *POSTHARVEST BIOL TEC* 44 (2007) 63-70.
- RIMBACH, G.; J. MÖHRING und H. F. ERBERSDOBLER: *Lebensmittel-Warenkunde für Einsteiger*. Springer Verlag, Heidelberg. 987-3-642-04485-4 (2010) 23 ff.
- RODRÍGUEZ, M. S.; L. A. ALBERTENGO und E. AGULLÓ: Emulsification capacity of chitosan. *CARBOHYDR POLYM* 48 (2002) 271-276.

## LITERATURVERZEICHNIS

- RODRÍGUEZ, M.; J. OSÉS; K. ZIANI und J. I. MATÉ: Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *FOOD RES INT* 39 (2006) 840-846.
- ROJAS-GRAÜ, M. A.; R. J. AVENA-BUSTILLOS; C. OLSEN; M. FRIEDMAN; P. R. HENIKA; O. MARTÍN-BELLOSO; Z. PAN und T. H. McHUGH: Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate-apple puree edible films. *J FOOD ENG* 81 (2007) 634-641.
- SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; M. VARGAS; C. GONZÁLEZ-MARTINEZ; A. CHIRALT und M. CHÁFER: Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. *FOOD HYDROCOLLOID* 23 (2009) 2102-2109.
- SHEN, X. L.; J. M. WU; Y. CHEN und G. ZHAO: Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *FOOD HYDROCOLLOID* 24 (2010) 285-290.
- SIRIPATRAWAN, U. und S. NOIPHA: Active film from chitosan incorporating green tea extract for shelf life extension of pork sausages. *FOOD HYDROCOLLOID* 27 (2012) 102-108.
- SOBRAL, P. J. A.; F. C. MENEGALLI; M. D. HUBINGER und M. A. ROQUES: Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *FOOD HYDROCOLLOID* 15 (2001) 423-432.
- SOTHORNVIT, R. und J. M. KROCHTA: Plasticizers in edible films and coatings. In: *Innovations in Food Packaging*. Hrsg.: J. H. HAN, Elsevier Academic Press, London. 0-12-311623-5 (2005) 403 ff.
- STEFFE, J. F.: *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press, Michigan. 0-9632036-0-6 (1995) 18 ff.
- STEHLAND, A.: *Basiswissen Statistik: Kompaktkurs für Anwender aus Wirtschaft, Informatik und Technik*. Springer Verlag, Heidelberg. 978-3-642-02667-6 (2010) 249.
- TALENS, P. und J. M. KROCHTA: Plasticizing effects of beeswax and carnuba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films. *J FOOD SCI* 70 (2005) E239-E243.
- TANADA-PALMU, P. S. und C. R. F. GROSSO: Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *POSTHARVEST BIOL TEC* 36 (2005) 199-208.
- VALENCIA-CHAMORRO, S. A.; L. PALOU; M. A. DEL RÍO und M. B. PÉREZ-GAGO: Inhibition of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* by hydroxypropyl methylcellulose-lipid edible composite films containing food additives with antifungal properties. *J FOOD AGRIC FOOD CHEM* 56 (2008) 11270-11278.
- VALENCIA-CHAMORRO, S. A.; M. B. PÉREZ-GAGO; M. A. DEL RÍO und L. PALOU: Curative and preventive activity of hydroxypropyl methylcellulose-lipid edible

## LITERATURVERZEICHNIS

composite coatings containing antifungal food additives to control citrus postharvest green and blue molds. *J AGRIC FOOD CHEM* 57 (2009) 2770-2777.

VANIN, F. M.; P. J. A. SOBRAL; F. C. MENEGALLI; R. A. CARVALHO und A. M. Q. B. HABITANTE: Effect of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *FOOD HYDROCOLLOID* 19 (2005) 899-907.

VARGAS, M.; A. PERDONES; A. CHIRALT; M. CHÁFER und C. GONZÁLEZ-MARTÍNEZ: Effect of homogenization conditions on physicochemical properties of chitosan-based film-forming dispersions and films. *FOOD HYDROCOLLOID* 25 (2011) 1158-1164.

XU, S.; X.CHEN und D.-W. SUN: Preservation of kiwifruit coated with an edible film at ambient temperature. *J FOOD ENG* 50 (2001) 211-216.

ZIANI, K.; J. OSES; V. COMA und J. I. MATÉ: Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *FOOD SCI TECHNOL-LEB* 41 (2008) 2159-2165.

ANHANG - ROHDATEN

(1- $\alpha$ )-Quantile  $t_{df, 1-\alpha}$  der t- Verteilung (STEHLAND, 2010)

<i>df</i>	$1 - \alpha$			
	0.95	0.975	0.99	0.995
1	6.3138	12.706	31.821	63.657
2	2.9200	4.3027	6.9646	9.9248
3	2.3534	3.1824	4.5407	5.8409
4	2.1318	2.7764	3.7469	4.6041
5	2.0150	2.5706	3.3649	4.0321
6	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074
7	1.8946	2.3646	2.9980	3.4995
8	1.8595	2.3060	2.8965	3.3554
9	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498
10	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693
11	1.7959	2.2010	2.7181	3.1058
12	1.7823	2.1788	2.6810	3.0545
13	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123
14	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768
15	1.7531	2.1314	2.6025	2.9467
16	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208
17	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982
18	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784
19	1.7291	2.0930	2.5395	2.8609
20	1.7247	2.0860	2.5280	2.8453
30	1.6973	2.0423	2.4573	2.7500
40	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045
50	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778
60	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603
70	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479
80	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387
90	1.6620	1.9867	2.3685	2.6316
100	1.6602	1.9840	2.3642	2.6259
200	1.6525	1.9719	2.3451	2.6006
300	1.6499	1.9679	2.3388	2.5923
400	1.6487	1.9659	2.3357	2.5882
500	1.6479	1.9647	2.3338	2.5857

## LEBENS LAUF

### **Kathrin Scharl, Bakk. techn.**

#### Persönliche Angaben

---

Geburtsdatum 7. April 1985  
Geburtsort Schwandorf  
Anschrift Khunnngasse 15/28  
A-1030 Wien  
E-Mail [kathrin.scharl@web.de](mailto:kathrin.scharl@web.de)  
Telefon +43 (0) 699 179 11 0 11



#### Ausbildung

---

seit 01/2011 **Studium der Lebensmittelwissenschaft und -technologie**  
*Universität für Bodenkultur Wien*

10/2007 - 01/2011 **Studium der Lebensmittel- und Biotechnologie**  
**Abschluss Bakkalaurea der technischen Wissenschaften**  
*Universität für Bodenkultur Wien*

10/2004 - 10/2007 **Studium der Biologie**  
*Universität Regensburg*

09/1995 - 06/2004 **Abitur**  
*Carl-Friedrich-Gauß Gymnasium Schwandorf*

#### Berufserfahrung

---

seit 02/2013 **Food Safety & Sensory Technologist**  
*Mars Austria OG*

01/07 - 31/08/2012 **Projektleiterin in der Hygieneauditierung**  
01/02 - 29/02/2012 *Wirtschaftskammer Kärnten*  
27/06 - 31/08/2011

- Kontrolle von Gastronomiebetrieben im Bereich Hygiene
- Mikrobiologische Überprüfung der Küche
- Zusammenarbeit mit der Lebensmittelkontrolle
- Probenahme von Speiseeis
- Einschulung einer neuen Mitarbeiterin

22/11/2011 -31/03/2012 **Projektmitarbeiterin in der IT**  
01/04 - 31/05/2011 *Eurofins ofi Lebensmittelanalytik*

- Erfassung aller Analysen
- Datenpflege

07/11 - 14/11/2011 **Projekt-Mitarbeiterin im Hygieneteam**  
*DO&CO International (Formel 1 Abu Dhabi)*

## LEBENS LAUF

- Kontrolle auf Einhaltung der Hygienevorschriften
- Reinigungskontrollen
- Rückstellmustermanagement

26/06 - 31/08/2010

**Praktikum im Labor**  
***PAGO Fruchtsaft GesmbH***

- Produktionsrundgänge
- Mikrobiologische, chemische und sensorische Untersuchung der Produkte
- Wareneingangskontrolle
- Trinkwasseruntersuchung

01/06 – 11/09/2009

**Praktikum in der Qualitätssicherung**  
***WOLF Management GmbH***

- Produktionsrundgänge
- Reklamationsbearbeitung
- Probenahme für mikrobiologische Untersuchungen
- Vorbereitung der Produktverkostung
- Fettgehalt-Analyse der Produkte

### Zusatzqualifikationen

---

**Sprachen**

Deutsch: Muttersprache  
Englisch: sehr gut in Wort und Schrift  
Französisch: gut in Wort und Schrift  
Arabisch: Grundkenntnisse

**PC-Kenntnisse**

MS Office  
MS Access  
SAP  
Statgraphics

**Führerschein**

Klasse B

### Ehrenamtliche Tätigkeiten

---

07/06 – 29/06/2008

**Entrance Volunteer**  
***UEFA Euro 2008***

17/05 – 24/05/2002  
6/06 – 20/06/2003

**Kinder- und Jugendbetreuung**  
***Kolping-Familienhotel Lambach***

### Interessen

---

Städtereisen  
Kochen  
Lesen