

**Einflussfaktoren auf die funktionellen Eigenschaften essbarer
Folien bei aquaplastischer Extrusion**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

der

Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt am: 05.07.2007

von

Dipl.-Ing. Ansgard Warken-Kopatz

aus

Siegburg

Referent:	Prof. Dr. B. Kunz
Korreferent:	Prof. Dr. R. Galensa
Tag der mündlichen Prüfung:	07.12.2007
Publikation	2008

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2004 bis Juni 2007 während meiner Tätigkeit am Institut für Ernährungs- und Lebensmittelwissenschaften der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Benno Kunz für die Übernahme des Hauptreferats, die Gewährung von großen Freiräumen und eigenverantwortlichem Arbeiten sowie für das mir entgegen gebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Rudolf Galensa danke ich für die Übernahme des Korreferats und das große Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Schlösser, Herrn Schiffmann und Herrn Arnold von der Firma Kuhne Anlagenbau GmbH in St. Augustin für die Zusammenarbeit in den verschiedenen Projekten.

Sehr verbunden fühle ich mich meinen Diplomanden und Praktikanten. Zusammen haben wir das Unmögliche möglich gemacht. Danke Birgit Korb, Gertit Köplin, Ilka Scholz, Juan Luis Sarabia, Liudmilla Agaralova, Margit Ebberts, Paty, Sarah Dzurczik, Thorsten Rohm und Vincent Jakob.

Meinen aktiven und ehemaligen Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den Zusammenhalt in schwierigeren Zeiten, insbesondere meiner Bürokollegin Nadine Schulze, Frau Rita Caspers-Weiffenbach für die gemeinsame Bewältigung des „Silberprojektes“, und natürlich denjenigen, die mir bei der Durchsicht meiner Arbeit behilflich waren: Frau Dr. Jenny Weißbrodt, Herr Dr. Thiele, Nadine Schulze und Robert Pospiech.

Meinen Freunden und ganz besonders meinen Eltern für die stetige Unterstützung.

Besonderer Dank gilt meinem Mann, Florian Warken. Zusammen können wir auch zur gleichen Zeit zwei Doktorarbeiten abgeben.

meinem Opa (†)

Otto Kopatz

Einflussfaktoren auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien bei aquaplastischer Extrusion

Qualitativ hochwertige, biologisch abbaubare und essbare Lebensmittelverpackungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewinnen zunehmend an Bedeutung. Essbare Folien müssen je nach deren Anwendung unterschiedliche Anforderungen bezüglich mechanischer Stabilität, Elastizität, selektiver Permeation und Wasserlöslichkeit erfüllen. Herkömmliche Extrusionsverfahren können zur Herstellung solcher Folien aufgrund zu hoher Prozesstemperaturen nur begrenzt eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit eines durch Wasser plastifizierten, und damit in der Temperatur gesenkten expansionsfreien Extrusionsverfahrens zur Herstellung essbarer Folien auf Hydrokolloidbasis untersucht. Das Ziel ist eine umfassende Beschreibung sämtlicher Einflussfaktoren auf die funktionellen Eigenschaften der erzeugten Folien.

Im ersten Abschnitt der Arbeit erfolgt unter Verwendung von Wasser als Plastifizierungsmittel und Beachtung des Glasübergangsphänomens die Entwicklung und Verifizierung der aquaplastischen Extrusion. Diesem folgt eine für das neue Verfahren notwendige Materialauswahl, bei der die zur Extrusion notwendigen Phasenumwandlungen quantitativ durch die DTA und qualitativ durch die Erstellung von Viskogrammen bewertet werden. Nach Auswahl von Casein als Basismaterial für weitere Folien werden durch Kombination mit den anderen, sich unter Temperatureinfluss irreversibel verfestigenden Materialien deren Einflüsse auf die funktionellen Eigenschaften aquaplastisch extrudierter Caseinfolien untersucht. Der zweite Abschnitt der Arbeit beschreibt die Einflüsse der Extrusionsparameter und wichtiger Faktoren. Die Auswirkungen der pH-Wertvariation, der Zugabe von weiteren Plastifizierungsmitteln, von hydrophoben Zusätzen und der Faserzugabe auf die funktionellen Eigenschaften der Folien stehen im Vordergrund der Betrachtung. Im dritten Abschnitt werden abschließend verschiedene Vernetzungsmethoden bezüglich ihres Potentials, die mechanischen Eigenschaften zu steigern, bewertet. Dabei werden physikalische von chemischen Methoden unterschieden und Wechselwirkungen der vernetzenden Agenzien untereinander aufgezeigt.

Die vorliegende Arbeit liefert somit eine umfassende Analyse der, die funktionellen Eigenschaften beeinflussenden Faktoren bei der aquaplastischen Extrusion essbarer Folien. Damit führt die Arbeit zu einem besseren Verständnis der Vorgänge bei der Folienbildung mittels aquaplastischer Extrusion. Diese grundlegenden Untersuchungen können dazu dienen, die zielgerichtete Auswahl und Kombination von Materialien und Parametern hinsichtlich gewünschter funktioneller Eigenschaften essbarer Folien zu erleichtern

Influence on functional properties of aquaplastically extruded edible films

High quality, biodegradable, edible food packagings based on renewable raw materials gain in importance. Edible films require mechanical stability, elasticity, selective permeation and water solubility depending on their application. Known extrusion processes for edible films are limited by high process temperature.

In the present work the feasibility of water plasticized, non-expanded low temperature extrusion to produce hydrocolloid based edible films is examined. Therefore, the objective is to describe in detail all factors of influence on the functional properties of aquaplastically extruded edible films.

In the first part of this work the aquaplastic extrusion process is developed and demonstrated. Thereby, water is used as a plasticizer and the glass transition phenomenon is taken into consideration. Next, a material screening, which is inevitable for this new extrusion process, has been carried out. Phase transformations are determined quantitatively by difference thermo analysis and qualitatively by viscogram profiles. Because of its high film forming potential casein is chosen as basis material. The effects of the addition of further materials which solidify under heat on the functional properties of the resulting edible films are examined. The influence of the extrusion parameters such as pH-variation, plasticizers, hydrophobic additives and fibers on the functional properties of aquaplastically extruded edible films is depicted in chapter two. In the last chapter the stabilizing potential of different cross linking methods and cross linking agents is investigated, considering the mechanical stability and also the water solubility. Finally, interactions between the different cross linking methods are shown.

This work provides an all out analysis of factors influencing the functional properties of aquaplastically extruded edible films. It leads to a better understanding of the film forming process via aquaplastic extrusion and of the parameters influencing it. These fundamental examinations can be applied to facilitate the specific choice of materials and process-parameters with regard to the desired functional properties of edible films.

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Essbare Folien	3
2.1.1	Definition	3
2.2	Filmbildende Materialien	4
2.2.1	Polysaccharide	4
2.2.1.1	Cellulose	5
2.2.1.2	Chitosan	5
2.2.1.3	Carrageenane	6
2.2.2	Proteine	8
2.2.2.1	Milchproteine	8
2.2.2.2	Ovalbumin	10
2.2.2.3	Gluten	11
2.2.3	Lipide	11
2.2.3.1	Öle	12
2.2.3.2	Wachse	13
2.3	Materialwechselwirkungen	15
2.3.1	Protein-Protein Wechselwirkungen	15
2.3.2	Protein-Polysaccharid Wechselwirkungen	15
2.4	Herstellung von Folien	16
2.4.1	Casting	17
2.4.2	Nassspinnprozess	17
2.4.3	Heißextrusion	18
2.5	Prozessparameter bei der Folienbildung	19
2.5.1	Temperatur	19
2.5.2	pH-Wert	20
2.5.3	Trockenmasse	20
2.5.4	Druck	21
2.5.5	Art des Flüssigkeitsentzugs	21
2.6	Additive	21
2.6.1	Plastifizierungsmittel	21
2.6.1.1	Glycerol	22
2.6.1.2	Sorbitol	23
2.6.1.3	Wasser und andere	23
2.6.2	Hydrophobe Zusätze	24
2.6.3	Antimikrobielle Substanzen	25
2.7	Vernetzungsmethoden und -Agenzien	26
2.7.1	Chemische Vernetzung	26
2.7.1.1	Ionen	26

2.7.1.2	Säuren und Aldehyde	27
2.7.1.3	Glucono- δ -Lacton (GDL)	29
2.7.2	Physikalische Vernetzung mittels Ultraschall	29
2.8	Barriereigenschaften/ Permeation	29
2.8.1	Grundlagen Permeation	30
2.8.2	Wasserdampfpermeation (WVP)	31
2.8.3	Gaspermeation	33
	Sauerstoff	33
2.9	Mechanische Eigenschaften	34
2.9.1	Mechanische Stabilität	34
2.9.1.1	Glasübergangstemperatur	35
2.9.2	Elastizität / E-Modul	35
2.9.3	Stabilität gegenüber Wasser / Löslichkeit	36
2.10	Extrusion	36
2.10.1	Definition	36
2.10.2	Funktionen eines Extruders	37
2.10.3	Terminologie	37
2.10.4	Extrudertypen	37
2.10.4.1	Einschneckenextruder	38
2.10.4.2	Doppelschneckenextruder	40
2.10.5	Chemische Reaktionen bei der Extrusion	42
2.10.5.1	Stärke	42
2.10.5.2	Proteine	42
2.10.5.3	Lipide	43
2.10.5.4	Vitamine	43
2.11	Statistische Versuchsplanung	43
3	Ziel der Arbeit	45
4	Material und Methoden	47
4.1	Material	47
4.1.1	Chemikalien	47
4.1.2	Geräte	51
4.2	Methoden	54
4.2.1	Bestimmung des Wasserbindevermögens (WBV)	54
4.2.2	Löslichkeitsverhalten	55
4.2.2.1	Löslichkeitsverhalten von Polysacchariden	55
4.2.2.2	Löslichkeitsverhalten von Proteinen	55
4.2.3	Viskograph	56
4.2.4	Differenz-Thermo-Analyse (DTA)	57
4.2.5	Extrusionsversuche	58

4.2.6	Folienherstellung	58
4.2.6.1	Simulierte Extrusion (Labormaßstab)	58
4.2.6.2	Extrusion	61
4.2.7	Folienmodifikation	61
4.2.7.1	Chemische Modifikation	61
4.2.7.2	Physikalische Modifikation	62
4.2.8	Folienanalyse	63
4.2.8.1	Dickenbestimmung	63
4.2.8.2	Löslichkeitsverhalten	63
4.2.8.3	Wasserdampfpermeation	63
4.2.8.4	Mechanische Eigenschaften	64
4.2.8.5	Mikroskopie	66
4.2.9	Statistische Versuchsplanung	66
5	Ergebnisse	67
5.1	Verfahrensmodifikation und (Material-)Screening	67
5.1.1	WBV und Viskositätsverhalten	67
5.1.2	Phasenumwandlungen	69
5.1.2.1	Differenzthermoanalyse (DTA)	69
5.1.2.2	Viskogramm	70
5.1.2.3	Vergleich DTA/Viskogramm	71
5.1.3	Materialauswahl	73
5.2	Prozessparameter	77
5.2.1	pH-Wert	77
5.2.2	Plastifizierungsmittel	78
5.2.3	Hydrophobe Zusätze	80
5.2.3.1	Öle	80
5.2.3.2	Wachse	81
5.2.4	Faserzugabe	83
5.3	Vernetzung	84
5.3.1	Chemische Vernetzung	85
5.3.1.1	Ionen	85
5.3.1.2	Säuren	86
5.3.1.3	Aldehyde	88
5.3.1.4	Andere Vernetzungsmittel	90
5.3.2	Physikalische Vernetzung	90
5.3.2.1	Ultraschallbehandlung	90
5.3.3	Optimierung der Vernetzungsmethoden mit Design Expert	91
6	Diskussion	93
6.1	Modifizierung eines Extrusionsverfahrens und Materialauswahl dafür	93

6.2	Einflüsse von Extrusionsparametern auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien	99
6.3	Bewertung vernetzender Agenzien auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien	105
7	<i>Zusammenfassung</i>	<i>111</i>
8	<i>Literatur</i>	<i>113</i>
9	<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>128</i>

1 Einleitung

Verpackungen werden im Lebensmittelbereich primär zum Schutz des Produktes vor äußeren Einflüssen verwendet. Ein Großteil dieser Verpackungen sind thermoplastisch extrudierte Flach- und Schlauchfolien die aus synthetischen, auf Erdöl basierenden Polymeren bestehen. Ihre Verwendung und damit auch das Abfallaufkommen steigen seit den 80er Jahren exponentiell an. Der jährliche Kunststoffverbrauch liegt in Deutschland bei ca. 7 Mio. Tonnen wovon ein Fünftel aus kurzlebigen Verpackungen resultiert [9;77;80]. In den letzten 20 Jahren drängen verstärkt neue Werkstoffe für Lebensmittelverpackungen auf den Markt die diesem Trend entgegen wirken sollen. Dieses gesteigerte Umweltbewusstsein der Menschen hat mit dazu geführt dass vermehrt in biologisch abbaubare und essbare Folien investiert wird [40;46;47;115;125;126]. Essbare und biologisch abbaubare Folien können den Anteil synthetischer Folien auf Erdölbasis stark reduzieren, wenn diese aus hygienischen Gründen auch nicht komplett ersetzt werden können [31;65;72]. Die Umverpackungen können wesentlich dünner und kleiner gestaltet werden, wenn das Lebensmittel bereits durch eine essbare Folie geschützt wird. Fossile Rohstoffe stehen nur in begrenztem Umfang zur Verfügung und stellen nach Verwendung ein Entsorgungsproblem dar wohingegen Biopolymere nachwachsende Rohstoffe darstellen und damit in großem Umfang zu geringen Kosten verfügbar und nach Nutzung biologisch abbaubar sind [74].

Essbare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe besitzen zahlreiche funktionelle Eigenschaften. Sie fördern und erhalten die Qualität eines Lebensmittels; dienen als Barriere zwischen dem Lebensmittel und der Umwelt oder anderen Lebensmittelkomponenten; sie dienen als Träger aktiver Stoffe, können lichtabsorbierende Pigmente enthalten und letztlich dienen sie der Verpackung und damit dem mechanischen Schutz und der Formgebung von Lebensmitteln [22;29;31;32;65;70;72;74;83;127]. Als Lebensmittelverpackung müssen sie den Abfüllungs- und Herstellungsprozess des Lebensmittels standhalten, das heißt eine bestimmte Elastizität bei hoher mechanischer Stabilität aufweisen und in Abhängigkeit von dem Lebensmittel spezielle Barriereigenschaften besitzen.

Zur Herstellung essbarer Folien kommen verschiedenen Verfahren zum Einsatz. Das in der Literatur hauptsächlich erwähnte Verfahren ist das Casting. Hier erfolgt die Folienbildung aus einer wässrigen Polymerlösung durch langsamen Flüssigkeitsentzug. Dieses Verfahren ist sehr langwierig und eignet sich damit nicht für die industrielle Herstellung von essbaren Folien [91;110]. Auch das zur Herstellung von z.B. Kollagenhüllen angewandte Verfahren des Nassspinnens hat eine erhebliche Prozessdauer. Hierbei erfolgt die Folienbildung durch Extrusion einer wässrigen Polymerlösung in ein Fällungsbad. Die anschließende notwendige Nachbehandlung ist auch hier zeitintensiv und nichtfällbare Materialien können mit diesem Verfahren nicht zu essbaren Folien verarbeitet werden [51]. Ein schnelleres und kontinuierliches Verfahren zur Herstellung essbarer Folien ist die in dem Bereich nur selten eingesetzte Heißextrusion. Dabei wird ein Polymergranulat im Extruder bei hohen

Temperaturen thermoplastisch aufgeschmolzen und durch eine Düse in die gewünschte Form gepresst [2]

Ein Grund dafür, weshalb das Verfahren der Heißextrusion zur Herstellung von essbaren Folien nicht etabliert ist, sind die hohen Temperaturen, die zum Aufschmelzen der Polymere notwendig sind. Diese limitieren einerseits den Einsatz temperaturlabiler Materialien. Eine geringere Temperierung andererseits würde zu amorphen Folien führen, welche aufgrund mangelnder mechanischer Stabilität und fehlender Dehnbarkeit die Anwendung als Lebensmittelverpackung ausschließt [63]. Die wichtigste Einflussgröße bei der Heißextrusion ist die Glasübergangstemperatur. Diese grenzt in Anhängigkeit vom Feuchtegehalt Materialien mit amorphen, von Materialien mit plastischen Eigenschaften ab [63;135]. Durch Zugabe von Plastifizierungsmitteln unter isothermen Bedingungen kann ein gleicher erweichender Effekt, analog einer Temperaturerhöhung, bewirkt werden jedoch bei geringerer thermischer Schädigung des Materials [63]. Dieser Effekt kann nicht unbegrenzt eingesetzt werden, da Plastifizierungsmittel die Zersetzungstemperatur von Hydrokolloiden herabsetzen. Üblich sind Zugaben von bis zu 50% des Aufgabegutes an Plastifizierungsmittel. Die Extrusionstemperatur dieser Verfahren beträgt trotz Plastifizierungsmittelzugabe 140-190°C [2]. Diese Temperaturen führen insbesondere bei Protein-Polysaccharid-Mischungen zu unerwünschten Bräunungsreaktionen oder sogar zur Zersetzung einzelner Materialien [22].

Die Glasübergangstemperatur ist stark von der Produktfeuchte abhängig. Mit zunehmender Produktfeuchte sinkt die Glasübergangstemperatur [125;130]. Dieser Aspekt wurde bei der Herstellung von essbaren Folien bisher nicht genauer untersucht. Es stellt sich die Frage, wie weit die Extrusionstemperatur durch Zugabe von Wasser als Plastifizierungsmittel gesenkt werden kann. Dabei ist zu beachten dass die Temperatur unter 100°C, dem Siedpunkt von Wasser, gesenkt werden muss, da es sonst am Düsenaustritt durch den plötzlichen Druckabfall zu einer für essbare Folien unerwünschten Expansion des Produktes kommt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Essbare Folien

2.1.1 Definition

Für den in der Literatur häufig verwendete Begriff, engl. *edible film*, welcher die Gesamtheit aller Lebensmittelüberzüge und essbaren –Verpackungen darstellt, lautet die richtige Übersetzung essbare Folie. Es handelt sich um dünne Schichten von essbarem Material, welche in Form eines Überzugs (engl. *coating*) oder als selbsttragende Folien (engl. *film*) auf einem Lebensmittel bzw. zwischen den einzelnen Lebensmittelkomponenten verwendet, und mit dem Lebensmittel konsumiert werden [103]. Überzüge werden auf dem betreffenden Lebensmittel ausgeformt, wohingegen essbare Folien erst nach separater Herstellung mit dem Lebensmittel in Kontakt kommen [14;18;40;60;67;90;91;125]. In dieser Arbeit werden selbsttragende, vorgeformte Folien die im folgenden als essbare Folien bezeichnet werden betrachtet und von essbaren Überzügen abgegrenzt werden.

Essbare Folien werden als integraler Bestandteil von Lebensmitteln eingesetzt, um deren Haltbarkeit zu verlängern, ihre Qualität zu steigern oder als Alternative zu kommerziellen Verpackungsmaterialien zu dienen [40;91]. Sie funktionieren als Barrieren gegenüber dem Stoffaustausch von gasförmigen (flüchtigen) Stoffen, aus dem bzw. in das Lebensmittel oder als Barriere zwischen unterschiedlichen Phasen heterogener Produkte [45;91]. Als solche minimieren sie den Feuchtigkeits- und Aromaverlust und dienen dem Schutz des Produktes vor Sauerstoff, der insbesondere bei fetthaltigen Lebensmitteln zur Fettoxidation und damit zu einem ranzigen Geschmack führt [29;40;60;84;86;91;92;160]. Des Weiteren können sie auch die Qualität heterogener Lebensmittel verbessern, indem sie vermeiden, dass es zur Migration von Feuchtigkeit, Fetten und/oder Aromastoffen zwischen verschiedenen Teilen eines Lebensmittels kommt, z.B. zwischen Boden und Belag einer Pizza [40;60;65;84;90;91]. Sie kontrollieren somit physiologische, mikrobiologische und physikochemische Änderungen in Lebensmitteln [66]. Auf der Oberfläche von Produkten angewendet wirken essbare Folien zudem stabilisierend und formgebend [91;104]. Essbare Folien können auch Träger aktiver Stoffe wie antimikrobieller Substanzen, Antioxidantien, Aromen oder nutritiver Supplemente sein, die die Qualität des gesamten Lebensmittels heraufsetzen, indem sie die Haltbarkeit, den organoleptischen oder den ernährungsphysiologischen Wert des Lebensmittels steigern [29;38;67;86]. Ebenso können sie Lichtabsorber enthalten, die vor allem fetthaltige Lebensmittel vor intensiver UV-Strahlung schützen, die zur Radikalbildung und somit zur Ranzigkeit, zu Vitaminverlust oder zu sensorisch nicht ansprechenden Farbverlusten führt [40;160].

Die Anforderungen an eine essbare Folie definieren sich immer durch das Lebensmittel, für das die Folie produziert wird [40;60;84]. Trockene Lebensmittel, z.B. Cracker, sollen vor

Hydrisierung durch die Luftfeuchtigkeit geschützt werden, feuchte Lebensmittel wie Obst und Gemüse hingegen erleiden durch Feuchtigkeitsverlust einen Qualitätsverlust. Fetthaltige Lebensmittel müssen vor Sauerstoff, der zur Ranzigkeit führt, geschützt werden. Die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien müssen somit für die jeweiligen Anwendungen entsprechend angepasst werden.

2.2 Filmbildende Materialien

Potentielle Materialien essbarer Folien, so genannte filmbildende Materialien, sind Lipide sowie überwiegend Hydrokolloide zu denen die Proteine und Polysaccharide zählen [26;39;40;44;62;67;91]. Hydrokolloide sind von Natur aus hydrophil. Ihre Folien zeichnen sich durch gute mechanische und optischen Eigenschaften aus, besitzen jedoch eine geringe Wasserdampfbarriere, ihre Sauerstoffbarriere hingegen ist vergleichbar gering mit der von synthetischen Polymeren [159]. Lipide hingegen haben einen hydrophoben Charakter. Ihre Folien besitzen deswegen eine hohe Wasserdampf- aber geringe Sauerstoffbarriere. Mit Lipiden können jedoch keine stabilen freistehenden Folien ausgebildet werden [5;39;40;62;153].

Essbaren Folien können aus nur einem Material oder aus einer Kombination an Materialien bestehen, so dass die Potentiale aller Substanzen genutzt und Nachteile einzelner Substanzen minimiert werden können. Neben der Einschichtfolie besteht auch die Möglichkeit je nach Anwendungsgebiet Mehrschichtfolien mit verschiedenen Eigenschaften zu bilden. Zur Herstellung von essbaren Folien wird mindestens eine Materialkomponente mit hohem Molekulargewicht benötigt, die große Kohäsionskräfte besitzt [40;60;84;86;91]. Dazu eignen sich Biopolymere, die aus der Klasse der Proteine oder der Polysaccharide stammen. Je linearer die Struktur der Polymere ist, desto fester wird dabei die Folienstruktur, da sich vermehrt intermolekulare Bindungen ausbilden können. Weit verzweigte Polymere bilden weniger stabile Folien aus [32;39;40;65;85]. Von Bedeutung für die funktionellen Eigenschaften ist auch die Art der resultierenden inter- und intramolekularen Bindungskräfte.

Die Eigenschaften filmbildender Materialien werden im Folgenden nach Klassen unterteilt genauer beschreiben:

2.2.1 Polysaccharide

Polysaccharide sind natürliche Polymere aus glykosidisch miteinander verbundenen Monosaccharideinheiten. Diese hochmolekularen Verbindungen kommen in der Natur als Speichersubstanzen, Stützsubstanzen (z.B. Chitin; Cellulose und Pektine) und wasserbindende Substanzen (z.B. Alginate, Agar) vor [22;94]. Man unterscheidet Homopolymere, die nur aus einer Sorte von Monosacchariden aufgebaut sind, von den Heteropolymeren die aus zwei- oder mehreren verschiedenen Monosacchariden bestehen. Je nach Art der Bindung zwischen den Monomereinheiten bilden die linearen Polysaccharidketten unterschiedliche Strukturen wie z.B. Faltblatt-Konformationen oder Helices aus. Liegen verschiedene Bindungsarten nebeneinander vor entstehen verzweigte

Moleküle. Entsprechend dieser Strukturen unterscheiden sich auch die Eigenschaften der unterschiedlichen Polysaccharide. Gemeinsam ist ihnen dass sie dazu tendieren amorph und wasserunlöslich zu sein, und keinen süßen Geschmack aufweisen [22]. Die generelle Strukturformel für Polysaccharide lautet $C_n(H_2O)_{n-1}$ wobei n meist zwischen 200 und 500 liegt.

In der Literatur wird über essbare Folien aus Stärke, Stärkederivaten, Alginaten, Chitosan, Pektin, verschiedenen Gummis, Cellulose und Cellulosederivaten berichtet [40;84;91;92].

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit relevanten Polysaccharide genauer beschrieben werden.

2.2.1.1 Cellulose

Cellulose ist als Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden die wichtigste natürlich vorkommende Stützsubstanz. Sie kommt in Landpflanzen gewöhnlich zusammen mit Hemicellulosen und Lignin vor [22;94;156].

Der Grundbaustein der Cellulose ist wie bei der Stärke die Glukose, die hier jedoch in der β -Form vorkommt. Die β -Glukose-Einheiten sind ausschließlich in 1-4 Stellung miteinander verknüpft, so dass sich fadenförmige Moleküle bilden. In natürlicher Form sind die Moleküle netzartig miteinander verflochten und durch z.B. Lignin stabilisiert. Reine Cellulose bildet stabförmige monokline Kristalle aus, in denen die parallel angeordneten Fasern über Wasserstoffbrücken stabilisiert werden. Ihr Molekulargewicht kann bis zu 2 kDalton betragen, was einer Kettenlänge von etwa 14.000 Glukosemolekülen entspricht [22]. Cellulose ist in Wasser unlöslich, was auf die kristalline Struktur, das hohe Molekulargewicht und den hohen Gehalt intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen im Polymer zurückgeführt werden kann [22;91]. Sie kann nur wenig Wasser aufnehmen und ist somit kaum quellfähig [22]. Die Löslichkeit des Polymers kann durch den Austausch der Kettenfragmente durch Substituenten, die die Bildung der kristallinen Struktur stören, verbessert werden. Das kann durch Änderungen der Gehalte an Methoxy-, Hydroxpropyl- und Carboxymethylsubstituenten oder durch kontrollierte Säurehydrolyse nativer Cellulose geschehen. Neben der Wasserlöslichkeit sind durch diese Änderungen weitere physikalische und chemische Eigenschaften betroffen [91]. Die filmbildenden Eigenschaften nativer Cellulose sind weitestgehend unbekannt, weswegen zur Folienherstellung bisher überwiegend veresterte Derivate der Cellulose verwendet werden [43;132;161].

Cellulose ist nicht thermoplastisch verformbar, weil seine Schmelztemperatur über der Zersetzungstemperatur liegt [127].

2.2.1.2 Chitosan

Chitosan ist ein Polysaccharid, welches natürlich als Stützsubstanz in den Zellwänden bestimmter Pilzarten, vor allem der Zygomyceten, sowie in der Hefe *Phycomyces blakasleanus* vorkommt. Für den kommerziellen Gebrauch wird es aus dem Chitin (das zweithäufigste Polysaccharid nach Cellulose) von Krustentieren hergestellt [155;138]. Chitin kann als Cellulosederivat angesehen werden und besteht aus glycosidisch miteinander

verknüpften β -1-4-N-Acetyl-D-glucosamin-Einheiten [91;94]. Chitosan entsteht durch Deacetylierung von Chitin mit 40 - 50%iger Natronlauge [92;94;155].

Chitosan, zählt zu den steifen Polysacchariden, hat ein hohes Fettbindevermögen ist wasserunlöslich, nicht toxisch, nicht immunogen, biologisch abbaubar und mit tierischem Gewebe biokompatibel [94;155]. Es ist in verdünnten Säuren löslich, wobei die Aminogruppen protoniert werden. Seine polykatione Struktur ist unter den gewöhnlich neutralen oder anionischen Polysacchariden einzigartig [155]. Eine Besonderheit des Chitosans ist dass es bakterio- und fungistatische Eigenschaften hat [29;127;150;155]. Um als antimikrobielle Substanz zu wirken, muss es aber gelöst sein. Daher hängt das antimikrobielle Potential vom Chitosanmolekül selbst (Acetylierungsgrad und Molekulargewicht), aber auch von anderen Systembestandteilen und den Umgebungsbedingungen ab [165].

Die filmbildenden Eigenschaften von Chitosan sind von seiner Struktur (Acetylierungsgrad) und seinem Molekulargewicht abhängig [164;165]. Außerdem ist die Stabilität der Folien von den Komponenten der filmbildenden Lösung abhängig. So hat die als Lösungsmittel verwendete Säure (oft Essigsäure) bedeutenden Einfluss auf Stabilität und Elastizität [30;165]. Chitosanfolien sind flexibel, strapazierfähig, transparent und farblos sowie geschmeidig [150;164]. Durch ihre hydrophile Natur bieten sie nur geringe Wasserdampfbarrieren, aber sehr gute Barrieren gegenüber Sauerstoff [28;30;164]. Der Prozentsatz der Deacetylierung von Chitosanfolien und die Viskosität der gegossenen Lösung hat keinen Einfluss auf die Wasserdampftransportrate der Chitosanfolien [120;164]. Als Teilkomponente in komplexen Folien stärkt Chitosan die Gelstruktur der Folien. Geeignete Vernetzungsmittel sind Aldehyde [155].

2.2.1.3 Carrageenane

Carrageenane sind lineare Polysaccharide mit hohem Molekulargewicht, die aus Rotalgen durch Extraktion mit Wasser oder wenig Alkali gewonnen werden und in einer Doppelhelix angeordnet sind. Die Grundbausteine dieser Hydrokolloide sind D-Galactose und 3,6-Anhydrogalactose, die sulfatisiert sein können, und über α -(1,3)- und β -(1,4)-glykosidische Bindungen verbunden sind [22;91]. Die verschiedenen Carrageenane decken einen großen Bereich an rheologischen Eigenschaften ab, wodurch vielfältige Anwendungen möglich sind. Die Carrageenanhauptkomponenten sind ι -, κ - und λ -Carrageenan. Diese können durch selektive Extraktionstechniken isoliert gewonnen werden und liegen generell als Natrium-, Kalium- oder Calciumsalze vor. Die Komponenten unterscheiden sich bzgl. deren Gehalts an Estersulfaten und 3,6-Anhydrogalactose und haben deshalb auch unterschiedliche Eigenschaften, wie z.B. Gelstärke und -textur, Schmelz- und Verfestigungstemperatur, sowie Synärese. Die Tabelle 2.1 stellt Strukturen und Eigenschaften der einzelnen Carrageenankomponenten dar.

Das Gelierverhalten der κ -Carrageenane und ι -Carrageenane wird durch die Anwesenheit von bestimmten Ionen beeinflusst. So wirken sich Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen positiv auf die Bildung von thermisch reversiblen Gelen aus, Natrium- und Lithium-Ionen negativ. Da Natrium- und Lithium-Ionen kleiner sind als Kalium-, Rubidium- und

Cäsium-Ionen, kann man daraus schlussfolgern, dass die Gelbildung offensichtlich vom Radius der Gegenionen abhängt. Die Entstehung des Gels erfolgt durch eine partielle Ausbildung von Doppelhelices zwischen verschiedenen Ketten. Dabei ist die Gelfestigkeit umso höher, je regulärer die Sequenz der Kette ist, d.h. jeder Rest, der einen Knick in der Kette verursacht, wie z.B. Galactose-6-sulfat, senkt die Gelfestigkeit. Das κ -Carrageenan unterteilt sich in κ I- und κ II-Carrageenan. Das κ II-Carrageenan interagiert durch elektrostatische Kräfte stark mit dem Milchprotein Casein, speziell dem κ -Casein. Diese synergistische Wirkung spielt vor allem in Milchprodukten eine wesentliche Rolle. Das κ II-Carrageenan interagiert mit κ -Casein oberhalb des isoelektrischen Punktes spezifisch und unterhalb davon unspezifisch. Die Wechselwirkung zwischen κ II-Carrageenan, das aufgrund der Sulfatgruppen immer negativ geladenen ist, und κ -Casein ist demnach stark vom pH-Wert des Systems abhängig. Bei der spezifischen Interaktion kommt es durch direkte Verbindungen zwischen Carrageenan und Casein oder durch Calcium-Brückenbildung zu einer dreidimensionalen Komplexbildung, so dass schon bei geringen Konzentrationen eine Gelbildung erfolgen kann. Ist das Protein positiv geladen ergibt sich eine sehr starke Reaktion zwischen dem Casein und den Aminogruppen des Carrageenans. [22;49;91;158].

Tabelle 2.1: Strukturen und Eigenschaften der Carrageenankomponenten

	ι-Carrageenan	κ-Carrageenan	λ-Carrageenan
Gehalt Estersulfate	32%	25%	35%
Gehalt 3,6-Anhydrogalactose	30%	34%	wenig bzw. gar nicht
Wasserlöslichkeit (80°C)	löslich	löslich	löslich
Wasserlöslichkeit (20°C)	Natriumsalze löslich	Natriumsalze löslich	löslich
Gel	sehr elastisch	hart, brüchig bis elastisch	-
Synärese	Gering	stärker	-
Einfluss von Casein	-	Interaktion	-

Kommerzielle Anwendung findet Carrageenan (E 407) in der Lebensmittelindustrie als Geliemittel, Stabilisator oder Emulgator, dies wegen der synergistischen Wirkung von κ -Carrageenan mit κ -Casein hauptsächlich in Milchprodukten [79;91]. Während die helikalen Strukturen des Carrageenans durch die anwesenden Kationen vernetzt werden, verbinden sich die geladenen Caseinmizellen mit den irregulären Teilen des Polysaccharides und verstärken die Bindungskräfte des Gels.

Carrageenan hat gute filmbildende Eigenschaften und wird zur Folienherstellung meist als Komponente in komplexen Folien verwendet und vereinzelt in essbaren Coatings [37]. Weiter wird von Carrageenan als Matrix und Träger von Sorbinsäure berichtet, die die Haltbarkeit von Lebensmitteln verlängert [29;91].

2.2.2 Proteine

Proteine sind sehr vielseitige Makromoleküle, die Funktionen großer Bedeutung in fast allen biologischen Prozessen ausüben und aus einem Grundbausatz von 20 Aminosäuren, die über Peptidbindungen (Amidbindungen) miteinander verknüpft sind, bestehen. Gekennzeichnet sind sie durch ihre Struktur, von der im Wesentlichen auch ihre vielfältigen Eigenschaften abhängen [24]. Die Polypeptidketten der Proteine bestehen aus einer Aneinanderreihung von Aminosäuren, der Primärstruktur oder Aminosäuresequenz, die wiederum die Struktur des gesamten Moleküls bestimmt. Als Sekundärstruktur wird die Konformation dieser Ketten bezeichnet, die regelmäßige Strukturen wie α -Helix oder β -Faltblatt annehmen können und auch Kehren oder Schleifen ausbilden. Unter der Tertiärstruktur wird die räumliche Anordnung bzw. die meist kompakte Struktur, zu der sich diese Polypeptidkette faltet, verstanden. Bilden mehrere dieser Moleküle einen Zusammenschluss, so spricht man von der Quartärstruktur [22].

Die Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur kann durch chemische und physikalische Behandlung verändert werden. Dazu gehören Hitze, mechanischer Druck, Strahlung, Säuren und Laugen, Zusatz von Lipiden oder Metallionen, was man sich bei der Herstellung von Folien aus Proteinen zu Nutze macht [31].

Proteine können zusätzlich auch eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, wie z.B. Phosphorsäureester, Mono- oder Oligosaccharide, Alkohole oder Carbonsäuren enthalten oder Komplexe mit anderen biologischen Makromolekülen bilden [22].

2.2.2.1 Milchproteine

Milchproteine eignen sich aufgrund ihres einzigartigen Charakters als Grundsubstanz für essbare Folien. Sie sind reich an Nährstoffen und bieten zahlreiche funktionelle Eigenschaften welche für die Filmbildung von Interesse sind wie ihre Löslichkeit in Wasser und die Fähigkeit als Emulgator zu fungieren. Die zwei überwiegenden Proteintypen in der Milch sind Casein und Molkenproteine.

2.2.2.1.1 Casein

Casein gehört zu den Phosphoproteinen und macht mit einem Anteil von 80% die Hauptkomponente des Milcheiweißes aus [112]. Das Molekulargewicht liegt zwischen 19 und 24 kDa. Casein wird als hitzestabil und säurelabil beschrieben, das bedeutet bei Hitzeeinwirkung bleibt es unverändert und im sauren Milieu kommt es leicht zur Caseinfällung. Die Unterteilung des Caseins in die vier Hauptklassen erfolgt aufgrund der verschiedenen Arten der Polypeptidketten. Man unterscheidet α_{s1} -, α_{s2} -, β - und κ -Casein [158]. Charakteristisch für die gesamte Caseinfraktion ist die Ausfällbarkeit bei einem pH-Wert von 4,6 [158]. Durch den hohen Gehalt (etwa 12%) und der gleichmäßigen Verteilung der Aminosäure Prolin im Caseinmolekül wird die Ausbildung einer globulären Proteinstruktur verhindert, so dass die räumliche Struktur der Caseine aufgrund der offenen Aminosäurekette variabel ist. Bedingt durch diese offene Form, auch als „*random coil*“ bezeichnet, liegen die reaktiven Gruppen, wie z.B. die Disulfidgruppe der Aminosäure

Cystein, frei vor. So können durch eine Spaltung der Disulfidgruppe Reaktionen mit anderen Proteinen stattfinden. Casein enthält als Phosphoprotein einen hohen Anteil (0,85%) an Phosphor, der als Phosphoserylrest mit bivalenten Ionen, wie dem Calcium, stabile intra- und intermolekulare Bindungen eingehen kann. Besonders an den α - und β -Caseinen findet man diese Phosphoserylreste [158].

Die α_{s1} - und α_{s2} -Caseine machen 48% des Caseins aus, die ihren isoelektrischen Punkt (IP) bei einem pH-Wert von 5,1 haben [112]. Sie sind überwiegend hydrophil und aufgrund der stärkeren Phosphorylierung calciumsensitiver als β -Caseine. Die Fähigkeit der α -Caseine zur Ausbildung von α -Helices und β -Faltblattstrukturen beruht auf deren niedrigen Gehalt an der Aminosäure Prolin; welches die Eigenschaft besitzt die Ausbildung von sekundären Proteinstrukturen zu behindern [91]. Diese Fraktionen binden signifikante Mengen an divalenten Ionen, z.B. Calcium[112].

Etwa 30-35% des Caseins sind β -Caseine mit einem isoelektrischen Punkt bei pH 5,3 [112]. β -Caseine sind die am stärksten hydrophoben Caseine, wobei die Struktur der β -Caseine eher als „seifenähnlich“ zu bezeichnen ist, da sie aus einem polarem Kopf und einem apolaren Schwanz bestehen [22;107]. Die Ausbildung einer komplexen Struktur wird beim β -Casein durch den hohen Anteil an Prolin verhindert [158]. α -Helices kommen hingegen zu 9% und β -Faltblattstrukturen zu 25% in β -Caseinen vor [22]. Bei Erhitzung werden die Bereiche, in denen β -Faltblattstrukturen vorliegen, auf Kosten der „*random-coil*“-Bereiche erhöht [158]. Diese Fraktion hat eine geringere Calciumsensitivität als die α_{s1} - und α_{s2} -Caseine [112].

Das Glykopeptid κ -Casein hat einen isoelektrischen Punkt zwischen pH 3,7 und 4,2. Der Anteil an κ -Casein am Gesamtcasein liegt bei ca. 15%. Als einzige Caseinfraktion kann κ -Casein via Disulfidbindungen polymerisieren und kommt daher vorwiegend als Trimer oder höheres Oligomer vor. Ebenso wie die β -Caseine haben κ -Caseine einen amphiphilen Charakter, bedingt durch die hydrophilen und hydrophoben Bereiche, die durch Kohlenhydratreste voneinander abgegrenzt werden [25]. κ -Caseine sind als einzige in Gegenwart von Calciumionen löslich. Zusätzlich kann es die durch Calciumionen fällbaren α - und β -Caseine durch Komplexbildung vor einer Ausfällung durch Calciumchlorid schützen. Diese Schutzfunktion kann durch das proteolytische Enzym Rennin bzw. Lab aufgehoben werden, indem das κ -Casein zu einem löslichen Glykopeptid und dem unlöslichen para- κ -Casein gespalten wird. Die Bildung von para- κ -Casein führt aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen zur Aggregation von Caseinmicellen. Ebenso kann die Koagulation des Caseins durch Zugabe von Säuren bewirkt werden. In Gegenwart von Calciumionen assoziiert das κ -Casein mit α_{s2} - und β -Casein zu thermodynamisch stabilen Mizellen [22;91;112;157;158].

In der Milch liegt Casein nicht als Monomer vor, sondern als Caseinkomplex oder Caseinmicelle, wobei jede Micelle in sogenannte Submicellen unterteilt werden kann. Betrachtet man die negative Korrelation zwischen der κ -Casein-Konzentration und der Micellengröße, so kommt man zu dem Schluss, dass das κ -Casein an der Oberfläche der Micellen lokalisiert sein muss, wobei im Inneren der Micelle Calcium, α - und β -Caseine vorhanden sind. Der stabilisierende Einfluss des κ -Caseins beruht dabei auf der Tatsache,

dass durch die Lokalisation der κ -Caseine auf der Oberfläche eine negative Ladung hervorgerufen wird [91;112].

Caseine besitzen aufgrund ihrer offenen Struktur und ihrer Fähigkeit komplexe intermolekulare Wasserstoffbrücken, elektrostatische und hydrophobe Bindungen auszubilden gute filmbildende Eigenschaften. Die Folien weisen Eigenschaften, wie Transparenz, Flexibilität, Geruch- und Geschmacklosigkeit auf [91]. Wird Casein für die Folienherstellung eingesetzt, so ergeben sich Folien, die ineffektive Feuchtigkeitsbarrieren besitzen. Zu erklären ist dieser Zusammenhang mit dem hydrophilen Charakter der Caseine, der aber durch die Kombination mit Lipiden in emulgierten Folien gemindert werden kann [15]. Der amphiphile Charakter einzelner Fraktionen ermöglicht den Einsatz von Caseinen in Emulsionsfolien ohne Zugabe weiterer Emulgatoren

2.2.2.1.2 Molkenproteine

Die Molkenproteine bestehen aus folgenden Fraktionen: α -Laktalbumin und β -Laktoglobulin sowie Rinderserumalbumin.

Monomeres β -Laktoglobulin enthält eine freie Sulfhydryl- und zwei Disulfidgruppen. Es ist von globulärer Form mit nach innen gerichteten hydrophoben- und Sulfhydrylgruppen. Zeit- und temperaturbedingt erfolgt die Denaturierung bei Temperaturen oberhalb von 65°C, wobei durch Umfaltung die internen Sulfhydrylgruppen sowie stark reaktionsfähige hydrophobe Gruppen nach außen gerichtet werden [107].

α -Laktalbumin bindet aktiv an Calciumionen wodurch es gegen Denaturierung geschützt wird. Rinderserumalbumine haben die Eigenschaft Lipide zu binden [112].

2.2.2.2 Ovalbumin

Ovalbumin gehört wie Conalbumin und Ovomuroid zu der Albuminfraktion der Eiklarproteine. Das Protein Ovalbumin hat einen Anteil im Eiklarprotein von 58% und ist ein Glycophosphoprotein, das zu 3,2% aus Kohlenhydraten und 0-2 Mol serinegebundener Phosphorsäure pro Mol Protein besteht. Es enthält 4 Thiol- und 2 Disulfidgruppen. Der isoelektrische Punkt dieses Proteins liegt bei pH 4,6 und das Molekulargewicht beträgt 45 kDa. Albumine sind säurestabil [158]. Ovalbumin koaguliert bei einer Temperatur von 84,5°C. Während der Lagerung von Eiern erhöht sich die Koagulationstemperatur auf 92,5°C aufgrund eines Thiol-Disulfid-Austausches, bei dem es zu einem Anstieg des hitzestabileren Anteils von S-Ovalbumin kommt. Ovalbumin denaturiert leicht bei thermischer und mechanischer Belastung unter Aggregation [94;158]. Eine Möglichkeit um die thermische Stabilität des Ovalbumins zu erhöhen ist die Verschiebung des pH-Wertes in den basischen Bereich.

Von den in dieser Arbeit verwendeten Proteinen ist Ovalbumin die einzige Fraktion, die freie Thiol-Gruppen (SH) enthält. Bei der Filmbildung sind diese freien SH-Gruppen von Bedeutung, da kovalente Disulfidbindungen wichtig für die Filmbildung von Cystein und/oder Cystin enthaltenen Proteinen ist [73]. Bei anderen Proteinen sind diese zu Disulfid oxidiert. Zur Folienbildung müssen diese zunächst reduziert werden. Dies geschieht bei

hohem pH-Wert zwischen pH 10 und 12. Eine erneute Oxidation unter kontrollierten Bedingungen führt dann aufgrund kovalenter Bindungskräfte zu einem relativ festen dreidimensionalen Netzwerk [100].

Die Eigenschaften von Ovalbuminfolien sind weitestgehend unbekannt [101]. Als Coating können sie den Feuchtigkeitsverlust von Rosinen vermindern [56;73;91]. Gegossene Ovalbuminfolien, hergestellt bei pH 11,25, sind sehr hydrophil und ähneln in ihren Eigenschaften anderen Proteinfohlen [56].

2.2.2.3 Gluten

Als Gluten, oder auch Kleber, wird die Fraktion der vorwiegend wasserunlöslichen Proteine des Weizenmehls bezeichnet, die für die Backfähigkeit dieses Mehls verantwortlich sind. Das Protein besteht zu 85% aus Prolaminen (Gliadin) und Glutelinen (Glutenin), die jeweils noch in Fraktionen unterschiedlicher Molekulargewichte unterteilt werden können [22;94]. Die verbleibenden 15% setzen sich aus Albuminen, Globulinen und Peptiden zusammen [91]. Kommerziell ist Gluten als Vital-Weizenkleber erhältlich. Diese Mischung enthält 75 - 85 % Protein in der Trockenmasse, davon überwiegend Gliadin und Glutenin, aber auch einige Membran- und Zellwandproteine, sowie Albumine und Globuline, die im Gluteninkomplex eingeschlossen sind. Weiter Bestandteile sind Lipide (5 - 10 %) und Kohlenhydrate (10 - 15 %) [11;91].

Zur Filmbildung müssen alkalische oder saure Bedingungen herrschen, bei der die Disulfidbrücken zu Thiolgruppen reduziert werden. Eine erneute Oxidation bildet anschließend ein dreidimensionales Netzwerk. Reine Glutenfolien sind aufgrund des hohen Gehaltes an der Aminosäure Glutamin sehr brüchig da diese zu starken und engen Verknüpfungen führt [61]. Eine Verwendung von Feuchthaltmitteln oder Weichmachern ist unumgänglich [91]. Die molekulare Basis für die Elastizität wird vom Glutenin, welches in der Proteinstruktur wie ein Schmiermittel wirkt dominiert [22;91;160]. Glutenin hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Gliadin, ist insgesamt jedoch hydrophober. Folien aus Gliadinen sind dehnbar, aber wenig elastisch, die aus Gluteninen elastisch, aber wenig dehnbar [22;91;94]. Folglich ist für die rheologischen Eigenschaften glutenhaltiger Produkte das Verhältnis der beiden Proteinfractionen wichtig [22].

Essbare, auf Gluten basierende Folien haben gute filmbildende Eigenschaften und sind bezüglich der Gaspermeabilität sehr selektiv [3;123]. Sie sind gute Sauerstoffbarrieren, haben aber nur eine begrenzte Resistenz gegenüber Wasserdampf. In zusammengesetzten Folien verbessert Gluten bei Herstellung oberhalb der Glasübergangstemperatur die viskoelastischen Eigenschaften der Folie [127;140].

2.2.3 Lipide

Charakteristisch für Lipide ist dass sie in Wasser unlöslich und löslich in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln wie z.B. Ether sind. Meist sind sie aliphatisch aber sie können auch Ringstrukturen enthalten. Das Wort Lipid wird oft als Synonym für Fette genutzt, wobei letztere eine Untergruppe der Lipide darstellt [22]. Lipide werden vorrangig als Überzüge

verwendet. Des Weiteren werden sie als Additive bei der Folienherstellung verwendet und als solche später betrachtet (siehe 2.6.2) [103].

Lipide sind anders als Proteine und Polysaccharide keine natürlichen Polymere und können, da sie nicht kohäsionsstark genug sind, keine freistehenden Folien bilden. Sie werden deshalb in der Form von Coatings verwendet [29;32;40;91]. In der Literatur werden immer wieder Lipide in zusammengesetzten Folien verwendet, um die Wasserdampfpermeabilität und die Löslichkeit in Wasser herabzusetzen. Lipide sind stark hydrophob und deshalb weder in Wasser löslich noch mischbar. Bislang wurden folgende Lipide in essbaren Folien verwendet: Wachse, Triglyceride, acetylierte Monoglyceride, Fettsäuren und deren Alkohole sowie natürliche Harze wie z.B. Schellack [40;91;102]. Neben ihren guten Fähigkeiten als Feuchtigkeitsbarriere erzeugen sie häufig sensorisch erwünschten Glanz auf einem Lebensmittel. Lipide sind keine guten Gasbarrieren und besonders in fetthaltigen Lebensmitteln besteht die Gefahr des Ranzigwerdens durch eine Radikalbildung durch Sauerstoffmoleküle.

Hydrophobe Komponenten die zur Beeinflussung der essbaren Folien zugesetzt werden sind Öle und Wachse. Die in dieser Arbeit verwendeten werden im Folgenden genauer beschreiben.

2.2.3.1 Öle

Distelöl

Distelöl, auch Safloröl genannt, wird aus den Samen der Saflor (Färberdistel), die einen Fettgehalt von 32-43% haben, gewonnen und zählt zur Klasse der palmitinsäurearmen, öl- und linolsäurereichen Ölen [22]. Der Erstarrungspunkt des Distelöls liegt zwischen -13 und -20°C [22].

Die genaue Fettsäurezusammensetzung von Distelöl zeigt die Tabelle 2.2

Tabelle 2.2: Fettsäurezusammensetzung Distelöl [22]

Fettsäure	16:0	18:0	20:0	22:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1
Gew.-% ¹	6,0	2,5	0,5	0	12,0	78,0	0,5	0,5	0

¹ mittlere Fettsäurezusammensetzung

Olivenöl

Olivenöl wird durch Pressung der Steinfrüchte des Olivenbaumes, die einen Ölgehalt von 38-58% und einen Wassergehalt von bis zu 60% haben, gewonnen. Die Qualität des Öls ist abhängig vom Reifegrad der Oliven, von der Dauer der Lagerung und von den Bedingungen, die während der Ölgewinnung herrschen [22]. Olivenöl ist grünlichgelb bis goldgelb und wird unter Lichteinwirkung gebleicht. Es geht bei Temperaturen zwischen -5 und -9°C in den festen Zustand über. In Tabelle 2.3 ist die spezifische Fettsäurezusammensetzung des Olivenöls aufgelistet.

Tabelle 2.3: Fettsäurezusammensetzung Olivenöl [22]

Fettsäure	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0
Gew.-% ¹	11,5	1,5	2,5	75,5	7,5	1,0	0,5

¹ mittlere Fettsäurezusammensetzung

Sonnenblumenöl

Sonnenblumenöl gehört wie das Distelöl zur Klasse der palmitinsäurearmen, öl- und linolsäurereichen Öle. Die Herstellung des Sonnenblumenöls erfolgt durch Pressung und ggf. anschließender Extraktion der Sonnenblumenkerne, die einen Ölgehalt von 22-35% bzw. geschält von 42-63% aufweisen. Das Öl hat einen Erstarrungspunkt zwischen -18 und -20°C.

Sonnenblumenöl hat aufgrund des hohen Linolsäuregehaltes von 63% wie auch Distelöl eine hohe biologische Wertigkeit. Die genaue Fettsäurezusammensetzung ist der Tabelle 2.4 zu entnehmen.

Tabelle 2.4: Fettsäurezusammensetzung Sonnenblumenöl [22]

Fettsäure	16:0	18:0	20:0	22:0	18:1	18:2	18:3	20:1u. 20:2	22:1
Gew.-% ¹	6,5	5,0	0,5	0	23,0	63,0	<0,5	1,0	0

¹ mittlere Fettsäurezusammensetzung

ω3-Pflanzenöl

Ein Pflanzenöl, das als ω3-Pflanzenöl bezeichnet wird, muss einen hohen Gehalt an ω3-Fettsäuren aufweisen. Zu den ω3-Fettsäuren zählen z.B.: α-Linolensäure (18:3), Eicosapentaensäure EPA (20:5) und Docosahexaensäure DHA (22:6). EPA und DHA entstehen durch Kettenverlängerung und Desaturierung aus α-Linolensäure, die einen essentiellen Nährstoff darstellt. Besonders reich an α-Linolensäure ist das Leinöl mit einem Gehalt von 58%. Auch Rapsöl hat im Vergleich zu anderen Pflanzenölen einen relativ hohen α-Linolensäureanteil von 9% [22].

2.2.3.2 Wachse

Wachse sind höhermolekulare Fettsäuren (C24-C36), die mit einem hochmolekularen (C16-C36) ein- oder zweiwertigem Alkohol mit fettähnlichen Eigenschaften verestert sind. Es gibt sowohl flüssige als auch feste Wachse, wobei der Aggregatzustand vom Sättigungsgrad der beteiligten Fettsäuren abhängt. Feste Wachse entstehen bei Beteiligung gesättigter Fettsäuren. Die Anwendungsmöglichkeiten in der kosmetischen, pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie und die natürlichen Funktionen von Wachsen sind vielseitig, z.B.:

- Schutz vor Benetzung, Quellung oder Austrocknung auf Pflanzen
- Verlustminderung und Haltbarkeitsverlängerung bei Früchten mit Zusatz von Antioxidantien und antimikrobiellen Agenzien (Überzugsmittel, Oberflächenbehandlungsmittel)
- Weichmacher in Kaugummi

- Überzugsmittel z.B. bei Käse zur besseren Ablösbarkeit (Trennmittel).

Für Lebensmittel zugelassene Wachse sind gut nahrungsverträglich, oxidations- und thermostabil. Das Kriterium der Nahrungsverträglichkeit ist wichtig, da ein nicht unerheblicher Teil des Wachses zusammen mit dem Lebensmittel verzehrt wird [158].

Alle folgenden Wachse sind als GRAS-Substanzen (*generally recognized as safe*) zugelassen, das heißt, sie können direkt mit einer vorgeschriebenen Höchstmenge angewendet werden, müssen bei aber Verwendung zum Teil deklariert werden. Wachse sind von allen Lipiden die effektivsten Feuchtigkeitsbarrieren [85].

Bienenwachs

Bienenwachs (E 901) ist ein Sekret, das in den Wachsdrüsen der Honigbiene gebildet wird, und zum Bau von Waben im Bienenstock dient. Das Wachs kann vom menschlichen Organismus nicht als Energiequelle genutzt werden, das heißt, es ist unverdaulich [23]. Die Farbe des Rohwachses reicht in Abhängigkeit vom Pollenanteil von gelb über rot zu braun. Um ein geruch- und geschmackloses, sowie weißes Wachs zu erhalten, müssen zunächst eine Raffination mit Aktivkohle [91] und anschließend eine Bleichung durch Sonnenlicht und Wasser oder durch Wasserstoffperoxid, Bleicherden oder Chromsäuren erfolgen. Bienenwachs ist unlöslich in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und kaltem Alkohol, aber löslich in heißem Alkohol, heißen Fetten, ätherischen Ölen, Terpentinöl und Lösungsmitteln wie z.B. Benzol und Chlorkohlenwasserstoffe.

Der Tropfpunkt von Bienenwachs liegt zwischen 61 und 65°C [23]. Bei Körpertemperatur ist das Wachs leicht formbar und bei niedrigeren Temperaturen spröde [26].

Candelillawachs

Candelillawachs (E 902) wird aus den Candelillapflanzen, die zu den Wolfmilchgewächsen gehören, durch Extraktion gewonnen, die hauptsächlich in Mexiko und im Süden von Texas wachsen. Die Pflanzen werden in kochendes Wasser getaucht und das abgelöste Wachs kann dann abdekantiert werden. Anschließend folgen Verarbeitungsschritte wie Raffination und Bleichung [91]. Die Härte des Wachses liegt zwischen jener von Bienenwachs und Carnaubawachs. Candelillawachs schmilzt zwischen 68,5 und 72,5°C, ist geruchlos, wasserunlöslich und gut löslich in Benzol, Petrolether, und Aceton [23].

Carnaubawachs

Carnaubawachs (E 903) ist das Exsudat aus den Blättern des brasilianischen Palmenbaumes (*Copernicia cerifera*) und besteht hauptsächlich aus gesättigten Wachssäureestern mit 22 oder 24 Kohlenwasserstoffen. In Abhängigkeit vom Alter der Blätter hat das Wachs eine Farbe von gelb bis grün. Der Schmelzpunkt ist mit 82 bis 86°C relativ hoch und wird aus diesem Grund oft anderen Wachsen zur Erhöhung des Schmelzbereiches, aber auch zur Erhöhung der Härte, Robustheit beigemischt [91]

Carnaubawachs besteht zu 85 % aus Wachsestern mit Kettenlängen von 48 bis 64 Kohlenstoffatomen. Weitere Bestandteile sind langkettige Alkohole und Diole, freie Fettsäuren (so genannte Wachssäuren), gesättigte Kohlenwasserstoffe, ω -Hydroxyfettsäuren

sowie aromatische Carbonsäuren (z.B. Zimtsäure). Häufig kommen Behensäure, Cerotinsäure oder Melissinsäure sowohl frei als auch als Ether vor. Von allen kommerziell erhältlichen Wachsen, hat Carnaubawachs den höchsten Schmelzpunkt und wird deshalb in der Lebensmittelindustrie als Trennmittel, als Überzug für Zitrusfrüchte oder als Grundstoff für Kaugummi wegen seiner Härte verwendet. Carnaubawachs kann quantum satis verwendet werden [4;75]

2.3 Materialwechselwirkungen

Bei der Verwendung von verschiedenen Materialien zur Filmbildung müssen die Wechselwirkungen der einzelnen Materialien untereinander berücksichtigt werden dabei unterscheidet man Protein-Protein- und Protein-Polysaccharid Wechselwirkungen.

2.3.1 Protein-Protein Wechselwirkungen

In proteinbasierenden Folien bestimmen die Protein-Protein Wechselwirkungen die funktionellen Eigenschaften. Die Fähigkeit Folien auszubilden wird durch die Aminosäurezusammensetzung, -verteilung und deren Polarität beeinflusst. Diese bedingen die ionische Vernetzung zwischen Amino- und Carboxylgruppen, Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und intra- und intermolekularer Disulfidbindungen [137].

2.3.2 Protein-Polysaccharid Wechselwirkungen

In Mischfolien kommt es neben den Protein-Protein-Wechselwirkungen zu Protein-Polysaccharid Interaktionen. Die makromolekularen Wechselwirkungen die zur Ausbildung eines Komplexes verantwortlich sind können in drei verschiedene Arten eingeteilt werden: Wechselwirkungen zwischen gleich geladenen Makromolekülen, Wechselwirkungen zwischen gegensätzlich geladenen Seitengruppen und zwischen anderen verfügbaren Seitengruppen. Diese Wechselwirkungen können weiter in schwache oder starke, spezifische oder nicht spezifische, und attraktive oder repulsive untergliedert werden.

Repulsive Wechselwirkungen

Repulsive Wechselwirkungen sind immer nicht spezifisch. Sie entstehen durch Volumeneffekte und/oder elektrostatische Wechselwirkungen und sind schwach mit Ausnahme in einem sehr geringen Bereich von niedriger Ionenstärke. Repulsive Wechselwirkungen findet man in Mischungen von Proteinen mit nichtionischen Polysacchariden oder mit anionischen Polysacchariden und Proteinen bei einem pH-Wert über dem isoelektrischen Punkt des Hauptproteins.

Attraktive Wechselwirkungen

Attraktive Wechselwirkungen können schwach oder stark und weiter spezifisch oder nicht spezifisch sein. Zum Beispiel sind kovalente Bindungen zwischen Proteinen und Polysacchariden attraktive Wechselwirkungen die spezifisch, stark und permanent sind. Nicht spezifische attraktive Protein-Polysaccharid Wechselwirkungen resultieren aus einer Vielzahl

von schwachen Wechselwirkungen wie ionische, Van der Waals, hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Starke attraktive Wechselwirkungen ergeben sich zwischen positiv geladenen Proteinen ($\text{pH} < \text{IP}$) und kationischen Polysacchariden mit geringer Ionenstärke. Schwache attraktive Wechselwirkungen entstehen zwischen ungeladenen oder negativ geladenen Proteinen ($\text{pH} > \text{IP}$) und anionischen Polysacchariden [147]. Damit ist der Ionisierungsgrad ein wichtiger Parameter bei der Komplexbildung [10].

Durch Kombination von z.B. Kohlenhydraten mit Proteinen können bestimmte synergetische Effekte auftreten. Diese Synergieeffekte werden bei der Herstellung von essbaren Folien ausgenutzt [91]. Ein Beispiel dafür ist die in Kapitel 2.2.1.3 beschriebene Reaktion zwischen κ -Carrageenan und κ -Casein.

2.4 Herstellung von Folien

Überzüge werden direkt auf dem betreffenden Lebensmittel ausgeformt, wohingegen Folien separat hergestellte Strukturen sind, die dann mit dem Lebensmittel in Kontakt kommen. Essbare Folien können an der Oberfläche eines Lebensmittels oder zwischen einzelnen Lebensmittelkomponenten angewendet werden. Die alleinige oder kombinierte Verwendung von Polysacchariden, Proteinen oder Lipiden führt zu essbaren Folien die je nach Verfahren als Ein- oder Mehrschichtfolien vorliegen können. Je nach Anwendung werden unterschiedliche Anforderungen an die funktionellen Eigenschaften gestellt, die wesentlich durch das Herstellungsverfahren und deren Parameter beeinflusst werden können. Essbare Folien können basierend auf folgenden Grundmechanismen hergestellt werden:

Einfache Koazervation

Bei der einfachen Koazervation fällt ein in Wasser gelöstes Hydrokolloid aus oder durchläuft einen Phasenübergang nach Flüssigkeitsentzug (Trocknung), Zugabe eines Lösungsmittels, pH-Wert-Einstellung oder Elektrolytzugabe, welche eine Aussalzung oder Vernetzung mit einschließt [125].

Komplexe Koazervation

Eine komplexe Koazervation erfolgt bei der Mischung von zwei unterschiedlich geladenen Hydrokolloid-Mischungen. Durch die unterschiedliche Ladung kommt es zu attraktiver Wechselwirkung und Ausfällung eines Polymerkomplexes [125].

Generelle und thermische Koagulation

Bei der Koagulation kommt es aufgrund von Wärmeeinwirkung auf das Makromolekül zu einer Denaturierung, welche zu einer Gelierung (z.B. Proteine wie Ovalbumin), oder zur Ausfällung führt. Dies erfolgt bei einer, für das jeweilige Material spezifischen Temperatur [125].

Unter Anwendung dieser Grundmechanismen und Nutzung der Verfahrenstechnik aus der Polymerherstellung können freistehende, selbsttragende essbare Folien durch die Verfahren des Castings, des Nassspinnens oder durch Heißextrusion hergestellt werden [51;125].

2.4.1 Casting

Diese zur Herstellung von freistehenden Folien angewandte Methode wurde von der Herstellung nicht essbarer Folien abgeleitet und basiert auf dem Mechanismus der einfachen Koazervation [91]. Die Folienformulierungen enthalten mit Ausnahme der Lipidfolien drei Hauptkomponenten: ein hochmolekulares Polymer, ein Plastifizierungsmittel und ein Lösungsmittel [104]. Zur Herstellung essbarer Folien werden wässrige Lösungen mit 8-12%w/w folienbildenden Material hergestellt, welche auf Temperaturen zwischen 70 und 100°C für 15-45 Minuten erhitzt werden. Anschließend werden diese Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Anlegen eines Vakuums werden die verbleibenden Luftblasen, welche zu Schwachstellen in der Folie führen können ausgetrieben. Eine pH-Wert Einstellung mittels Salzsäure oder Natriumcarbonat kann vor oder nach der Erwärmung erfolgen. Manche Polymere haben von Natur aus hohe Kohäsionskräfte, welche durch eine Zugabe von Weichmachern wie Glycerol oder Sorbitol gesenkt werden müssen damit die Folien nicht zu fest oder brüchig werden [65;67;86]. Nach Zugabe von Plastifizierungsmitteln werden diese Mischungen auf eine Plexiglasplatte aufgebracht und gleichmäßig verteilt. Durch eine Trocknung von 18-24 Stunden bei 23°C und 40% relativer Luftfeuchte bilden sich essbare Folien aus. Die Folien können von der Plexiglasoberfläche gelöst und verwendet werden [31;60;91;110].

Die industrielle Herstellung mittels des Castings ist sehr energieaufwändig und erfolgt in kleinem Maßstab im Trommeltrockner[51].

Einen Sonderfall des Castings stellt die Herstellung von Wachsfolien dar. Wachse und Lipide sind keine Polymere und dadurch nicht in der Lage selbsttragende freistehende Folien auszubilden. Deswegen bedarf es eines Zwischenschritts. Geschmolzenes Wachs wird auf eine Trägerfolie aus einem wasserlöslichen Material aufgebracht. Diese Trägerfolie wird anschließend nach Ausbildung der Wachsfolie in Wasser aufgelöst, es resultiert eine reine Wachsfolie [51].

2.4.2 Nassspinnprozess

Der Nassspinnprozess, neuerdings zur Folienherstellung eingesetzt, ist eines der ältesten Verfahren, das zur Faserherstellung genutzt wird. Dabei liegen die faserbildenden Stoffe in einem Lösungsmittel in gelöster Form vor. Die Spinnöse befindet sich in einem Fällungsbad, so dass die Filamente bei Düsenaustritt ausfallen und sich so verfestigen. Da bei diesem Prozess die Lösung direkt in die Fällungsflüssigkeit extrudiert wird nennt man diesen, Nassspinnprozess [93].

Das Nassspinnen ist die komplexeste Spinnentechnik. Je nach Material muss die Polymerlösung temperiert werden, was einen Wärmeaustauscher erfordert. Die Spinnrichtung ist variabel und kann horizontal oder vertikal erfolgen [93].

Der Prozess des Nassspinnens basiert nur auf Präzipitation (Fällung), ohne chemische Regeneration. Das Lösungsmittel diffundiert aus dem Extrudat in das Fällungsbad und Salze diffundieren aus dem Bad in das Extrudat. Das Polymer bildet an der Extrudat-Fällungsbad-

Grenzfläche sofort ein Gel aus, die Koagulation setzt sich dann kontinuierlich durch das Produkt fort. Die Koagulationsrate hat einen großen Einfluss auf die Gelstruktur und die Fasereigenschaften. Die wichtigsten Prozessparameter für diesen Prozess sind Konzentration und Temperatur der Spinnlösung, Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur des Fällungsbads und die Zugkraft mit der die Fasern durch das Bad geführt werden. Durch Einstellung der optimalen Parameter können sehr homogene und gut orientierte Fasern hergestellt werden die sich durch gute mechanische Eigenschaften auszeichnen. Diese Eigenschaften können durch Zugabe von modifizierenden Agenzien zur Spinnlösung oder Fällungslösung weiter verbessert werden. Die so gewonnenen Fasern werden nachfolgend gewaschen, gedehnt, getrocknet und auf Rollen gelagert [93].

Das Verfahren des Nassspinnens kann auch zur Herstellung von essbaren Folien verwendet werden. Für diesen Fall muss die Spinnöse gegen eine Flachöse ersetzt werden. Das bekanntest Beispiel dafür ist die Herstellung von Kollagenhüllen. FREINAULT stellt mit einem modifizierten Spinnprozess essbare Folien auf Basis von Milchproteinen her. Dazu wird eine wässrige Caseinlösung hergestellt, diese wird mittels Na-Carbonat auf einen pH-Wert von 7-10 eingestellt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend vor der Weiterverwendung im Vakuum entgast. Diese Lösung wird dann mit einem Massestrom von 20g/min durch eine Edelstahldüse in ein Koagulationsbad extrudiert. Das Koagulationsbad enthält 15% (w/v) Aluminiumsulfat-octadecahydrate, 7,5% (w/v) Na-Chlorid und 0,5%(w/v) Schwefelsäure. Diese Zusammensetzung vermeidet ein Reißen der Folien bei der Gelierung. Aluminiumsulfat bewirkt einen Puffereffekt und führt zu mechanisch stabilen Folien. Na-Chlorid wird zugesetzt um einen Aussalzungseffekt herbeizuführen. Die entstehenden Folien werden manuell durch das Koagulationsbad geführt und anschließend auf einem Wickler zu Rollen aufgewickelt. Im Anschluss werden die Folien vom Wickler entfernt und für 24 Stunden in ein Härtingsbad mit 30% (w/v) Natriumacetat-trihydrat und 4% (w/v) Formalinlösung bei einem pH-Wert von 5,5 gehärtet. Abschließend werden diese dann für 24 Stunden unter fließendem Wasser von Resten des Härtingsbades gesäubert, in handliche Stücke geschnitten und bei Raumtemperatur auf Plastikrollen getrocknet [51].

2.4.3 Heißextrusion

Die Extrusion ist ein Prozess bei dem Materialien durch Mischen, Erhitzen und Scherkrafteintrag durch eine Düse gepresst werden, wo sie geformt werden oder/und durch Expansion am Düsenaustritt trocknen [119]. Eine Extrusion kann kontinuierlich oder semikontinuierlich verlaufen. Einige Materialien werden heiß, andere kalt extrudiert, man spricht dann entsprechend von Heiß- oder Kaltextrusion. Die Kaltextrusion kann als ein reiner Formungsprozess betrachtet werden [143;146]. Die Heißextrusion wird bei der Herstellung von synthetischen Folien verwendet. Dazu werden synthetische Polymergranulate so weit erhitzt, bis sie plastisch (flüssig) werden. Diese plastifizierte Masse wird im weiteren Prozessablauf wieder abgekühlt und verfestigt sich je nach Düsenauswahl in der gewünschten Form am Düsenaustritt. Dieses Verfahren nennt man auch thermoplastische Extrusion oder thermisches Verformen [125]. Einzelne Versuche zur Extrusion von Biopolymeren wurden mit der Heißextrusion am Beispiel von Stärke durchgeführt [34]. Das Verfahren der

thermoplastischen Extrusion erfordert die Anwendung sehr hoher Temperaturen. So werden essbare Schlauchfolien auf Basis natürlicher Biopolymere unter Verwendung von 50% Plastifizierungsmitteln bei minimal 140°C thermoplastisch verformt [2].

2.5 Prozessparameter bei der Folienbildung

Essbare und biologisch abbaubare Folien müssen je nach Verwendung eine Vielzahl von funktionellen Anforderungen erfüllen (Wasserdampfbarriere, Gasbarriere, Löslichkeitsverhalten, Aussehen, mechanische und rheologische Eigenschaften, Verzehrbarkeit). Diese Eigenschaften werden entscheidend durch das verwendete Material, den Folienbildungsprozess und dessen Parameter bestimmt. Additive wie Plastifizierungsmittel, vernetzend wirkende Substanzen und Methoden können die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien weiter verbessern.

Bei jeder polymeren Folie spielen zwei Kräfte eine Rolle: Kohäsion zwischen allen folienbildenden Polymeren und Adhäsion zwischen der Folie und dem verpackten Material. Der Grad der Kohäsion beeinflusst dabei die Polymerstruktur und somit folgende Parameter: Mechanische Stabilität, Elastizität, Barriereigenschaften und Porosität. Die Kohäsion an sich wird durch die Art des Biopolymers, die Herstellung, die Parameter, Additive und auch durch die Foliendicke bestimmt. Sie wird durch langkettige Polymere gefördert. Exzessiver Flüssigkeitsentzug, wie er bei der industriellen Anwendung gegossener Folien notwendig ist, führt zu nicht-kohäsiven Folien da es dann zu einer vorzeitigen Immobilisierung der Polymermoleküle kommt [125]. Die Prozessparameter spielen eine tragende Rolle bei der Herstellung geeigneter essbarer Folien, und sollen im nun Einzelnen dargestellt werden.

2.5.1 Temperatur

Einer der wichtigsten Parameter ist die Temperatur mit der folienbildende Materialien behandelt werden, insbesondere bei proteinhaltigen Folien. Unter Hitzeeinwirkung neigen Proteine zur Denaturierung. Vergleicht man Folien aus nativen und hitzedenaturierten Proteinmaterial so unterscheiden diese sich in der physikalischen Struktur [87]. Native Molkenproteine sind von globulär (kugelförmiger) Struktur, wobei die hydrophoben und die Sulfhydrylgruppen in das Innere des Moleküls gerichtet sind. Hitzeeinwirkung induziert die Proteindenaturierung und ein Freisetzen der internen Sulfhydrylgruppen die intermolekulare Disulfidbrücken (kovalente Bindungen) ausbilden [154]. Diese strukturellen Unterschiede wirken sich auf die molekulare Struktur der resultierenden Folien aus: Die Folien aus denaturiertem Molkenprotein bestehen aus entfalteten Proteinsträngen die über kovalente Bindungen vernetzt sind, wohingegen die aus nativem Molkenprotein eine ungeordnete Struktur aufweisen in denen Kohäsion durch Wasserstoffbrückenbindung erfolgt. Dies hat Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften wie Permeation, mechanische Stabilität und Löslichkeitsverhalten [137]. MC HUGH und KROCHTA haben dies an einem Beispiel von gegossenen Folien deutlich bewiesen. Hitzebehandelte Molkenproteine bilden zufrieden stellende Folien aus, was auf die Freisetzung der Sulfhydrylgruppen zurückzuführen ist.

Folien aus nativem Molkenprotein dagegen zerbrechen nach dem Trocknen in viele Einzelteile, da die intermolekularen Wechselwirkungen fehlen [110;137].

2.5.2 pH-Wert

Der pH-Wert spielt insbesondere bei Herstellung proteinbasierender Folien eine große Rolle. Durch höhere Hydratation neigen Proteine zum Quellen und mit fortschreitender Hydratation zum Auflösen. Des Weiteren kommt es mit zunehmenden Grad der Hydrierung zu einer vermehrten Ausbildung von hydrophilen Wechselwirkungen mit Wasser und denaturiertem Protein. Das ist der Fall je weiter der pH-Wert von isoelektrischen Punkt der Proteine entfernt liegt. Bei hohen pH-Werten kommt es durch die Änderung der Proteinstruktur zur Aufdeckung hydrophiler Gruppen. Der pH-Wert beeinflusst somit auch die Löslichkeit in Wasser [51].

Untersuchungen mit essbaren Proteinfohlen bei verschiedenen pH-Werten hergestellt haben gezeigt, dass es bei einer Veränderung im pH-Wert von 7 nach 9 zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kommt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmenden pH-Wert eine dichtere Proteinstruktur ausgebildet wird. Als Grund dafür wird vermutet, dass sich mit zunehmenden pH-Wert Thiol/Disulfid-Wechselwirkungen oder Thiol/Thiol-Oxidationsreaktionen ereignen, die dann bei Erhitzung des Systems zur Ausbildung von Disulfidbindungen führen [6]. Über einen pH-Wert-Bereich von 3-8 können intakte essbare Folien mittels der Castingtechnik ausgebildet werden. Unterhalb von einem pH-Wert von 3 können keine vollständigen Folien ausgebildet werden, da es hier zu hohen elektrostatischen Repulsionen zwischen den einzelnen Proteinmolekülen kommt und daraus eine partielle Inhibition der Thiol-Disulfid Wechselwirkungen und der Thiol-Oxidation bei sauren pH-Werten resultiert [110;137].

2.5.3 Trockenmasse

Der Trockenmassegehalt ist gerade bei gegossenen Folien von entscheidender Bedeutung um intakte und mechanisch stabile Folien zu erhalten. Für jedes Material gibt es eine Minimalkonzentration bei dem Folien ausgebildet werden können. Unterhalb dieser kann es nicht zur Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen und somit nicht zur Polymerisierung kommen [110]. Mit steigender Materialkonzentration bilden sich stärker aggregierte Strukturen aus. Der limitierende Faktor ist die kritische Gelkonzentration c_g . Das ist die Konzentration bei der Materialien Gele ausbilden, die dann nicht mehr zur Herstellung von Folien geeignet sind. Unterhalb von c_g bilden sich feine, am c_g kompakte und oberhalb von c_g stark aggregierte, porenreiche Strukturen aus. Die Veränderung in der Mikrostruktur der Folien korreliert stark mit den funktionellen Eigenschaften, insbesondere mit der mechanischen Stabilität und den Barriereeigenschaften. Die aggregierten Strukturen am c_g haben die besten mechanischen Eigenschaften und sind dehnbar. Mit zunehmender Trockenmassekonzentration steigt die Wasserdampfpermeation an und die Sauerstoffpermeation sinkt. Der Grund dafür liegt in den stärker ausgebildeten Poren, die sich bei hohen Materialkonzentrationen ausbilden. Mit steigender Porengröße steigt auch die

Wasser- und Plastifizierungsmittelphase an. Permeierende Wassermoleküle sind hydrophil und permeieren bevorzugt durch die hydrophile Wasser/Plastifizierungsmittelphase. Diese nimmt zu, wenn sich größere Poren ausbilden. Der bevorzugte Weg der hydrophoben Sauerstoffmoleküle verläuft durch die hydrophobe Proteinphase. Bei hohen Materialkonzentrationen bildet sich ein dichteres Proteinnetzwerk aus, folglich sinkt die Sauerstoffpermeation durch das dichtere Proteinnetzwerk. [6;104].

2.5.4 Druck

Durch Anlegen eines Unterdrucks an die filmbildende Lösung kann die Qualität gegossener Folien positiv beeinflusst werden. Die Vakuumanwendung beseitigt die durch Rühren oder Erwärmen entstandenen, in der Lösung verteilten Luftbläschen. Ohne die Vakuumbehandlung würden die Luftbläschen in der Lösung verblieben was bei der Trocknung zur Bildung von Poren oder Löchern in der Folie führt [110].

2.5.5 Art des Flüssigkeitsentzugs

Durch Casting hergestellte Folien werden durch die Art des Flüssigkeitsentzugs in ihren funktionellen Eigenschaften entscheidend beeinflusst. So bilden sich am Boden und an der Oberseite andere Strukturen als im Inneren der Folie aus. Aufgrund geringerer Trocknungsrate bilden sich im inneren solcher Folien porenreichere Strukturen aus. Die Proteinmatrix hat mehr Zeit aggregiertere Strukturen auszubilden, was zur Bildung größerer Poren führt. An der Oberfläche verdunstet das Wasser mit größerer Trocknungsrate. So bilden sich dichtere Strukturen mit kleineren Poren. Eine vergleichbare Struktur entsteht an der Folienunterseite. Hier spielt der Stofftransport eine untergeordnete Rolle, von Bedeutung ist hier der Druck den das Gesamtvolumen ausübt, so dass porenarme Strukturen entstehen [6].

Bei der Herstellung von essbaren Folien muss man berücksichtigen dass auch die verwendeten Lösungsmittel unterschiedliche Evaporationsraten haben. Durch schnelle Evaporation bilden sich aggregiertere, porenreichere Strukturen aus. Im Allgemeinen wird Wasser und Ethanol als Lösungsmittel zur Herstellung gecasteter Folien verwendet.

2.6 Additive

Essbare Folien können neben der Wahl der Prozessparameter auch durch Zugabe zahlreicher Additive in den funktionellen Eigenschaften beeinflusst werden. Durch vernetzende Agenzien können Folien mechanisch stabilisiert, durch Zugabe hydrophober Substanzen in der Löslichkeit gegenüber Wasser beeinflusst und durch Plastifizierungsmittel dehnbarer werden. Im Folgenden sollen die wichtigsten Additive und deren Wirkungsweise beschrieben werden.

2.6.1 Plastifizierungsmittel

Als Plastifizierungsmittel werden nichtflüchtige, hochsiedende, nicht separierende Verbindungen mit hygroskopischen Eigenschaften bezeichnet, die in der Lage sind in Lebensmitteln die Wasseraktivität zu regulieren [113]. Durch ihren Einsatz sollen durch

Wasserentzug entstehende Konsistenzveränderungen, die eine Qualitätsminderung zur Folge hätten, vermieden werden [94]. Plastifizierungsmittel sind neben dem filmformenden Polymer eine Hauptkomponente essbarer Folien, die mit dem Polymer kompatibel sein muss d.h. das Polymer muss gleiche Lösungseigenschaften im Lösungsmittel haben [61;104]. Sie reduzieren in Folien Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch sich der intermolekulare Raum vergrößert. Dadurch werden wiederum die Flexibilität und die Wasserdampfpermeabilität erhöht sowie die Brüchigkeit reduziert. Folien ohne Plastifizierungsmittel sind brüchig und steif [54;91;110]. Die Fähigkeit die Wasserstoffbrückenbindungen von Proteinketten zu unterbrechen, wird durch Zusammensetzung, Größe und Form des Plastifizierungsmittelmoleküls beeinflusst [86]. Die Konzentrationen, in denen sie eingesetzt werden haben ebenfalls einen Einfluss auf die Stabilität und Permeabilität der hergestellten Folien [151]. Zu den Plastifizierungsmitteln zählen Sorbit (E 420), Glycerin (E 422) und Polydextrose (E 1200). Allen Plastifizierungsmitteln gemein ist deren zeitliche Migration in der Folie [33]. Einerseits kann dieses Phänomen dazu genutzt werden dass Antioxidantien oder antimikrobielle Agenzien mit diesen als Träger durch das Folienmaterial migrieren und so die Haltbarkeit eines verpackten Lebensmittels vor Verderb schützen. Auf der anderen Seite kommt es aufgrund der Plastifizierungsmittelmigration zu einer Veränderung der Folieneigenschaften; sie werden härter und weniger dehnbarer. Die Migration der Plastifizierungsmittel ist ein natürlicher Prozess der eintritt wenn niedrigmolekulare Substanzen zu einem Polymer gegeben werden. Der Hauptunterschied zwischen Sorbitol und Glycerol bei der Migration ist der, dass Sorbitol an der Oberfläche der Folien auskristallisiert und diese dadurch ein unerwünschtes Erscheinungsbild erhalten, wohingegen die Glycerolmigration optisch nicht detektierbar ist. Es bildet sich lediglich ein Glycerolfilm auf der Folie. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist der, dass Sorbitol bei Raumtemperatur eine kristalline Substanz ist, Glycerol liegt dagegen als klare Flüssigkeit vor. Der Zeitraum bis zu den ersten Anzeichen von Sorbitolkristallen auf der Folienoberfläche ist von der verwendeten Sorbitolmenge abhängig. Je mehr Sorbitol eingesetzt wird umso schneller kann eine Kristallbildung beobachtet werden [6].

Glycerol und Sorbitol sind in dieser Arbeit von besonderem Interesse. Deren Eigenschaften im Folgenden detaillierter beschrieben werden.

2.6.1.1 Glycerol

Bei Glycerol handelt sich um einen farb- und geruchslosen, hoch viskosen und süßschmeckenden dreifachen Alkohol mit drei C-Atomen. Es besitzt einen hohen Siedepunkt, ist wasserlöslich, polar, nicht flüchtig und ist mit Proteinen mischbar. Mit diesen Eigenschaften ist Glycerol als Plastifizierungsmittel in proteinhaltigen Folien geeignet. In vielen Biopolymerfolien, insbesondere den, aufgrund vieler intermolekularer Bindungen steifen und brüchigen, Proteinfolien ist ein Glycerolzusatz bereits obligatorisch. [29;40;85;91;104;160].

Aufgrund seiner geringen Größe und seiner starken Polarität kann Glycerol sich leicht in die starren Strukturen von Polymeren einlagern [22]. Diese Einlagerung zwischen den Polymerketten bewirkt eine Reduktion der bestehenden intermolekularen Wechselwirkungen,

wodurch der Raum zwischen den Molekülketten größer wird [29;32;61;65;85;113;159]. Parallel dazu kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Aminosäureresten und/oder Calcium und den Hydroxylgruppen vom Glycerol. Dabei bilden sich neue Wasserstoffbrückenbindungen aus [61;159]. Dieses Phänomen hat CHEN an Caseinfolien betrachtet. Die mechanische Stabilität steigt bis ein Maximalwert erreicht wird. Bei weiterer Zugabe von Glycerol sinkt die mechanische Stabilität. Als Grund dafür vermutet CHEN, dass eine zu große Zugabe von Glycerol die Kohäsionskräfte von Casein schwächt und es zu Glycerol-Glycerol-Wechselwirkungen kommt [31;32;65;86;160]. Die Entfernung zwischen den Molekülen steigt und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen werden deshalb schwächer [100].

Eine Glycerolzugabe hat auch Auswirkungen auf andere funktionelle Eigenschaften essbarer Folien. So steigt mit dem Glycerolgehalt die Löslichkeit in Wasser und es besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Glycerolmenge und der Wasserdampfpermeation [85;91;106;159]. Dies liegt in dem hydrophilen Charakter des Glycerols begründet, wodurch die Folienstruktur gelöst und gedehnt wird. Das führt zu einer gesteigerten Wasserhaltekapazität und Mobilität des durch die Folie diffundieren Wassers [104]. Die Sauerstoffpermeation hingegen sinkt aufgrund des hydrophilen Charakters.

2.6.1.2 Sorbitol

Sorbitol ist ein Zuckeralkohol und wird als künstliches Süßungsmittel für diätetische Lebensmittel verwendet, in geringen Konzentrationen (bis 2%) weist Sorbitol gute Wasserhaltekapazitäten auf. Es ist wie Glycerol auch, ein wasserlösliches Plastifizierungsmittel mit einem hohen Siedepunkt. Sorbitol reduziert die Aktivierungsenergie zur Zersetzung von Proteinen signifikant. Diese Reduktion der thermischen Stabilität ist an den Effekt den Sorbitol auf die inter- und intramolekularen Bindungen im Protein hat gekoppelt. So liegt die Zersetzungstemperatur von Casein bei 300°C. In Anwesenheit von Sorbitol ist diese um 20°C niedriger [19;20].

Sorbitol hat ein geringeres Wasserbindevermögen als Glycerol und bietet damit bei niedrigen und mittleren Feuchtigkeitsgraden eine bessere Barriere gegen Wasserdampf. Um gleiche mechanische Eigenschaften von essbaren Folien zu erreichen muss eine größere Menge an Sorbitol als Glycerol zugesetzt werden. Die geringere Größe des Glycerolmoleküls kann die funktionellen Eigenschaften der essbaren Folien leichter beeinflussen als das vergleichbar größere Sorbitolmolekül. Die Verwendung von Sorbitol ist dort positiv zu bewerten wo die Eigenschaft kleine Poren zu erzeugen von Nutzen ist gegenüber größeren bei der Verwendung von Glycerol [6]. Die Zugabe von Sorbitol als Plastifizierungsmittel ist laut Zusatzstoffzulassungsverordnung jedoch auf 2% limitiert, Glycerol kann quantum satis verwendet werden [6].

2.6.1.3 Wasser und andere

Neben den hauptsächlich verwendeten Plastifizierungsmitteln Glycerol und Sorbitol können auch andere Polyole eingesetzt werden. Auch Wasser hat einen plastifizierenden Effekt, da die mechanische Stabilität stark vom Hydrierungsgrad der Polymere abhängig ist [61].

Wasser wird bei essbaren Folien jedoch vorzugsweise als Lösungsmittel, und nicht gezielt als Plastifizierungsmittel zur Folienherstellung durch Casting eingesetzt.

2.6.2 Hydrophobe Zusätze

Mangels kohäsiver Kräfte können Lipide keine freistehenden essbaren Folien ausbilden. Sie werden vorrangig als Additiv bei der Folienherstellung verwendet um primär die Wasserdampfpermeation der Hydrokolloidfolien zu senken. Des Weiteren haben Lipidzugaben einen positiven Einfluss auf die Folienbeständigkeit gegenüber Wasser und die mechanischen Eigenschaften [40;125]. Bei Folien mit Lipidzugaben unterscheidet man Zweischichtfolien (Coating) von den Emulsionsfolien. Bei letzteren ist die Effektivität der Folien stark von der Polarität der Komponenten und dem Grad der dispersen Verteilung der hydrophoben Substanzen abhängig [42;71;81].

Eine Folie gecastet aus einer stabilen Emulsion, hat einen geringeren Barriereeffekt gegen Wasserdampf als eine Zweischichtfolie bei der die Lipidschicht auf der Proteinmatrix aufgebracht wurde. Die Herstellung dieser Folien nach der so genannten „*coating technic*“ bei der die Lipidschicht auf eine bestehende Folie aufgebracht wird, erfordert allerdings mehr Prozessschritte als die Herstellung von Zweischichtfolien durch die so genannte „*emulsion technic*“. Bei dieser werden hydrophobe Substanzen im Lösungsmittel dispergiert. Aufgrund starker repulsiver Wechselwirkungen zwischen polaren und nicht-polaren Materialien kommt es während der Trocknung und Lagerung zu einer Delamination der Folien, es resultiert eine Zweischichtfolie. Diese Folien sind für viele Anwendungen geeignet. Manche Proteine wie z.B. Casein wirken wie ein Emulgator. Es entstehen stabile Emulsionsfolien die nicht delaminieren. Diese Materialien eignen sich dadurch nicht zur Herstellung von Zweischichtfolien mit der Emulsionstechnik, das ist bei der Wahl der Materialien zu beachten [82;136].

Der pH-Wert spielt bei Emulsionsfolien eine entscheidende Rolle. Ist der pH-Wert nahe des isoelektrischen Punktes von Proteinen, geht dessen Nettoladung gegen Null, elektrostatische Wechselwirkungen werden schwach und attraktive Wechselwirkungen werden wichtig. Emulsionsfolien von Casein und Monoglyceriden am isoelektrischen Punkt gemischt, sind wasserunlöslich [104]. Weicht der pH-Wert vom isoelektrischen Punkt ab, hat das Protein eine Ladung und es resultieren elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen Komponenten. Die Phasenseparation ist am isoelektrischen Punkt am geringsten, die Viskosität ist am größten und die Lipidmobilität damit reduziert [136]. Weiterhin ist die Tröpfchengröße der hydrophoben Komponente von entscheidender Bedeutung für die Permeationseigenschaften. Mit sinkender Tröpfchengröße fällt die Wasserdampfpermeation linear ab, weil die hydrophobe Grenzfläche bei gleichem Lipidgehalt mit sinkender Tröpfchengröße proportional ansteigt [114]. Darüber hinaus wird die Effektivität der Wasserdampfbarriere auch durch die Natur der Lipide beeinflusst, die Fettsäurezusammensetzung und Kettenlänge dieser bestimmen die Struktur der getrockneten Emulsionsfolien [39]. So weist Plamsäure eine höhere Effektivität auf als Captinsäure [53].

Ist es bei Folien zu einer Phasenseparation gekommen, muss dies bei der Verwendung der Folie beachtet werden. Aufgrund der Phasenseparation ist eine Folienseite reich an hydrophoben Substanzen und kann eine gute Barriere gegen Wasserdampf bieten, die andere ist überwiegend hydrophil und kann primär als Sauerstoffbarriere agieren [136].

Eine Lipidzugabe zu einer Folie hat einen positiven Effekt auf die Wasserdampfpermeation und wird aus diesem Grund zugesetzt. Weiterhin werden aber auch, abhängig von dem gewählten Lipid, andere funktionelle Eigenschaften beeinflusst (siehe dazu auch Kapitel 2.2.3) [134]. GONTARD berichtet, dass hydrophobe Substanzen einen antiplastifizierenden Effekt haben können, so werden Glutenfolien durch Zugabe von Fettsäuren und Bienenwachs instabiler [58;61].

Neben Fettsäuren können auch Wachse zur Einstellung der Permeabilität eingesetzt werden. Gängige Wachse sind Bienenwachs, Candelillawachs und Carnaubawachs [152]. Sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften. So weist Carnaubawachs die größte Wasserdampfbarriere auf gefolgt von Candelilla- und Bienenwachs (siehe Kapitel 2.2.3.2) [44;69].

2.6.3 Antimikrobielle Substanzen

Folien auf der Basis von Proteinen und Polysacchariden enthalten in der Regel viel Wasser. Damit sind sie wie alle Lebensmittel mit hohem a_w -Wert anfällig für mikrobiellen Befall: Ab einem a_w -Wert von 0,8 vermehren sich Schimmelpilze exponentiell schneller als unter 0,8, ab a_w -Wert 0,9 wachsen Hefen stark und Bakterien entwickeln sich optimal ab einem a_w -Wert von 0,95 - 0,98 [22;89;94;144], was zum Verderb des Lebensmittels und im schlimmsten Fall zu Gesundheitsschäden führen kann. Dazu kommt, dass Proteine und Polysaccharide als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle eine gute Nahrungsgrundlage für Mikroorganismen sind.

Es gibt zwei Möglichkeiten essbare Folien zu konservieren. Einerseits können Materialien zur Folienherstellung verwendet werden, die selbst einen antimikrobiellen Charakter haben, andererseits können antimikrobiell wirkende Substanzen oder Antioxidantien der folienbildenden Lösung zugesetzt werden [16;128].

Zu den Materialien mit antimikrobiellem Charakter, die zur Folienherstellung verwendet werden können, zählt Chitin, bzw. Chitosan und deren Derivate. Diese zeigen eine antimikrobielle Aktivität gegen Bakterien, Hefen und Pilze. Der exakte Wirkmechanismus ist bislang noch unbekannt es werden aber verschiedene Möglichkeiten diskutiert: Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Chitosanmolekülen und der negativ geladenen Zellmembran von Mikroorganismen können zur Leckage der Zellen führen; diese sterben ab. Andererseits wirkt Chitosan auch als Chelatbildner welches selektiv Metallionen bindet und so die Toxinbildung und das Wachstum der Mikroorganismen hemmt. Weiterhin hemmt Chitosan eine Vielzahl von Enzymen. Die bakterizide Konzentration liegt je nach Anwendung zwischen >0,005% und 1,5% Chitosan im Folienmaterial [150]. Chitosan an sich ist für den Menschen nicht toxisch [30].

Um die Folien vor einem Verderb durch Mikroorganismen zu schützen, werden essbaren Folien oft auch Konservierungsmittel zugegeben [29;67]. Ein gängiges Konservierungsmittel ist Sorbinsäure oder eines ihrer Salze. Sorbinsäure ist eine geruchlich und geschmacklich nicht wahrnehmbare zweifach ungesättigte Fettsäure mit sechs C-Atomen (2,4-Hexadiensäure). Laut Zusatzstoffzulassungsverordnung, Anlage 5, sind Sorbinsäure unter der Nummer E 200, Kaliumsorbat unter der Nummer E 202 und Calciumsorbat unter der Nummer E 203 für bestimmte Lebensmittel zugelassen. Der ADI-Wert (= acceptable daily intake) ist bei Sorbinsäure 0 – 25 mg/kg Körpergewicht pro Tag [21;48;74;97;9929;38;89].

2.7 Vernetzungsmethoden und -Agenzien

Je mehr und je stärker die Bindungskräfte in einem Polymer sind, umso stabiler ist dies [118]. Vernetzungsmittel stärken die intermolekularen Wechselwirkungen der Polymere. Vernetzend wirkende Agenzien können Ionen, Säuren, mono- oder divalente Kationen, Aldehyde oder Lactone etc. sein. Sie werden proteinbasierenden Folien zugegeben, um durch zusätzliche Verbindungen zwischen den Molekülen die Wasserbeständigkeit und die mechanische Stabilität zu steigern. Resultierende Folien sind in der Regel weniger elastisch [159]. Die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien können allgemein durch chemische, physikalische und enzymatische Behandlung verändert werden [55]. Die enzymatische Vernetzungsmethode wird hier aufgrund sehr hoher Enzympreise nicht näher betrachtet.

2.7.1 Chemische Vernetzung

2.7.1.1 Ionen

Durch ionische Vernetzung wird die Mobilität der Proteinsegmente reduziert. Das hat Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien. Die Löslichkeit in Wasser, die Wasserdampfpermeation und die Gaspermeation durch die Proteinmatrix werden reduziert, die mechanische Stabilität wird erhöht [15]. Je nach Proteintyp können verschiedene Ionen zur Vernetzung eingesetzt werden. Casein interagiert mit Calciumionen, Carrageenan mit Kalium und Calciumionen.

Werden Calciumionen zu proteinbasierten Coatings oder Folien zugegeben, so induzieren sie statische Verbindungen [116;117]. Der Grad der Ionenstärke beeinflusst die Mikrostruktur der Folien und somit auch die mechanischen- und Barriereigenschaften. Ionisches Calcium bildet z.B. in Caseinfolien starke molekulare Vernetzungen aus, wodurch das Proteinnetzwerk und die Stabilität der Folien verbessert werden. Calciumionen binden dabei stark an die polaren Carboxylgruppen des Proteins und bilden so ein dichteres dreidimensionales Netzwerk. Das Casein hat aber die Möglichkeit, Wechselwirkungen mit den negativ geladenen Resten von Glutaminsäure oder Asparaginsäure einzugehen und so die Protein-Protein-Wechselwirkungen zu verstärken [15]. Die Vernetzung korreliert mit dem Anteil an zugesetzten Calciumionen bis zu einer optimalen Konzentration [22]. Eine weitere Zugabe von Calcium kann zur Beeinträchtigung des Assoziations/Dissoziations-Gleichgewichts von Calciumionen und dem Protein führen, was sich negativ auf die funktionellen Eigenschaften

der essbaren Folien auswirkt. Es ist wichtig die maximale Calciumkonzentration, die zur Verbesserung der funktionellen Eigenschaften ohne Minderung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden kann, zu bestimmen um Folien mit den gewünschten Eigenschaften zu erzielen.

Neben Calciumionen verstärken Kaliumionen die Gelbildung von Carrageenan. Andere mono- und divalente Ionen von anderem Radius haben ähnliche, wenn auch schwächer ausgeprägte Wirkung. Die schwächere Wirkung ist auf die ungünstigere Molekülgröße, die sich im einzelnen Fall nicht so gut in die Polymerstruktur integrieren lassen zurückzuführen.

2.7.1.2 Säuren und Aldehyde

2.7.1.2.1 Säuren

Unter einer Säure versteht man allgemein einen Protonendonator. Als Protonendonator ist die Säure in der Lage H^+ -Ionen abzugeben. Wird z. B. dem säurelabilen Casein Säure zugegeben, so fällt es aus [22;158]. Durch die Säure geht die Schutzfunktion des κ -Caseins verloren. Das Ansäuern bewirkt eine Auswanderung von Calciumphosphat aus der Mizelle. Eine Störung der micellaren Struktur findet jedoch erst ab einem pH-Wert unter 6,2 statt, denn ab diesem pH-Wert wird die Bindung zwischen Calcium-Ionen und Protein geschwächt, da die negative Ladung der Proteine abnimmt. Am isoelektrischen Punkt fallen die wasserunlöslichen Mizellen aus [158].

2.7.1.2.1.1 Milchsäure

Die Milchsäure zählt zu den organischen Säuren, speziell zu den Genussäuren. Die chemische Bezeichnung der Milchsäure lautet Hydroxypropansäure. Man unterscheidet bei der Milchsäure zwischen den zwei Isomeren D(-)- und L(+)-Milchsäure [158]. Kommt die Milchsäure mit dem Milcheiweiß Casein in Berührung, so folgt daraus eine säurebedingte Caseinfällung.

Wird Milchsäure als Additiv zu den essbaren Caseinfolien zugesetzt, so kommt es zu der unter Punkt 2.7.1.2.1 beschriebenen Säurefällung des Caseins. Als Ergebnis einer solchen Milchsäurefällung bei Caseinfolien können Folien mit guten mechanischen Eigenschaften und einer guten Barriere gegenüber Sauerstoff hergestellt werden [35].

2.7.1.2.1.2 Gerbsäure

Die Gerbsäure ist auch unter dem Synonym Tannin bekannt. Chemisch wird die Gerbsäure zu den phenolischen Verbindungen gezählt. Phenolische Verbindungen können mit Proteinen Komplexe bilden. Es wird diskutiert, dass besonders die Aminosäure Prolin an der Komplexbildung beteiligt ist, indem ihr Ringsystem einen π -Komplex mit dem der Phenole bildet. Ebenso sollen Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung der Komplexe beitragen. Der pH-Wert beeinflusst die Komplexbildung so dass bei einem pH-Wert von 4,0 - 4,2 der Niederschlag bzw. die Komplexbildung maximal und siebenmal größer ist als bei einem pH-Wert von 3,0 [22].

In Wasser ist Tannin leicht löslich und in Ethanol, Aceton und warmen Glycerin ist es löslich. Unlöslich ist Tannin in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie Diethylether, Chloroform und Benzol. Gerbsäure ist u.a. inkompatibel mit Albumin.

Wird Gerbsäure als Additiv zu essbaren Caseinfolien zugesetzt, so kommt es zu der unter Punkt 2.7.1.2.1 beschriebenen Säurefällung des Caseins. Hinzu kommt der Effekt der Komplexbildung durch den phenolischen Charakter der Gerbsäure, was den Unterschied zur Milchsäurefällung ausmacht [22].

Bezüglich der Löslichkeit der Proteine, kommt es bei der Reaktion der Tannine mit den Proteinen zu einer verminderten Löslichkeit, wodurch es zu Ausfällungen im Lebensmittelsystem kommen kann. Die maximale Stabilität des Protein-Tannin-Komplexes wird am isoelektrischen Punkt des Proteins erreicht [158].

2.7.1.2.2 Aldehyde

Aldehyde wie Formaldehyd, Glutardaldehyd und Glyoxal begünstigen die Bildung inter- und intramolekularer Vernetzungen in Proteinen [2;76;142;150]. Die Toxizität dieser Stoffe limitiert deren Einsatz in der Herstellung essbarer Folien und Coatings.

Aldehyde sind Folgeprodukte der Hydroperoxide, deren Radikale die Proteine bevorzugt an den Aminosäuren Tryptophan, Lysin, Tyrosin, Arginin, Histidin und Cystein angreifen. Bei diesem Reaktionsschritt reagieren die phenolische OH-, die S- oder N-haltige Gruppe. Durch die anschließende Bildung von zwei Proteinradikalen und deren Kombination, kommt es zu einer Vernetzung [22]. Die vernetzende Eigenschaft beruht auf der hohen Reaktivität ihrer Carbonylgruppe. Es kommt zu Vernetzungsreaktionen untereinander und mit Seitenketten der Polymere, so besonders mit der ϵ -Amino-Gruppe des Lysins in Proteinen aber auch mit anderen funktionellen Gruppen in Aminosäuren wie der Guanidingruppe aus Arginin, dem Imidazolring des Histidins und der Phenolgruppe von Tyrosin [55]. Bei Dialdehyden ist die Vernetzung umso stärker, da die Moleküle, wenn sie an beiden Carbonylgruppen mit den Biopolymeren reagieren, als Brücke zwischen ihnen fungieren. Diese Art der Vernetzung beinhaltet keine bzw. lediglich eine minimale Denaturierung der Proteine, im Gegensatz zu der Vernetzung der Proteine durch Hitze oder Säuren, wo eine Denaturierung nicht zu vermeiden ist. Somit bleibt beim Einsatz von Aldehyden die biologische Aktivität der Proteine erhalten.

Dialdehydstärke (DAS)

Eine Alternative zu den cytotoxischen Aldehyden bietet Dialdehydstärke. Dabei handelt es sich um ein polymetrisches Aldehyd mit Molekulargewichten zwischen 300 und 5000 kDa, welches aus Stärke gewonnen wird, z.B. durch elektrolytische Regeneration von Periodsäure, welche vorher durch Oxidation von Iodsäure gewonnen wurde [139]. In Tierversuchen zeigt es bei Ratten auch bei oraler Einnahme nur geringe Toxizität. Seine vernetzende Wirkung ist ähnlich zu der anderer Aldehyde. Je nachdem welches Molekulargewicht des eingesetzten DAS hat, können Folien mit unterschiedlicher Flexibilität und Dehnbarkeit entstehen

[55;100]. Kollagen, Casein, Gluten und Weizenzen können erfolgreich durch DAS-Zugabe vernetzt werden [55].

2.7.1.3 Glucono- δ -Lacton (GDL)

Glucono- δ -Lacton entsteht unter milden Oxidationsbedingungen aus Glucose. [22]. In der Lebensmittelproduktion wird Glucono- δ -Lacton häufig als Pökelhilfsstoff eingesetzt, da es den pH-Wert senkt, wenn es langsam zu Gluconsäure dissoziiert [22]. Als Säurebildner hat es eine keimhemmende Wirkung auf gramnegative Enterokokken [94]. Es kann bei allen Prozessen eingesetzt werden, bei denen es auf eine langsame Säureproduktion ankommt, z.B. bei Milchprodukten oder Rohwurstprodukten.

Vernetzende Wirkung hat GdL auf Grund seiner vielen Hydroxylgruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren Gruppen der Polymere eingehen können [133]. Z.B. bei der Tofuzubereitung wird GdL als Koagulationsmittel für Sojaproteine eingesetzt. Dabei wirkt es synergetisch mit Calciumchlorid. In der Europäischen Union ist GdL als Zusatzstoff E 575 quantum satis zugelassen. Es wird als Säureregulator, Stabilisator und Komplexbildner eingesetzt [1].

2.7.2 Physikalische Vernetzung mittels Ultraschall

Die Ultraschalltechnologie wird in vielen Bereichen bereits erfolgreich eingesetzt, z.B. im medizinischen und therapeutischen Bereich. Auch im Lebensmittelbereich wird die Ultraschalltechnologie zur Kontrolle von mikrobiellem Wachstum in aseptischen Verpackungen und zur Ultraschallhomogenisation angewendet.

Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen, die eine Frequenz über 20 kHz aufweisen. Ultraschallwellen reduzieren die Partikelgröße von auftreffenden Teilchen und Molekülen. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der Partikelgröße der filmbildenden Lösung nach Ultraschallbehandlung. So werden durch kürzere Wellenlängen kleinere Partikeln generiert. Durch die Partikelgrößenreduktion des Polymers in einer filmbildenden Lösung kommt es zu einer größeren Anzahl an Wechselwirkungspotentialen. Es können Folien von höherer Stabilität und Kompaktheit hergestellt werden. Der Prozess wird dabei von der eingesetzten Leistung, der Frequenz und der Prozessdauer beeinflusst [17;142].

2.8 Barriereigenschaften/ Permeation

Barriereigenschaften sind für essbare Folien von besonderer Bedeutung. Sie werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst: Mikrostruktur, Plastifizierungsmittel, Dichte, Polymerorientierung, Grad der Vernetzung und das Molekulargewicht der Polymerketten [6].

2.8.1 Grundlagen Permeation

Die mathematische Modellierung zur Beschreibung von Barriereigenschaften in synthetischen und essbaren Folien ist unabhängig vom betrachteten diffundierenden Stoff oder Stoffgemisch (z.B. O₂, CO₂, Wasserdampf) und allgemeingültig. Grundlage der Modellierung ist das 1.Fick'sche Gesetz und das Henry-Gesetz aus deren Kombination sich die Gleichung zur Bestimmung der Permeationswerte nach der ASTM-Methode ergibt [91].

Das 1.Fick'sche Gesetz (2.1) beschreibt die Stoffbewegung für die Diffusion. Der Diffusionsstrom ist definiert als die pro Zeiteinheit senkrecht durch eine Flächeneinheit strömende Stoffmenge. Er ist proportional dem negativen Konzentrationsgradienten, wobei die Proportionalitätskonstante D als Diffusionskonstante bezeichnet wird. Während der Zeit δt fließt aus einem Element der Dicke δx mehr Stoffmenge aus als ein. Dies führt zur Verringerung seiner Konzentration C. Der Diffusionskoeffizient D ist eine experimentell ermittelte und stoffspezifische Größe.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

Das Henrysche Gesetz (2.2) besagt, dass die Konzentration des gelösten Gases in einer ideal verdünnten Lösung (c_w) direkt proportional dem Partialdruck des Gases (p) oberhalb der Lösung ist.

$$p = K_H \cdot c_w \quad (2.2)$$

K_H ist der Henrykoeffizient, der aus der Henry-Konstanten K'_H , der idealen Gaskonstante R und aus der Temperatur T des Gases berechnet wird.

Die Bestimmung der Permeation nach der ASTM-Methode erfolgt auf Basis von Formel (2.3) und beschreibt die Permeabilität des Permeats im Gleichgewicht durch eine unporöse Matrix, der Folie [91].

$$P = \frac{Q \cdot X}{A \cdot t \cdot (p_2 - p_1)} \quad (2.3)$$

P : Permeation [(g mm)/(mm² min Pa)](hier: Wasserdampfpermeation)

Q : Menge oder Masse, die durch die Folie diffundiert [g]

X : Foliendicke [mm]

A : Fläche der Folie [mm²]

t : Zeit [min]

$(p_2 - p_1)$: Partialdruckdifferenz des Gases entlang der Folie [N/m²]

[5;15;44;59;91].

Dieses Modell beinhaltet folgende Annahmen:

1. Die physikalischen Eigenschaften der Materialien sind konstant und die Folie einheitlich.
2. Diffusionskoeffizient und Löslichkeitskoeffizient sind konstant.
3. Der Partialdruck and der Flüssigkeitsoberfläche des Testbehälters ist gleich dem Partialdruck an der Unterseite der Folie.
4. Die diffundierenden Moleküle werden durch einen Konzentrationsgradienten angetrieben.
5. Es ist keine Reaktion zwischen diffundierendem Molekül und der Folie, z.B. Wassersorption, zu erwarten [32;85].
6. Der Widerstand des Massetransports in der Folie ist vernachlässigbar [32]

Bei hydrophilen Polymeren ist Annahme 5 unrealistisch, da es immer zu Reaktionen zwischen den Polymeren und den Wasserdampfmolekülen kommt [67;91].

Die erzielten Ergebnisse sind laut Arrheniusgleichung abhängig von relativer Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur. Diese sollten zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse stets mit angegeben werden [32;67;85].

Experimentell kann die Permeabilität durch gravimetrische Messung erfasst werden und durch Gleichung (2.3) ausgedrückt werden.

Essbare Folien zeigen in Abhängigkeit des verwendeten Materials Unterschiede im Permeationsverhalten von Wasserdampf und Gasen, aus diesem Grund werden diese Transportphänomene einzeln betrachtet:

2.8.2 Wasserdampfpermeation (WVP)

Die Wasserdampfpermeation darf nicht mit dem Transport von Wasser durch Poren vertauscht werden. Der Permeationsprozess von Stoffen mit geringem Molekulargewicht, wie Wasser, durch Polymerfolien kann durch den Lösungs-Diffusions-Prozess beschrieben werden. Die permeierende Komponente löst sich auf der einen Seite der Membran (hier: Folie) diffundiert durch das Material und evaporiert auf der anderen Seite der Membran [40]. Dieser Prozess wird von thermodynamischen und kinetischen Faktoren beherrscht (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Hydrierungsfähigkeit des Materials, Barrieresubstanzen, Foliendicke [32;54;125]). Um diesen Prozess besser verstehen zu können werden diese beiden Aspekte einzeln betrachtet:

Lösungsprozess

Aufgrund spezifischer Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den hydrophoben Seitenketten des Polymers sind die absorbierten Wassermoleküle in der Polymermatrix zufällig verteilt. Es handelt sich dabei um gelöstes und gebundenes Wasser. Die Gesamtmenge an absorbiertem Wasser kann damit beschrieben werden als [91]:

$$C_W = C_W^D + C_W^{ad} \quad (2.4)$$

mit	C_W	= Konzentration des gesamten im Polymer absorbierten Wassers im Gleichgewichtszustand (g Wasser/g Trockenmasse Polymer)
	C_W^D	= Konzentration des gelösten Wassers in g Wasser/ g Trockenmasse Polymer
	C_W^{ad}	= Konzentration des gebundenen Wassers in g Wasser/ g Trockenmasse Polymer

Diffusionsprozess

Die Diffusion von Stoffen mit geringem Molekulargewicht durch ein Polymer wird durch zwei simultane Phänomene geleitet. Dieses sind: (1) Die Braunsche Molekularbewegung, bei der es aufgrund von Konzentrationsgradienten zum Stofftransport kommt; (2) das Relaxationsphänomen, angetrieben durch die Distanz des Systems vom Gleichgewichtszustand.

Wird ein dünnes Folienstück mit einer Flüssigkeit in direkten Kontakt gebracht, so dass es zur Quellung kommt, ist die charakteristische Diffusionszeit wesentlich größer als die Polymerrelaxationszeit. Das Polymerrelaxationsphänomen ist der limitierende Faktor bei der Wasseraufnahmekinetik [27].

Wasserlösliche Hydrokolloide wie Polysacchride und Proteine weisen eine geringe Barriere gegen Wasser auf, die Sauerstoffbarriere hingegen ist oft höher als die von synthetischen Polymeren [40]. Viele essbare Folien sind von Natur aus hydrophil und zeigen charakteristische Dickeneffekte bei der Wasserdampfpermeation die synthetische Polymere nicht aufweisen. Es besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen Dicke und Wasserdampfpermeation. Mit steigender Foliendicke bietet diese durch Quellungserscheinungen einen größeren Widerstand gegen den Stofftransport durch die Folie. Folglich steigt der Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck an der Unterseite. Da der Wasserdampfpartialdruck die treibende Kraft darstellt, ist die gesamte Wasserdampfpermeation höher.

Es besteht weiterhin für hydrophile Folien ein exponentieller Zusammenhang zwischen der korrigierten relativen Luftfeuchtigkeit an der Unterseite der Folie und der Menge an permeierendem Wasserdampf. Dieser Kurvenverlauf ist charakteristisch für alle hydrophilen Folien, auch für solche, die Lipide enthalten [64;124]. Bei der Wasserdampfpermeationsmessung von synthetischen Folien geht man davon aus, dass sich an der Unterseite der Folie eine Gleichgewichtsfeuchte von 100% einstellt unabhängig davon wie groß der Luftraum zwischen Flüssigkeit und eingespannter Folie ist. Bei hydrophilen Folien ist das anders. Bei unterschiedlich hohen Lufträumen ergeben sich verschiedene Wasserdampfpermeationsraten. Aus diesem Grund muss die Wasserdampfpermeation unter gleich bleibenden Bedingungen gemessen werden oder zum Vergleich unterschiedlicher Methoden die korrigierte relative Luftfeuchte nach MC HUGH ermittelt werden [111].

2.8.3 Gaspermeation

Insbesondere für Lebensmittel die einen hohen Fettgehalt haben ist bei der Verpackung die Gasbarriere (Sauerstoffbarriere) von entscheidender Bedeutung für die Haltbarkeit. Für andere Lebensmittel, wie Fleischprodukte werden produktspezifische Anforderungen an die Sauerstoffbarriere gestellt.

Die relative Luftfeuchte hat einen entscheidenden Einfluss auf die Permeation von Gasen durch eine essbare Folie. Der Anstieg der Gaspermeation mit steigender relativer Luftfeuchte korreliert mit dem Übergang der Polymerstruktur vom glasartigen zum plastischen Zustand. Bei höheren relativen Luftfeuchten zeigen essbare Folien höhere Sauerstoff- und Kohlendioxidpermeationen als synthetische Folien [125]. Bei niedrigen relativen Luftfeuchten ist die Gaspermeation meist niedriger als die herkömmlicher Plastikfolien [40;57].

Gasmoleküle können durch die essbare Folie auf verschiedenen Wegen permeieren. Die Permeation durch Emulsionsfolien wird durch zwei verschiedene Modelle beschrieben:

UKAI et al. schlagen das „*microvoid Modell*“ vor. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport von Gasen durch Mikroporen in der Folie, die sich zwischen hydrophoben Mikropartikeln und der Hydrokolloidmatrix ausbilden, erfolgt. Alternativ dazu hat KROCHTA das „*micropathway Modell*“ aufgestellt. Demnach permeieren die Komponenten durch die Polymermatrix an sich. Begründet wird diese Annahme dadurch, dass Proteine und Polysaccharide meist kompatibel mit Wasser und Gasen sind so dass die Polymermatrix diesen nur einen geringen Widerstand bei der Permeation bietet [53].

Sauerstoff

Die Sauerstoffpermeation wird neben der relativen Luftfeuchte entscheidend von der Temperatur beeinflusst. Mit steigender (Umgebungs-)Temperatur steigt die Gesamtpermeation aufgrund gesteigerter Molekülmobilität und höherem Energieniveau der permeierenden Substanzen an [12;69]. Das wird durch das Arrheniusmodell beschrieben:

$$OP = OP_{0\text{exp}} \left(-E_a / RT \right) \quad (2.5)$$

Mit:

E_a = Aktivierungsenergie

R = universelle Gaskonstante (1,987 cal/mol K)

T = absolute Temperatur (K)

OP_0 = Arrheniuskonstante ($\text{cm}^3 \mu\text{m/kPa m}^2\text{Tag}$)

Die Aktivierungsenergie und die Arrheniuskonstante können für jede Folie durch Arrheniusdiagramme ($\ln(OP)$ vs. $1/t$) bestimmt werden [106]. Einige Materialien zeigen einen Knick in den Arrheniuskurven und die Sauerstoffpermeation steigt oberhalb einer kritischen Temperatur an. Bei dieser Temperatur (Glasübergangstemperatur) kommt es zum Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand [57].

Die Sauerstoffpermeation wird auch entscheidend durch den Gehalt an zugesetztem Plastifizierungsmittel beeinflusst. Mit zunehmender Menge an z.B. Glycerol werden die Anziehungskräfte der Polymerketten untereinander reduziert. Als Konsequenz ist die zum Sauerstofftransfer notwendige Energie geringer [106]. Das ist ein weiteres Indiz dafür dass Plastifizierungsmittel die Glasübergangstemperaturen von Polymeren senken.

2.9 Mechanische Eigenschaften

Generell dürfen Folien während ihrer Nutzung als Verpackung weder brechen noch abnutzen. Weiterhin müssen sie flexibel genug sein, um den Abfüllprozess oder die weitere Handhabung zu gewährleisten. Die Bruchfestigkeit, Elastizitätsmodule und Bruchdehnung sind die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von essbare Folien in Abhängigkeit von deren chemischen Strukturen [137].

Die mechanischen Eigenschaften hängen vom verwendeten Material und dessen Kohäsionskräften ab, die wiederum vor allem von der molaren Masse, ihrer geometrischen Struktur und der Menge, Stellung und Art ihrer funktionalen Gruppen abhängig sind. Weiter sind für die mechanischen Eigenschaften die Art der Folienherstellung und die Bedingungen wichtig, die während der Herstellung herrschen, wie pH-Wert, Temperatur - hier besonders die Glassübergangstemperatur - und Art und Menge des Lösungsmittels. Einen entscheidenden Einfluss haben Feuchthaltemittel oder Zusätze von Lipiden auf die mechanischen Eigenschaften. Da viele Folien, die auf Protein- oder Polysaccharidbasis hergestellt werden, stark hydrophil sind, spielt ebenfalls die relative Feuchtigkeit eine wichtige Rolle [60;67].

2.9.1 Mechanische Stabilität

Essbare Folien müssen generell beim Einsatz als formgebende Verpackung bruchresistent sein und flexibel um den beim Füllvorgang auftretenden Kräften entgegen wirken zu können. Die mechanischen Eigenschaften einer essbaren Folie werden durch das verwendete Material und insbesondere durch die strukturelle Kohäsion bestimmt. Kohäsion resultiert aus dem Vermögen eines Polymers starke und/oder viele molekulare Bindungen zwischen den Polymerketten eingehen zu können und so deren Separation zu verhindern. Dieses Vermögen hängt von der Polymerstruktur und insbesondere seiner molekularen Stärke, Geometrie Molekulargewichtsverteilung und der Position der Seitenketten ab. Entscheidend für die mechanischen Eigenschaften sind aber auch die Art der Herstellung und die Herstellungsparameter.

Hydrokolloide sind generell in der Lage, mechanisch stabilere Folien zu generieren als hydrophobe Materialien und Lipide [40]

Die Spannungsfestigkeit ist ein Indiz für die Härte, und die Stärke eines Materials. Sie wird gemessen, indem eine Sonde in das Testmaterial eindringt, entweder zu einer bestimmten Eindringtiefe (Punktur) oder mit einer festgelegten Kraft (Penetration).

2.9.1.1 Glasübergangstemperatur

Für die mechanischen Eigenschaften einer essbaren Folie spielt die Glasübergangstemperatur (T_g) eine tragende Rolle. Die mechanischen Eigenschaften eines amorphen Materials ändern sich gravierend wenn die Temperatur dieser Komponenten über die Glasübergangstemperatur steigt [41;125;129;130].

Als Glasübergangstemperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der amorphe oder teilkristalline Polymere vom festen in den flüssigen Zustand übergehen. Das Glasübergangsphänomen unterteilt Materialien gemäß klarer struktureller Unterschiede in zwei Gruppen und bestimmt somit deren Anwendungspotential: Unterhalb von T_g ist das Material starr, oberhalb visco-elastisch oder flüssig. Unterhalb dieser kritischen Grenze sind nur schwache, unkooperative, lokale Vibrationen und Rotationsbewegungen möglich. Oberhalb der T_g -Grenze sind starke, kooperative Bewegungen von ganzen Molekülen und Polymersegmenten möglich [8;125]. Ursache ist das Einfrieren oder Auftauen der Brownschen Molekularbewegung längerer Kettensegmente (20-50 Kettenatome) der Polymerketten [130].

2.9.2 Elastizität / E-Modul

Die Bruchfestigkeit und die maximale Dehnung beim Bruch werden mittels Zugversuchen gemessen und sind die gängigsten Parameter zum Beschreiben der mechanischen Eigenschaften essbarer Folien. Die Bruchfestigkeit beschreibt die maximale Belastung die auf eine Folie ausgeübt werden kann ohne dass diese zerreißt, die maximale Dehnung gibt das Vermögen einer Folie sich zu dehnen an [91]. Die maximale Dehnung eines Materials wird auch als prozentuale Zunahme der Länge vor dem Bruch beschrieben. Für Elastomere liegt dieser Wert bei mehreren Hunderten %; spröde Materialien weisen lediglich Werte von 5% oder weniger auf. Diese beiden Größen sind an den Gehalt an Plastifizierungsmittel gebunden. Mit zunehmender Menge von Plastifizierungsmitteln sinkt die Bruchfestigkeit, die maximale Dehnung steigt [91].

Das Elastizitätsmodul (E-Modul) ist definiert als Verhältnis von Spannung zu Dehnung, wobei die Spannung als Kraft pro Fläche und die Dehnung als Längenveränderung pro Ursprungsgröße der Folie definiert werden. Das E-Modul misst die interne Steifheit einer Folie [31;32].

Die Zugspannung ist die maximale Kraft bezogen auf die Oberfläche, die benötigt wird, um eine bestimmte Foliengeometrie so zu ziehen, bis die Folie reißt oder bricht [31]. Sie hat die Einheit $N \cdot m^{-2}$. Normalerweise wird sie in Kraft-Weg-Diagrammen dargestellt.

Die Elongation, im Folgenden als Elastizität bezeichnet, ist zur Messung der Dehnbarkeit einer Folie geeignet. Die Elongation wird normalerweise am Bruchpunkt gemessen und drückt die Verformung und Längenveränderung aus [32]. Sie wird in Millimetern angegeben. Elongation und Zugspannung verhalten sich in der Regel gegenläufig zueinander.

2.9.3 Stabilität gegenüber Wasser / Löslichkeit

Die Löslichkeit in Wasser ist eine wichtige Eigenschaft bei essbaren Folien. Sie kann unerwünscht sein, wenn die Folie zum Schutz und zur Formgebung des Materials dienen soll. Andererseits kann sie je nach Verwendung erwünscht sein [137]. Die Löslichkeit im Wasser wird im Wesentlichen durch die Art und Stärke der Wechselwirkungen und daraus resultierender Bindungen bestimmt. Durch Zugabe von Plastifizierungsmitteln wird die Löslichkeit aufgrund des größeren hydrophilen Anteils erhöht [159].

Die Löslichkeit von Casein und Caseinaten ist von verschiedenen Parametern abhängig. Dazu zählen Temperatur, pH-Wert, Anwesenheit von bestimmten Salzen und die Salzkonzentration [88]. Eine minimale Löslichkeit der Proteine erreicht man am isoelektrischen Punkt, der für Caseine bei pH 4,6 liegt [158]. An diesem Punkt liegen die Caseine als Zwitterionen vor und die Calcium-Phosphat-Verknüpfungen sind schwächer, wodurch die Mizellstruktur verloren geht und die Caseine ausfallen. Durch die zunehmende Wasserstoffionenkonzentration nimmt die Anzahl dissozierender Gruppen ab, die für eine negative Nettoladung der Proteinoberfläche verantwortlich sind, wodurch die Fähigkeit des Proteins Wasser in einer Hydrathülle zu binden sinkt. Die stark geschwächte Hydrathülle bewirkt das anschließende Aggregieren und Ausfallen der Proteine [158]. Kommen die Caseine in Kontakt mit reinem Wasser so lösen sich die meisten Folien auf Caseinbasis schnell auf [109]. Durch den Zusatz von Salz kann eine weitere Schwächung der Hydrathülle bewirkt werden, so dass auch Proteine mit festgebundener Hydrathülle ausgefällt werden können [158]. Demnach kann der isoelektrische Punkt durch den Salzgehalt verändert werden. Durch eine niedrige Konzentration an Natriumchlorid kommt es zu einer Anlagerung von Natrium- und Chloridionen an die geladenen Gegenionen der Peptidkette, wodurch die Aggregation der Proteine behindert wird. Diese Löslichkeitserhöhung wird auch als Einsalzeffekt bezeichnet. Der Aussalzeffekt hingegen führt dazu, dass die Proteinhydratation zurückgedrängt wird, weil es zu einer Konkurrenz zwischen dem zugesetzten Salz und den Proteinen um das Wasser kommt. Die Folge ist das Ausfallen der Proteine, die nun weniger Wasser binden [158].

2.10 Extrusion

Die Verwendung von Extrudern im Lebensmittelbereich hat in den letzten Jahren rapide zugenommen und expandiert weiter mit immer neuen Anwendungsgebieten [119].

2.10.1 Definition

Ein Extruder ist eine Maschine deren charakteristischer Bestandteil eine archimedische Schraube zum kontinuierlichen Fördern von Material ist welches dann unter verschiedensten Bedingungen (Mischen, Erhitzen oder Kühlen, Scherung) durch eine Düse in Form gepresst wird oder an dieser durch plötzliche Druckreduktion expandiert. Extruder werden zur Strukturveränderung von stückigen oder pastösen Gütern wie zum Kochen, Formen, Mischen, Texturieren ect. von Lebensmittel eingesetzt. Mit ihr können produktiv mit geringen Kosten Produkte von hoher Qualität hergestellt werden [95;119].

2.10.2 Funktionen eines Extruders

Die vielfältigen Prozessbedingungen die mit dem Extruder erzeugt werden können erlauben einen Einsatz für zahlreiche Anwendungen im Lebensmittelbereich. Zu diesen zählen:

- Agglomeration: Einzelne Partikeln oder Zutaten können zu größeren Granulaten agglomeriert werden.
- Entgasung: Produkte die Luft- oder Gasblasen enthalten können während des Extrusionsprozesses durch Anlegen eines Vakuums entgast werden.
- Dehydrierung: Je nach Prozessbedingungen kann im Extrusionsprozess eine Trocknung erfolgen.
- Expansion: Die Dichte des extrudierten Produkts kann durch Einstellung der Prozessbedingungen gesteuert werden. Bei schlagartigem Verdampfen von Wasser an dem Düsenaustritt werden hochporöse Produkte erzeugt.
- Zerkleinern: durch einwirkende Scherkräfte und Wahl geeigneter Schneckenelemente kann mit dem Extruder eine Vermahlung erfolgen.
- Mischen/Homogenisieren: Eine große Auswahl an unterschiedlichen Schneckenkomponenten kann jeden beliebigen Grad der Durchmischung von Komponenten bewirken. Durch intensives Mischen und Energieeintrag kann im Extruder eine Homogenisierung erfolgen.
- Pasteurisation/Sterilisation: Mittels Heizelementen die das Extrudergehäuse beliebig erwärmen können kann eine Pasteurisation oder Sterilisation der Lebensmittelkomponenten im Extruder erfolgen.
- Formen: Unterschiedliche Geometrien der Düse am Ende des Extruders erlauben die Herstellung zahlreicher Formen [119].

2.10.3 Terminologie

- Rohstoff – das Material das unter der optionalen Zugabe weiterer Additive im Extruder verarbeitet wird
- Schnecke – fördert das Material durch den Extruder und ist integraler Bestandteil. Sie kann sich im Gewindegang und Neigung und Dimension des Schneckenkerns je nach Anwendung bzw. Extrusionszone unterscheiden.
- Zylinder – röhrenförmige Aufnahme für die Schnecke. Dieser kann optional temperiert werden und je nach Art des Extruders zusätzliche Scherelemente enthalten [119].

2.10.4 Extrudertypen

Auf dem Markt gibt es viele verschiedene Extrudertypen. Diese können nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden. Sinnvoll ist die Klassifizierung nach Anzahl der Schnecken – man unterscheidet Ein- und Doppelschneckenextruder. Diese sollen im Folgenden genauer unterschieden werden.

2.10.4.1 Einschneckenextruder

Der Einschneckenextruder kann weiter nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden, z.B. Nass-/Trockenextrusion, segmentierte oder solide Schnecke, Grad des Schereintrags und nach Art der Hitze-generation. Aus praktischer Sicht ist es ratsam, einen Extruder nach dem Grad des Schereintrags und der Hitze-generation zu unterteilen.

2.10.4.1.1 Klassifizierung nach dem Grad des Schereintrags

- Kaltformende Extruder: hierbei handelt es sich um Extruder mit geringem Schereintrag, glatten Extruderzylindern, tiefem Gewindegang und langsam laufenden Schnecken. Verwendung finden diese Extruder bei der Verarbeitung von Grießprodukten.
- Hochdruckformende Extruder: das sind Extruder mit geringem Schereintrag, gerillten Extruderzylindern und komprimierender Schnecke. Diese werden zur Verarbeitung von vorgequollenen Cerealien und Teigen zu Pellets oder expandierten Produkten verwendet.
- Kochextruder mit geringem Schereintrag: Das sind Extruder mit moderatem Schereintrag bei stark komprimierenden Schnecken und gerillten Extruderzylinder, wodurch eine gute Mischung erzielt wird, die Expansion am Düsenaustritt wird jedoch vermieden. Verwendung finden diese Extruder bei der Herstellung von Fleischprodukten und Snacks. Die Zutaten werden oft mit einer separaten Maschine zu einem Teig geknetet.
- „Collet“ Extruder: Diese Extruder mit hohem Schereintrag durch gerillte Extruderzylinder und mit zahlreichen flachen Gewindegängen werden zur Herstellung von expandierten, hochporösen Snackprodukten eingesetzt. Unter geringer Feuchtigkeit (12%) erwärmen sich die Zutaten durch den hohen Schereintrag schnell auf 175°C, Stärke wird zu Dextrinen umgewandelt und verkleistert partiell. Bei Düsenaustritt expandiert das enthaltene Wasser schlagartig, das Produkt wird expandiert und gleichzeitig sofort getrocknet. Es entstehen Crisps.
- Kochextruder mit hohem Schereintrag: Diese Extruder mit hohem Schereintrag haben meist Schnecken mit in der Tiefe verändernden Gewindegang oder sich verändernde Gewindeneigung. Es wird eine hohe Kompressionsrate vor der Düse generiert und so können je nach Prozessführung die unterschiedlichsten Grade an Expansion erzeugt werden [119].

Neben der Klassifizierung nach dem Grad des Schereintrags macht es Sinn die Einschneckenextruder nach der Art der Wärmeerzeugung zu klassifizieren.

2.10.4.1.2 Klassifizierung nach Art der Wärmeerzeugung

- Adiabatische Extruder: diese Extruderart generiert die benötigte Wärme selbst durch Reibung. Einzelne Extruder dieser Art müssen anfangs durch ergänzende Quellen

erwärmt werden, arbeiten dann aber autogen. Beispiele für diese Art sind Extruder die mit trockenem Material ohne Feuchtigkeitszufuhr betrieben werden.

- Isotherme Extruder: Bei dieser Extruderart wird das Produkt im gesamten Prozess bei konstanter Temperatur gehalten, wobei je nach Schereintrag Kühlelemente zur Temperatureinstellung notwendig sind. Diese Extruder werden vorrangig zum Formen verwendet.
- Polytope Extruder: Diese Extruder besitzen über zahlreiche unabhängig voneinander schaltbare Heiz- und Kühlelemente so das je nach Bedarf ein gewünschtes Temperaturprofil eingestellt werden kann. Das ist der derzeitige Standart für die meisten Kochextruder [119].

Einschneckenextruder könne weiter klassifiziert werden nach dem Schneckendesign. Auf dem Markt gibt es viele verschiedene Varianten für das Schneckendesign. Die wichtigsten sind die massive und die segmentierte Schnecke. Am Beispiel dieser wird die Arbeitsweise eines Extruders in folgenden beschreiben:

2.10.4.1.3 Einschneckenextruder mit massiver Schnecke

Bei dieser Extruderbauart verringert sich das Produktvolumen von der Aufgabe bis zur Düse, durch die im Durchmesser größer werdende Schneckenbasis mit sich verringerndem Gewindegang und konstanter Gewindesteigung, kontinuierlich. Ist das Aufgabegut nicht vorkonditioniert worden, so wird in der Aufgabezone die notwendige Feuchtigkeit über eine Düse zugegeben und beides gemischt. In der folgenden Übergangszone wird das Material in einem Verhältnis von bis zu 5:1 komprimiert und letztlich in der "Metering" Zone erhitzt bevor es durch die Düse in Form gepresst und durch ein rotierendes Messer in Stücke gewünschter Länge geschnitten wird. Derartige Extruder verfügen in der Regel über zahlreiche Heiz- und Kühlelemente am Extruderzylinder mit denen ein Temperaturprofil eingestellt werden kann. Ein Beispiel dazu kann folgendermaßen aussehen: Das Einzugssegment wird in der Regel gekühlt um die Produktviskosität zu kontrollieren und ein Zurückdrücken von der Kochzone zu vermeiden. Der Bereich an der Düse sollte heiß sein wenn eine Expansion erfolgen soll oder unter den Siedepunkt von Wasser (unter den Druckverhältnissen) gekühlt wenn diese zu vermeiden ist. Der Schereintrag erfolgt bei dieser Extruderbauart wenn das komprimierte Produkt gegen die Zylinderwand oder in Düsenrichtung gedrückt wird [119].

2.10.4.1.4 Einschneckenextruder mit segmentierter Schnecke

Bei dieser Extrudervariante ist die Schneckenbasis von konstantem Durchmesser, die Kompression resultiert aus schmaler werdenden Schneckengewinden wodurch die gleiche Menge Material in ein kleineres Volumen transportiert wird. Der Schereintrag kann hier auf zwei Wegen erfolgen: Durch Verwendung von *shear-locks* mit großer werdenden Durchmesser, wodurch mehr Druck zum Produkttransport aufgebracht werden muss oder durch einen Wechsel von gerillten und spiralförmigen Extruderzylinderelementen. Die gerillten Bereiche erzeugen dabei den größten Schereintrag. Diese Extruderbauart wird heute

vorrangig verwendet, da es hiermit mehrere Konfigurationsmöglichkeiten gibt. Jeder einzelne Abschnitt kann als einzelne Reaktorzelle betrachtet werden und die Anzahl der Zellen wird lediglich durch die Extruder bzw. Schneckenlänge limitiert. Gewöhnlich hat man 5-9 Zellen die einzeln mit Additiven je nach Anwendung beschickt werden können. So können hitzelabile Komponenten in der letzten Zelle vor dem Düsenaustritt zugegeben werden und werden dadurch weniger thermisch belastet [119].

2.10.4.1.5 Transportphänomene

Eine Schnecke kann generell in drei Zonen unterteilt werden, die Einzugszone, die Knetzone und die Kochzone. In der Einzugszone ist der Gewindegang in der Regel sehr tief und hat einen großen Abstand zum nächsten um einen maximalen Produkttransport zu gewährleisten. Mit dem Transport des Materials in die Knetzone vergrößert sich die Materialdichte aufgrund von zugesetztem Wasser oder Dampf. Die Abstände zwischen den Gewindegängen werden geringer so dass es hier zu einer guten Durchmischung des Produktes kommt. Der Extruderzylinder ist an dieser Stelle so konfiguriert dass das Material nicht mit der Schneckenbewegung transportiert wird, es verweilt. Dieses Phänomen nennt man „*drag flow*“. Zu einem druckinduzierten Materialfluss kommt es aufgrund von Druckunterschieden an der Düse. Dies ist der so genannte „*pressure-induced flow*“. Ein geringer Anteil des Materials fließt an den Gewindeenden und dem Extruderzylinder vorbei das ist der „*leakage flow*“. Dieser wird bewusst ausgenutzt indem man die Gewindegänge unterbricht und so eine bessere Durchmischung des Materials bewirkt. In dieser Phase erfolgt das Aufschmelzen des Materials. In der letzten Kochzone vergrößert sich die Dichte des Materials aufgrund von thermischen und mechanischen Energieeintrags. Die Schnecke hat hier in der Regel einen flachen Gewindegang und einen geringen Abstand zwischen den einzelnen Wendeln so dass es hier zum leakage flow kommt und ein ausreichendes Aufschmelzen der Masse erfolgt. Das Endstück der Schnecke ist in der Regel konisch geformt um eine weitere Verdichtung zu vermeiden [119].

2.10.4.2 Doppelschneckenextruder

Die Produktentwicklung zu qualitativ höheren Produkten hat dazu geführt dass vermehrt Doppelschneckenextruder im Lebensmittelbereich eingesetzt werden. Diese sind eine Weiterentwicklung der Einschneckenextruder und können auf die jeweiligen Produktanforderungen angepasst werden.

Doppelschneckenextruder können nach der Schneckenbewegung zueinander in gleich- oder gegenläufige Doppelschneckenextruder unterscheiden werden. Dies können weiter in ineinandergreifende und nicht-ineinandergreifende Doppelschneckenextruder unterteilt werden [119]:

2.10.4.2.1 Gleichläufige Doppelschneckenextruder

Diese Extruderform ist im Lebensmittelbereich nicht weit verbreitet. Sie besitzen exzellente Fördereigenschaften und eignen sich zur Verarbeitung nichtviskoser Materialien die bei geringer Geschwindigkeit und langer Verweilzeit verarbeitet werden wie z.B. Kaugummi [119].

2.10.4.2.2 Gegenläufige Doppelschneckenextruder

Dies sind die verbreitetsten Extruder im Lebensmittelbereich. Durch diese Art wurde eine ganz neue Palette neuer Snackprodukte möglich. Vorteile dieser Bauart sind die gleichbelibenden gut zu kontrollierende Prozessbedingungen. Die Schnecken können dabei folgende Position haben:

Ineinandergreifende Schnecken: Hier greifen die beiden Schnecken direkt ineinander, es entsteht eine positive Pumpwirkung, die Durchmischung ist effektiv und die Schnecken haben eine selbstreinigende Wirkung. Damit unterscheiden sie sich gravierend von Einschneckenextrudern und nicht ineinandergreifenden Doppelschnecken.

Nicht ineinandergreifende Schnecken: hier greifen die zwei Schnecken nicht ineinander. Diese Art der Extrusion kann als zwei nebeneinanderliegende Einschneckenextrusionen angesehen werden wobei diese Art höhere Kapazitäten hat [119].

2.10.4.2.3 Transportphänomene

Bei gleichläufigen, ineinandergreifenden Zweischnckenextrudern greift der Gewindegang einer Schnecke in den Transportkanal der zweiten. Anhaftendes Material auf einer Schnecke wird vom Gewindekamm der zweiten abgeschabt und das Material so weiter transportiert. Dieser Transport wird durch die passgenaue Bauart der Schnecken gewährleistet. Der Extruderzylinder ist in der Regel glatt, kann aber je nach Anwendung mit Rillen versehen sein um weiteren Schereintrag zu gewährleisten. Im Einzugsbereich werden gewöhnlich Schneckenelemente mit Gewindegängen von großem Abstand gewählt, um einen guten Transport zu gewährleisten. In der Knetzone werden die Abstände zwischen den Gewindegängen geringer gewählt und in der letzten Kochzone sind diese am geringsten. Mit der Reduktion des Abstands zwischen den Gewindegängen steigt auch das Oberflächen-Volumen-Verhältnis, wodurch es zu einem hohen Energieeintrag und schneller Materialumwandlung kommt. Bei Zweischnckenextrudern gibt es die Möglichkeit spezielle Knetelemente einzusetzen um den Schereintrag noch zu erhöhen. Durch die positive Pumpwirkung, wie sie bei Zweischnckenextrudern mit Transportschncken üblich ist, ist die Verweilzeit des Materials im Extruder limitiert. Das Problem kann gelöst werden indem man Knetelemente einsetzt, die eine geringere Transportwirkung haben oder gegen den Strom transportieren können und so die Verweilzeit im Extruder erhöhen [119].

2.10.5 Chemische Reaktionen bei der Extrusion

Bei der Extrusion kommt es zu physikalischen und chemischen Veränderungen des extrudierten Stoffsystems [95]. Zu den generellen Veränderungen zählen: Aufbau- oder Zerstörung von inter- und intramolekularer Verbindungen, thermische Degradation, Verlust der natürlichen Gestalt und Rekonstruktion zu neuen Fragmenten [119].

Im Folgenden werden diese wichtigsten Veränderungen an einzelnen Beispielen dargestellt:

2.10.5.1 Stärke

Stärke neigt unter Feuchte- und Wärmeeinfluss zum Quellen und schließlich zum Verkleistern. Der Hauptunterschied zwischen Extrusion und anderen Prozessen ist der, dass bei der Extrusion die Verkleisterung schon bei wesentlich geringeren Feuchtegehalten (12-22%) einsetzt.

Die Extrusion kann auch zur Stärkedegradation zur Herstellung von Dextrinen oder Glucose eingesetzt werden. Dabei sind hohe Scherraten notwendig um eine vollständige Umwandlung von Stärke zu Glucose zu erzielen. Zu beachten ist auch dass durch den Extrusionsprozess Enzyme inaktiviert werden. Soll eine enzymatische Umwandlung von Stärke im Extruder erfolgen so ist darauf zu achten dass thermostabile Enzyme eingesetzt werden und deren Inaktivierung am Protzessende gewährleistet ist [119].

2.10.5.2 Proteine

Bei der Extrusion von Proteinen kommt es zu zahlreichen Veränderungen wobei die Denaturierung durch thermischen- und Schereinfluss die wichtigste ist. Resultierend daraus ist die Proteinlöslichkeit nach der Extrusion wesentlich geringer.

Bei der Proteinextrusion werden Disulfidbindungen aufgebrochen und neu rekombiniert. Durch elektrostatische und hydrophile Wechselwirkungen bilden sich unlösliche Aggregate. Die Bildung dieser ist von der Extrusionstemperatur und der Produktfeuchte abhängig. Mit höherem Feuchtegehalt sinkt die Wasserlöslichkeit, diese steigt jedoch wieder an, wenn die Temperaturen ein für das jeweilige Protein spezifische Optimum überschritten haben. Der Grund dafür ist dass die Bildung neuer Peptidbindungen kontrovers ist. Proteine von hohem Molekulargewicht können unter diesen Bedingungen auch in kleinere Untereinheiten zerfallen [119].

Bei der Extrusion von Proteinen in Kombination mit Polysacchariden kann es bei hohen Temperaturen und geringem Feuchtegehalt zur Maillardreaktion kommen. Zucker die bei der Extrusion von Stärke und diversen Ballaststoffen freigesetzt werden, können mit Lysin und anderen Aminosäureresten reagieren. Diese Reaktion ist vom pH-Wert des Systems abhängig und wird durch niedrige pH-Werte gefördert, was an der zunehmenden Braunfärbung eines Modellsystems nachgewiesen wurde [22;119].

2.10.5.3 Lipide

Eine Extrusion von Materialien mit einem hohen Fettgehalt ist nicht möglich. Ab einem Lipidgehalt von 5-6% wird der Materialtransport im Extruder zu stark beeinträchtigt. Es liegt aufgrund der Schmierung keine ausreichende Wandhaftung vor und der Expansionsgrad ist unbefriedigend, da es zu keinem ausreichenden Druckaufbau kommt. Außerdem haben Untersuchungen gezeigt dass der Lipidgehalt nach der Extrusion geringer ist und dass es bei diesen Produkten schnell zu ersten Erscheinungen von Fettoxidation und Ranzigwerden kommt [119].

2.10.5.4 Vitamine

So unterschiedlich die Eigenschaften von Vitaminen sind, so vielfältig ist deren Stabilität bei der Extrusion. Lipidlösliche Vitamine wie Vitamin D oder Vitamin K sind den Extrusionsprozess über stabil. Hitzelabile Vitamine und solche die gegenüber Sauerstoff nicht stabil sind werden im Extrusionsprozess thermisch geschädigt [119]. Um dieses Problem zu lösen hat man verschiedene Möglichkeiten: Einerseits kann die Menge an zugesetzten Vitaminen so stark erhöht werden dass nach der Extrusion genügend große Anteile verbleiben. Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von rekombinierten Reis aus Reismehl unter Zugabe von sehr hohen Vitaminkonzentrationen durch die Fa. Brühler AG, Utzwil in der Schweiz. Dieser Reis wird dann herkömmlichen zur Anreicherung untergemischt [119].

2.11 Statistische Versuchsplanung

Die Statistische Versuchsplanung (Design of Experiments DoE) dient der zielorientierten Optimierung von Prozessen und Produkten. Dabei wird das Ziel verfolgt einen technischen Prozess oder eine Rezeptur mit möglichst wenigen Versuchen reproduzierbar zu optimieren, d.h. mit begrenztem Versuchsaufwand ein aussagekräftiges Modell zu erhalten mit dem der Prozess bzw. die Rezeptur ausreichend genau beschreiben werden kann [98;105]. Eine übliche Vorgehensweise bei der Optimierung umfasst folgende Schritte:

- Screening
- Wirkungsflächen-Modellierung

Bei der Entwicklung einer neuen Rezeptur gibt es eine Vielzahl von Parametern die das Resultat beeinflussen können. Die Untersuchung jedes einzelnen Einflusses ist nicht praktikabel da sich ein sehr großer Versuchsaufwand ergeben würde. Aus diesem Grund erfolgt zunächst ein Screening bei dem die für die Variationen bedeutsamen Parameter identifiziert werden. Diese Phase stellt einen Test auf Signifikanz dar und liegt dem PARETO-Prinzip zugrunde. Nach diesem übt nur ein kleiner Anteil der Gesamtmenge möglicher Einflussgrößen eine entscheidende Wirkung auf die Zielgrößen aus. Mittels speziell angepasster Versuchspläne werden die Faktoren mit signifikantem Einfluss von den unbedeutenden getrennt. In nachfolgenden Phasen werden diese dann näher betrachtet [108].

Sind die signifikanten Parameter identifiziert, wird in der zweiten Phase ein Modell höherer Ordnung erstellt. Bei diesem wird nach einer effizienten Anpassung einer geeigneten Modellfunktion (Wirkungsfläche, Antwortfläche, Response Surface) über den gesamten Bereich gesucht [98]. Sind die Messmethoden sehr genau und die Herstellung der Proben ausreichend reproduzierbar, so kann durch detaillierte Analysen der Faktoren unter Nutzung der Versuchsanordnungen der Response-Surface-Methoden eine mathematische Modellierung auch nichtlinearer Zusammenhänge erfolgen.

3 Ziel der Arbeit

Qualitativ hochwertige, biologisch abbaubare und essbare Lebensmittelverpackungen auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewinnen zunehmend an Bedeutung [40]. Neben dem Schutz des Lebensmittels gegen äußere Einflüsse werden so genannte essbare Folien auch zur Formgebung von Lebensmitteln z. B. als Kollagenhülle bei der Herstellung von Würsten verwendet. Bei jeder Anwendung müssen essbare Folien eingesetzt werden, die die jeweiligen Anforderungen bezüglich mechanischer Stabilität, Elastizität, selektiver Permeation und Wasserlöslichkeit erfüllen. Diese Eigenschaften werden insbesondere durch die Polymerstruktur der essbaren Folien beeinflusst. Die Polymerstruktur wiederum wird im entscheidenden Maße von der Art der Filmbildung (Herstellung), den dabei verwendeten Parametern und den Vernetzungsmethoden verändert [51;67].

Die in der Literatur beschriebenen essbaren Folien werden überwiegend durch das Verfahren des „*Castings*“ aus einem oder zwei filmbildenden Materialien (Hydrokolloiden) durch Flüssigkeitsentzug hergestellt [40]. Die industrielle Umsetzung des „*Castings*“ ist jedoch aus ökonomischen Gesichtspunkten aufgrund der langen Prozessdauer nicht verbreitet und bietet nur ein begrenztes Anwendungsfeld.

Eine Alternative bietet das bei der Herstellung von Kollagenhüllen angewandte Verfahren des Nassspinnens, bei dem das Material einer chemischen Fällung zur Filmbildung unterzogen wird [51]. Nicht fällbare Materialien können als thermoplastische Masse mittels einer Heißextrusion in essbare Folien unterschiedlicher Form überführt werden [2]. Die hohen Temperaturen bei der Heißextrusion limitieren entweder den Einsatz von verschiedenen temperaturlabilen Materialien oder führen aufgrund mangelnder Erhitzung zu amorphen Folien [63]. Zu den wichtigsten Einflussgrößen zählt die Glassübergangstemperatur (T_g) welche, abhängig vom Feuchtegehalt des Materials, die amorphen von den plastischen Eigenschaften abgrenzt [63;135]. Eine Zugabe von Plastifizierungsmitteln unter isothermen Bedingungen hat denselben erweichenden Effekt einer Temperaturerhöhung doch mit geringerer thermischer Schädigung des Materials [63]. In den, in der Literatur beschriebenen Extrusionsverfahren werden bis zu 50% Plastifizierungsmittel eingesetzt, die Extrusionstemperatur beträgt dennoch 140-190°C [2]. Insbesondere in Protein-Polysaccharidgemischen kann es bei diesen hohen Temperaturen zu unerwünschten Reaktionen wie Bräunung und Zersetzung kommen [22].

Bislang wurde jedoch keine expansionsfreie Extrusion unter Verwendung des Plastifizierungsmittels Wasser durchgeführt sowie auch nicht dessen Potential untersucht die Extrusionstemperatur zu senken. Die Verwendung von Wasser als Plastifizierungsmittel bietet damit eine Möglichkeit bestehende Extrusionsverfahren so zu modifizieren, dass auch bei niedrigeren Temperaturen essbare Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe mit plastischen Eigenschaften, die universell einsetzbar sind und den jeweiligen Anforderungen entsprechen hergestellt werden können. Für eine universelle Einsetzbarkeit essbarer Folien ist es zwingend

erforderlich, alle Prozessparameter und deren Wechselwirkungen sowie verschiedene Materialeinflüsse auf die funktionellen Eigenschaften zu betrachten.

Über diese Prozessparameter hinaus können essbare Folien mittels chemischer und physikalischer Modifizierung je nach Verfahren unterschiedlich stark in der Polymerstruktur respektive in den funktionellen Eigenschaften beeinflusst werden. Die resultierenden, verschieden starken Bindungsmechanismen in Abhängigkeit von der angewandten Methode und deren Wechselwirkungen untereinander müssen für dieses neue Verfahren bewertet werden [159].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, aufzuzeigen in welchem Rahmen die Polymerstruktur und damit die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien durch Modifikation des Extrusionsverfahrens, geeignete Materialauswahl, Berücksichtigung der Prozessparameter und Auswahl vernetzender Agenzien beeinflusst werden können.

Es wird untersucht, inwieweit die Zugabe von Wasser als Plastifizierungsmittel die Extrusionstemperatur durch Senkung der Glasübergangstemperatur reduzieren kann. Eine Expansion des Produktes, resultierend aus verdampfendem Wasser ist bei der Herstellung von essbaren Folien unerwünscht. Die Extrusionstemperatur muss somit unter 100°C, dem Siedepunkt von Wasser, abgesenkt werden. Für dieses neue Verfahren ist ein Materialscreening welches unter Berücksichtigung der funktionellen Eigenschaften resultierender Folien durchgeführt wird und sich auf nachwachsende Rohstoffe konzentriert zwingend erforderlich.

Neben dem Herstellungsprozess und der Materialauswahl verändern die Prozessparameter die Polymerstruktur und damit auch signifikant die funktionellen Eigenschaften der essbaren Folien [67]. Die Prozessparameter dieses neuen Verfahrens müssen gemäß ihrer Möglichkeit die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien zu beeinflussen umfassend beurteilt, und deren Wechselwirkungen aufgezeigt werden.

Über diese Prozessparameter hinaus können essbare Folien mittels chemischer und physikalischer Vernetzung je nach Verfahren unterschiedlich stark in der Polymerstruktur respektive in den funktionellen Eigenschaften verändert werden. Es ist notwendig diese bezüglich ihrer Eignung essbare Folien mechanisch zu stabilisieren unter Berücksichtigung ausgewählter funktioneller Eigenschaften zu bewerten.

4 Material und Methoden

4.1 Material

4.1.1 Chemikalien

Tabelle 4.1: Chemikalienliste

<i>Material</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Bemerkung</i>	<i>Spezifikation</i>
Folienmaterialien, Polysaccharide			
Propylenglycol Alginat		Alginat	niedrig viskos
Propylenglycol Alginat		Alginat	hoch viskos
Alginic acid calcium salt from brown algae	Fluka	Alginat	
Alginic acid sodium salt from brown algae	Fluka	Alginat	
Pektin from apples	Fluka	Pektin	
Pektin from citrus peel	Fluka	Pektin	
GENU pectin	PC-Kelco	Pektin	type LM-104 AS-FS
GENU pectin	PC-Kelco	Pektin	type LM-5 CS
GENU pectin	PC-Kelco	Pektin	type X 202-03
Pektin CF 020	HuF	Pektin	
Cellulose powder from spruce	Fluka	Cellulose	
Avicel PH 101 mikrokristalline Cellulose		Cellulose	
Carboxymethylcellulose sodium salt	Fluka	Cellulose	niedrigviskos
Thylose MH 300	Fluka	Cellulose	
Thylose MH 1000	Fluka	Cellulose	
Sigmacell (Cellulose) *	Sigma	Cellulose	Typ 20
Carboxymethylcellulose sodium salt	Fluka	Cellulose	purum ultra high viscos
Carboxymethylcellulose sodium salt	Fluka	Cellulose	purum high viscos
Carboxymethylcellulose sodium salt	Fluka	Cellulose	purum low viscos

Tabelle 4.1: (Fortsetzung)

<i>Material</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Bemerkung</i>	<i>Spezifikation</i>
Carboxymethylcellulose sodium salt	Fluka	Cellulose	purum ultra low viscos
Ethylcellulose	Fluka	Cellulose	
Hydroxypropylcellulose	Methocel	Cellulose	
Cellulose: Vivapur [®] MCC 105	J. Rettenmaier & Söhne	Cellulose	Mikrokristalline Cellulose für Lebensmittel
Chitosan *	Fluka	Chitosan	medium molekular weight
Chitosan *	Fluka	Chitosan	low molekular weight
Chitosan *	Fluka	Chitosan	high molekular weight
Xanthan Gum from Xanthomonas campestris	Fluka	Pflanzengummi	
Gum Guar *	Sigma	Pflanzengummi	
Carrageenan kappa *	Aldrich	Pflanzengummi	
Carrageenan jota	Aldrich	Pflanzengummi	
Carrageenan lambda	Aldrich	Pflanzengummi	
Gummi arabicum	Willi Benecke GmbH	Pflanzengummi	Lebensmittelqualität
Stärke aus Weizen	Merck	Stärke	
Starch from maize *	Fluka	Stärke	
Kartoffelstärke *	Merck	Stärke	für biochemische Zwecke
Reisstärke *	Merck	Stärke	für biochemische Zwecke
Folienmaterialien, Proteine			
Sojaprotein *		Protein	
Soy protein	Sigma	Protein	acid hydrolysate
Soybean Flour	Sigma	Protein	Type 1 not roasted
Casein technical *	Sigma, Überseehandel Wengenroth	Protein	from bovine milk 30 Mesh, Lebensmittelqualität
Casein alkalilöslich	Merck	Protein	
Casein sodiumsalt	Sigma	Protein	

Tabelle 4.1: (Fortsetzung)

<i>Material</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Bemerkung</i>	<i>Spezifikation</i>
Vitatprot Lupinenprotein* LP 60	Rettenmaier	Protein	
Gelatine from porcine skin	Fluka	Protein	
Gelatine gepulvert LM- Qualität	Merck	Protein	
Lactalbumin *	Sigma Aldrich	Protein	
Ovalbumin *	Ovobest	Protein	Eiweißpulver , Typ Standart
Gluten Weizenprotein *	Cerestar	Protein	Gluvital C* 2100
Additiv, Plastifizierungsmittel			
Glycerol	Synopharm		85%
D-Sorbitol	Fluka		Reinheit > 99,5%
Additiv, Lipide			
Distelöl	hergestellt für Öl Goldhand Vertriebsgesellschaft mbH		Färberdistel
Olivenöl (nativ)	hergestellt für Öl Goldhand Vertriebsgesellschaft mbH		
Sonnenblumenöl	hergestellt für Öl Goldhand Vertriebsgesellschaft mbH		
ω3-Pflanzenöl	Unilever Deutschland (Becel)	Öl	Mischung aus Sonnenblumen-, Raps- , und Leinöl
Bienenwachs	Kahl Wachsraffinerie Naturwachse	Wachs	weiß, rein, Schuppen
Carnaubawachs	Kahl Wachsraffinerie Naturwachse	Wachs	Schuppen
Candelillawachs	Kahl Wachsraffinerie Naturwachse	Wachs	Schuppen
Schellack	Kahl Wachsraffinerie Naturwachse	Wachs	entwacht, Schuppen
Additiv, Konservierungsmittel			
Sorbinsäure	Sigma		Kaliumsalz

Tabelle 4.1: (Fortsetzung)

<i>Material</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Spezifikation</i>
Additiv, Fasern		
Vitacell® Weizenfaser, WF 600	J. Rettenmaier & Söhne	glutenfrei, phytinsäurefrei, GMO- frei
Vitacell® Weizenfaser, WF 200	J. Rettenmaier & Söhne	glutenfrei, phytinsäurefrei, GMO- frei
Vitacell® Weizenfaser, WF 400	J. Rettenmaier & Söhne	glutenfrei, phytinsäurefrei, GMO- frei
Additiv, Vernetzungsmittel		
Glutaraldehyd	Fluka	
Calciumchlorid-Dihydrat	Roth	Reinheit $\geq 99\%$
Calcium L-Lactate hydrate	Fluka	purum $\geq 98,0\%$
Kaliumchlorid	Fluka	puriss. $\geq 99,5\%$
Kaliumcarbonat	Merck	reinst
Dialdehydstärke	Sigma	Polymetric dialdehyde
Glucono- δ -Lacton	Fluka	purum; $\geq 99,0\%$
Milchsäure	Fluka	
Gerbsäure: Tannin	Merck, Darmstadt	gepulvert, rein
Malonsäure	Sigma	
Weitere Chemikalien		
Natriumcarbonat: Sodium Carbonate Monohydrate	Riedel-de Hæn	puriss., reizend
Essigsäure	Merck	pro analysi
Kochsalz	Saline Bad Reichenhall	
destilliertes Wasser	ILT	
Bradford Reagent	Sigma Aldrich	
Albumin from serum bovine	Fluka	Reinheit $>98\%$ (GE)

4.1.2 Geräte

Abdampfschale aus Porzellan	Fa.: KPM, Berlin
Amylograph	Fa.: Brabender
Becherglas, 150 ml und 250 ml	Fa.: SCHOTT
Dosierungsschüttler	Fa.: Retsch Germany Typ: und DR100
Extruder	Fa.:Leistritz Extrusionstechnik GmbH Typ: MICRO 18
Extruderkopf mit Ringspaldüse	Fa.: Kuhne Anlagenbau
Folienschweissgerät	Fa.: Alaska Typ: BSF165
Gewicht	zylindrisch (Ø passend für Petrischalen)
Heizplatte	Fa.: Janke & Kunkel GmbH Typ: RET-GS 3
Laborwaagen	Fa.: KERN & SOHN GmbH, Germany Bez.: Kern 440-47
Laborwaagen	Fa.: SARTORIUS WERKE GmbH, Göttingen Bez.: Sartorius L610

Messzylinder, 25:0,5 ml, 50:1 ml	Fa.: DURAN, Germany
Messzylinder, 5:0,1 ml	Fa.: HIRSCHMANN, Germany
Mikrometer	Fa.: Preisser 0,01 mm; 0 – 25 mm
Mikroskop	Fa.: Ernst Leitz Wetzlar GmbH Typ: Leitz Diaplan
Petrischalen	Fa.: Greiner
Petrischalen aus Glas	Durchmesser: 100mm
pH-Meter	Fa.: SCHOTT-GERÄTE Typ: LG817
Porzellantiegel ohne Fritte	Fa.: Halldenwanger Typ: 79C-1
Präzisionswaage	Fa.: METTLER TOLEDO, Schweiz Bez.: AB 304-S / Fact
Sandbad	Fa.: Typ: S 52
Schottflaschen	Fa. : Duran 100ml
Schraubverschlusskappen	für Schottflaschen (GL45) mit 34mm Bohrung

Silikondichtringe	$d_{\text{innen}}=30\text{mm}$
Software für DTA	Fa.: Voltcraft Typ: SE300 Thermo Link
Software Texture Analyser	Fa.: Stable Micro Systems Typ: Texture Exponent 32
Sonde Spannungsfestigkeit	Fa.: Stable Micro Systems Typ: P/0.5S; ½“ Spherical stainless
Sonde Stevens Texture Analyser	Fa.: Stable Micro Systems Typ: P/10; 10 mm diameter Delrin Cylinder Probe
Sonde Zugspannung	Fa.: Stable Micro Systems Typ: A / TG; Tensile Grips
UV/Vis Spektrometer	Fa.: Perkin-Elmer Typ: Lambda 2
Stoppuhr	Fa.: Junghans
Texture Analyser	Fa.: Stable Micro Systems Typ: TA.XTplus
Texture Analyser	Fa.: Stevens Typ. LFRA
Digitales 4-Kanal Thermometer	Fa.: Voltcraft Typ: K204
Trockenschrank	Fa.: Heraus

Turrax (Ultra-)	Fa.: IKA Bez.: T18 Basic
Ultraschall-Homogenisator	Fa.: B. Braun Diessel Biotech Bez.: Labsonic U Verwendete Sonde: Standardsonde
Ultrazentrifugalmühle	Fa.: Retsch Typ: Typ ZM 100 1mm Siebeinsatz
Zentrifuge	Fa.: Laboratory Products Type: Biofuge primo R
Zentrifugenröhrchen 50ml	Fa.: Nalge Company Typ: PPCD
Zylinderförmiges Gewicht	Durchmesser: 80mm; Masse: 3kg

4.2 Methoden

4.2.1 Bestimmung des Wasserbindevermögens (WBV)

Als Wasserbindevermögen bezeichnet man die Fähigkeit eines Stoffes zugesetztes Wasser zu adsorbieren und auch unter Einwirkung physikalischer Belastung festzuhalten [50;162]. Die Ermittlung erfolgt nach der Methode von WEBER und wird als Doppelbestimmung durchgeführt [52]. Eine Probenmenge von 250-300mg (EW) werden in ein Zentrifugenröhrchen mit dem Leergewicht ZF_1 gefüllt. Unter Zugabe von 10mL destilliertem Wasser wird der Inhalt gut vermischt und für 10 Minuten bei Raumtemperatur äquilibriert. Im Anschluss folgt eine Zentrifugation bei 4000 Umin^{-1} für 10 Minuten. Der Wasserüberstand wird vorsichtig abgegossen und verworfen. Das Zentrifugenröhrchen mit der verbleibenden Probe wird ausgewogen (ZF_2). Die Differenz $ZF_2 - ZF_1$ entspricht dem Hydrokolloidrückstand (Hyd.). Die Wasserbindekapazität mit der Einheit $[\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ g}_{\text{GHyd.}}^{-1}]$ wird nach folgender Formel ermittelt [50].

$$WBV = \frac{ZF_2 - ZF_1}{EW} = \frac{Hyd}{EW} \quad (4.1)$$

4.2.2 Löslichkeitsverhalten

Das Lösungsverhalten der verwendeten Stoffe in Wasser ist bei der Folienbildung von entscheidender Bedeutung aber auch bei der späteren Verwendung der Folie. Die Analyse unterscheidet sich für Polysaccharide und Proteine.

4.2.2.1 Löslichkeitsverhalten von Polysacchariden

Das Lösungsverhalten von Polysacchariden wird gravimetrisch bestimmt und erfolgt als Doppelbestimmung. Die benötigte Anzahl an Porzellanschalen wird über Nacht im Trockenschrank bei 80°C ausgetrocknet. Eine Probenmenge von 300mg des zu untersuchenden Materials wird in einem Zentrifugenröhrchen mit 10ml Wasser suspendiert. Die getrockneten Porzellanschalen werden auf der Analysenwaage gewogen und das Gewicht wird notiert. Nach 15 Minuten Wartezeit werden aus dem Überstand der Zentrifugenröhrchen exakt 5ml entnommen und in eine Porzellanschale überführt. Diese werden für 24h in einen Trockenschrank von ca. 90°C gelagert und anschließend erneut gewogen. Aus der Differenz der Gewichte kann die Menge der gelösten Polysaccharide im Überstand errechnet werden.

$$m_{ps} = \left(\frac{m_2 - m_1}{V} \right) \cdot 1000 \quad (4.2)$$

Mit:

m_1 = Gewicht Porzellanschale in g

m_2 = Gewicht Porzellanschale + Rest in g

m_{ps} = Menge gelöste Polysaccharide in mg/ml

V = Eingesetztes Volumen in ml

4.2.2.2 Löslichkeitsverhalten von Proteinen

Die Bestimmung des Proteinlösungsverhaltens erfolgt mittels einer spektroskopischen Methode, der Bradford Farbreaktion. Für die Kalibration werden Standardlösungen von 6 bovine serum albumine mit folgenden Konzentrationen angefertigt: 250, 500, 1000, 2000µg/ml. 1ml Reagenz werden in eine 1,5ml Küvette pipettiert 0,02ml Proteinstandardlösung oder die zu untersuchenden Probe, die gegebenenfalls verdünnt wurde, werden zugegeben und die Absorption (Abs) wird bei 595nm mit dem Spektrometer gemessen. Zur Bestimmung der Proteinkonzentration wurde folgende Eichgerade Bild 4.1 mit der Regressionsgleichung $y=0,005x + 0,4875$ herangezogen:

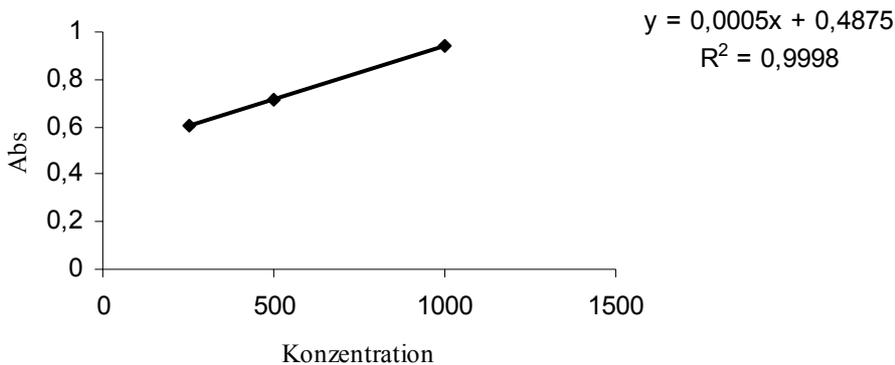


Bild 4.1: Eichgerade zur Proteinbestimmung

Die Probenbereitung erfolgt analog zu 4.2.2.1 .

4.2.3 Viskograph

Der Viskograph ist ein Standardgerät zur temperatur- und zeitabhängigen Viskositätsmessung und wird vorwiegend zur Analyse von stärkehaltigen Produkten eingesetzt. Das zu untersuchende Material, mit Ausnahme von Chitosan, wird mit dem in der WBV-Analyse bestimmten Gehalt an Wasser versetzt, in Einzelfällen erfolgt eine weitere Verdünnung. Chitosan ist in Wasser unlöslich, es wird jeweils eine 2%ige Lösung in 1%iger Essigsäurelösung hergestellt. Diese Probe wird in einem rotierenden Messtopf mit Stiften kontrolliert temperiert. Die Temperaturregeleinheit stellt eine konstante Heiz- bzw. Abkühlrate von 1,5°C pro Minute sicher. Ein in die Probe ragender Messfühler wird entsprechend der Viskosität der Probe im Messtopf ausgelenkt. Diese Ablenkung wird auf einen Schreiber übertragen, der die Viskositätsveränderung im Zeitverlauf protokolliert. Der Schreiber wird auf der Mittellinie platziert, um sowohl einen Viskositätsanstieg als auch einen Abfall protokollieren zu können. Die resultierende Kurve bezeichnet man als Viskogramm. Mit diesem können Verkleisterungs- und Geliereigenschaften, Heiß- und Kaltviskosität sowie Quelleigenschaften bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll mit dieser Methode das Verhalten der einzelnen Stoffe bei Temperatur- und Schereinfluss bestimmt werden, um eine Vorstellung für deren Verhalten im Extrusionsprozess ableiten zu können. Die Untersuchung erfolgt mit den in Tabelle 4.2 angegebenen Stoffen und Temperaturprofilen.

Tabelle 4.2: Temperaturprofile für die Viskographuntersuchungen

Material	Temperierung
Alginat	Aufheizen (20-95°C), 5 Minuten halten, Abkühlen (95-20°C) oder Abbruch
Pektine	Aufheizen (20-95°C), 20 Minuten halten, Abkühlen (95-20°C) oder Abbruch
Cellulosen	Aufheizen (20-95°C), 20 Minuten halten, Abkühlen (95-20°C) oder Abbruch
Proteine außer Gelatine	Aufheizen (20-95°C), 95°C bis Abbruch
Gelatine from porcine skin	Aufheizen (20-95°C), 25 Minuten halten, Abkühlen (95-20°C) oder Abbruch
Gelatine gepulvert LM-Qualität	
Chitosan	Lösen in 1%iger Essigsäure, dann Aufheizen (20-95°C), 5 Minuten halten, Abkühlen (95-20°C) oder Abbruch
Gums	Aufheizen (20-95°C), 95°C bis Abbruch
Carrageenane	Aufheizen (20-95°C), 20 Minuten halten, Abkühlen (95-20°C) oder Abbruch
Stärken	Aufheizen (20-95°C), 95°C bis Abbruch

4.2.4 Differenz-Thermo-Analyse (DTA)

Mit der Differenz-Thermo-Analyse können thermische Effekte, die durch chemische Reaktionen oder physikalische Umwandlungen hervorgerufen werden, gemessen werden. Zu den chemischen Reaktionen zählt z.B. die Oxidation. Beispiele für physikalische Übergänge sind:

- Schmelzen und Rekristallisation
- Verdampfen und kondensieren
- Glasumwandlung von amorphen Stoffen.

Die DTA wird an dem Ausgangsmaterial und einer mit Wasser versetzten Probe gemessen. Der Aufbau zur DTA umfasst einen Trockenschrank mit 3 Probenbehältern (Tiegel), die mit jeweils einem Temperaturfühler versehen sind. Die Temperatur wird alle 5 Sekunden mit dem Thermolink-Programm aufgezeichnet. In einem Tiegel befindet sich der zu untersuchende Stoff in Pulverform. In den zweiten Tiegel wird dieses in Form eines Breies gegeben, wobei der Wassergehalt dem zuvor bestimmten WBV entspricht. Im letzten Tiegel befindet sich die Referenz. Bei der Bestimmung von Phasenübergängen von Hydrokolloiden wird gegen Luft, d.h. gegen die Ofentemperatur, gemessen. Der Trockenschrank wird mit einer konstanten Heizrate (5°C/Minute) bis auf eine Endtemperatur (100°C) aufgeheizt.

Bei Phasenübergängen, denen eine Strukturänderung zugrunde liegt, wird die zugeführte Wärmemenge absorbiert und der Körper hat nach außen eine konstante Temperatur. Durch die endotherme Strukturänderung kann ein Differenzstrom zur Referenz gemessen werden.

Tabelle 4.3: DTA

keine Änderung in der Probe	endotherme Zustandsänderung in der Probe
$T_{\text{Probe}} = T_{\text{Ofen}}$	$T_{\text{Probe}} < T_{\text{Ofen}}$
$T_{\text{Referenz}} = T_{\text{Ofen}}$	$T_{\text{Referenz}} = T_{\text{Ofen}}$
kein Differenzwärmestrom	positiver Differenzwärmestrom

Bei einem reinen Stoff (z.B. Wasser) bleibt die Temperatur bei endothermen Prozessen (z.B. Schmelzen von Eis) konstant, bis der Prozess abgeschlossen ist. Bei einem Mehrkomponentensystem bleibt nur die Temperatur der sich ändernden Fraktion konstant. Teile der Probe, die keinem Übergang unterliegen, nehmen schnell die Temperatur ihrer Umgebung an. So findet in der Gesamtprobe eine Wärmedurchmischung statt. Das System zeigt nach außen eine Temperatur, die sich durch Überlagerung verschiedener Wärmeströme ergibt. Das bedeutet, dass sich der Phasenübergang von Mehrkomponentengemischen über einen Temperaturbereich erstreckt.

Die DTA wird mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Hydrokolloiden durchgeführt.

4.2.5 Extrusionsversuche

Die Extrusionsversuche im Rahmen des Screenings werden mit einem Einschneckenextruder der Firma Kuhne Anlagenbau GmbH mit 6 Heizzonen durchgeführt. Bei einer Drehzahl von 44 Umin^{-1} wird folgendes Temperaturprofil eingestellt:

Tabelle 4.4: Temperaturprofil Einschneckenextruder

Zone	Einzugszone	Plastifizierzone			Kopf	Düse
°C	71	84	79	59	58	53

Das zu extrudierende Material wird mit der nach 4.2.1 bestimmten Menge an Wasser versetzt aufgegeben. Untersucht werden Lupinenprotein, Gluten, Weizenstärke und Casein.

4.2.6 Folienherstellung

4.2.6.1 Simulierte Extrusion (Labormaßstab)

Für die Versuche im Labormaßstab wird eine Extrusion simuliert. Alle pulverförmigen Materialien, die für die Herstellung der entsprechenden Folien erforderlich sind, werden je nach Anforderung der Genauigkeit mit der Laborwaage oder der Präzisionswaage abgewogen und in einem Becherglas gemischt. Anschließend wird dieses Gemisch mit der doppelten

Menge Wasser versetzt, mit dem auch andere flüssige Komponenten (Chitosanlösung, Glycerol sowie im Fall von Ölzugaben eine zuvor per ultra Thorrax hergestellte Emulsion) zugeführt werden. Die Masse wird unter ständigem Durchmischen mit einem Spatel auf 70-85°C erhitzt, bis eine zähflüssige, fadenziehende Masse entsteht. Nach und nach werden Teile der heißen Masse (ca. 8-10g) in eine PVC-Petrischale portioniert, das eigentliche Unterteil der Petrischale wird mit der glatten Fläche auf die Masse gesetzt und mit einem Gesamtgewicht von ca. 70kg belastet. Dabei bildet sich zwischen den Petrischalenelementen eine dünne Folie aus, die nach dem Abkühlen der Folienanalyse nach 4.2.8 unterzogen wird.

4.2.6.1.1 Folienzusammensetzung / Versuchsdesign

Als Basismaterial für alle Folien wird Casein verwendet. Für das Screening werden die in der Tabelle 4.1 mit * gekennzeichneten Materialien in Anteilen zu 5, 10, 20 und 30% in Caseinfolien bei einem pH-Wert von 6,0 eingebunden.

Im Rahmen der Parameteruntersuchung werden pH-Wert-Variationen durchgeführt. Die Tabelle 4.5 enthält die zur Folienherstellung zusätzlich zum Casein verwendeten Proteine und Polysaccharide mit Mengenangabe und den untersuchten pH-Wert-Bereich. Es ist der niedrigst und höchst mögliche pH-Wert zur Folienherstellung angegeben, dazwischen werden Variationen in 0,2 pH-Wert-Schritten hergestellt.

Tabelle 4.5: Untersuchungsdesign pH-Wert-Variation

Material	Menge (%)	pH-Bereich
Ovalbumin	20	5,9 – 6,9
Gluten	5	5,5 – 6,5
Lupinenprotein	5	5,5 – 6,5
Kartoffelstärke	5	5,5 – 6,5
Cellulose	5	5,5 – 6,5
Chitosan	10	5,5 – 6,5
Carrageenan	20	5,5 – 6,7

Das Chitosan wird in einem Verhältnis von 1g/50ml in 1%iger Essigsäure gelöst.

Der Einfluss von Plastifizierungsmitteln wird an einer reinen Caseinfolie und an einer Folie aus Casein mit 20% Ovalbuminzusatz untersucht. Der Plastifizierungsmittelgehalt wird wie in der folgenden Tabelle 4.6 variiert.

Tabelle 4.6: *Versuchsdesign Plastifizierungsmittel-Variation*

Grundmaterialien	Plastifizierungsmittel	pH-Wert	Menge
			Plastifizierungsmittel (%)
Casein	Sorbitol	6,0	0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0
Casein + Ovalbumin	Sorbitol	6,3	0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0
Casein	Glycerol	6,0	1; 5; 10; 15; 20
Casein + Ovalbumin	Glycerol	6,3	1; 5; 10; 15; 20

Sorbitol wird als 70%ige Lösung eingesetzt. Die Mengenangaben beziehen sich auf diese Lösung.

Der Einfluss an Lipidzugaben wird an einer reinen Caseinfolie die durch simulierte Extrusion hergestellt wird sowie an einer Folie mit komplexer Zusammensetzung (MK2 = 7,5% Ovalbumin, 6% Gluten, 2% Weizenfaser WF600, Carnaubawachs 2%, Carrageenan 0,75%, Cellulose 0,25%, Casein 81,5%, Glycerol 7,5% im Wasser, 15g/kg NaCarbonat-1-hydrat), die durch Extrusion hergestellt wird, untersucht. Im Labormaßstab wurden die in Tabelle 4.1 genannten Öle den jeweiligen Folien in Konzentrationen von 10 und 20% zugegeben. Den extrudierten Folien werden 1, 2, und 3% Distelöl zugegeben, welches über das Wasser zudosiert wird. Die Ölzugabe bei der Extrusion ist auf 6% limitiert.

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Wachse werden im Laborversuch in Konzentrationen von 1 und 5% dem Folienansatz zugegeben. Extrudierte Folien werden mit 1, 2, und 3% Carnaubawachszugabe hergestellt.

Der Effekt von Faserzugaben wird an Folien mit 1, 2, 3 und 4% der unterschiedlichen Fasern untersucht.

4.2.6.1.2 Zweischichtfolien

Die Herstellung von Zweischichtfolien erfolgt in zwei Schritten. Die Folien bestehen in ihrer Grundstruktur aus Casein und werden mit Wachs überzogen. Die Herstellung der Caseinfolie erfolgt mittels simulierter Extrusion. Im zweiten Prozessschritt wird das Wachs in einer separaten Glaspetrischale abgewogen (2g) und in einem 80°C heißen Trockenschrank zum Schmelzen gebracht. Kurz bevor die Caseinfolie in die Glaspetrischale mit dem geschmolzenen Wachs gedrückt wird, muss diese zur Temperaturangleichung auch in den Trockenschrank gestellt werden. Nach dem Zusammenpressen der zwei Folienschichten wird die entstandene Zweischichtfolie mit der Wachsschicht nach oben bei Raumtemperatur abgekühlt und anschließend vorsichtig von der Glaspetrischale getrennt.

Untersucht werden Zweischichtfolien mit folgenden Wachssorten: Carnaubawachs, Candellilawachs und Bienenwachs.

4.2.6.2 Extrusion

Die eigentliche Extrusion erfolgt mit einem Laborextruder des Typs Mikro 18 der Firma Leistitz. Dabei handelt es sich um einen Doppelschneckenextruder mit gleichläufigen, ineinander greifenden Schnecken. Die Schneckenelemente wurden nach diversen Probeläufen wie in Bild 4.2 angeordnet, um eine befriedigende Plastifizierung bei ausreichendem Transport zu erzielen.



Bild 4.2: Schneckenkonfiguration

Dieser Laborextruder wird durch eine Kopfkonstruktion mit 0,3 mm Ringspaltdüse der Fa Kuhne Anlagenbau zur Herstellung von Schlauchfolien erweitert. Insgesamt besitzt dieser Extruder 11 Heizzonen, die unabhängig voneinander in der Temperatur eingestellt werden können. Zur Produktion essbarer Folien wird bei 250 Umin^{-1} folgendes Temperaturprofil eingestellt:

Tabelle 4.7: Temperaturprofil Laborextruder

Temperaturzone	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Funktion	Material-Aufgabe	Wasser-Zuführung	Plastifizierzone				Ausstoß-Zone	Kopf			Düse
Temperatur °C	65	65	65	74	74	74	74	74	74	75	60

Die pulverförmigen Materialien, zuvor homogen durchmischt, werden an Zone I kontinuierlich über eine Rüttelrinne aufgegeben. An Zone 2 erfolgt über eine per Schlauchpumpe beschickte Düse die Zudosierung der flüssigen Komponenten mit dem Wasser. Das Mengenverhältnis von Pulver zu Wasser beträgt 1:2; ist die Folie zu klebrig, wird die Wasserzufuhr reduziert, ist sie zu spröde, so wird mehr Wasser zugegeben. Die fertige essbare Folie in Schlauchform wird auf einem nachgeschalteten, synchron zur Extrusionsgeschwindigkeit laufenden Wickler zu Rollen aufgewickelt. Diese werden bis zur Analyse am Folgetag in Plastikbeuteln luftdicht verpackt bei Kühlschranktemperatur gelagert.

4.2.7 Folienmodifikation

Die Folienmodifikation kann chemisch durch Zugabe von Ionen, Aldehyden und Säuren oder durch nachträgliche Behandlung mit verdünnten Säuren erfolgen. Physikalisch können essbare Folien durch eine Ultraschallbehandlung in ihren physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden.

4.2.7.1 Chemische Modifikation

Die chemische Modifikation essbarer Folien erfolgt durch Zugabe der pulverförmigen Substanzen zur Gesamtmischung vor der Extrusion. Bei flüssigen Komponenten erfolgt die

Zudosierung mit dem Wasser, dies ist im Fall von Säure, die bei dem Extrusionsprozess eine vernetzende Wirkung zeigen soll, der Fall. Tabelle 4.8 gibt die Rezepturen der Versuche wieder.

Tabelle 4.8: *Versuchsdesign Vernetzungsmittel-Variation*

Vernetzungsmittel	Konzentration (%)
Calcium L-Lactate hydrate	0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75
Calciumchlorid-Dihydrat	0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75
Kaliumcarbonat	0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75
Kaliumchlorid	0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75
Gerbsäure:Tannin	1; 1,5; 2; 2,5; 3
Milchsäure	0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3;
Glucono- δ -Lacton	0; 0,15; 0,3; 0,45; 0,6; 0,75; 0,9
Dialdehydstärke	0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5

4.2.7.1.1 Säurebad

Durch simulierte Extrusion hergestellte Folien werden nach Abkühlung einem Vernetzungsschritt unterzogen. Dafür wird der Boden der Schale vorsichtig vom Deckel abgezogen, ohne dass die Folie beschädigt wird. Eine Silikondichtung dient als Schablone zum Ausschneiden von Kreisen mit 43 mm Durchmesser. Diese kreisförmigen Folien werden mit der Pinzette für 30 Sekunden in ein Bad mit entsprechend 5, 10 und 20 %iger Milch- bzw. Gerbsäure getaucht und anschließend mit einem saugfähigen Tuch abgetupft. Die so behandelten Folien werden umgehend analysiert.

4.2.7.2 Physikalische Modifikation

Die physikalische Modifikation umfasst die Behandlung der essbaren Folien mit Ultraschall. Die nach simulierter Extrusion hergestellten Folien werden dazu nach dem Pressvorgang mit der Petrischale in ein Wasserbad gegeben. Für das Wasserbad wird eine Kunststoffwanne mit ca. 3 l destilliertem Wasser gefüllt und unter die an einen Stativ befestigte Ultraschallsonde positioniert. Die Sonde des Ultraschallgerätes wird ca. 13 mm tief in das Wasserbad getaucht. Die Übertragung der Ultraschallwellen erfolgt problemlos über das Wasser durch die Petrischale zur Folie.

Bei den Untersuchungen werden die Folien einer Intervallbehandlung unterzogen, d.h. die Folien werden abwechselnd 0,5 s beschallt, worauf anschließend eine Pause von 0,5 s folgt. Die gesamte Beschallungsdauer beträgt bei den durchgeführten Untersuchungen pro Folie 5 Minuten bzw. 2,5 Minuten, da in der Hälfte der Zeit keine Beschallung stattfindet. Die essbaren reinen Caseinfolien werden im Rahmen der Untersuchungen mit einer Leistung von 36 W, 70 W, 100 W, 200 W und 343 W beschallt.

4.2.8 Folienanalyse

Die Folienanalyse umfasst die Dickenbestimmung, eine quantitative Einschätzung des Löslichkeitsverhaltens in Wasser, die Bestimmung der Wasserdampfpermeation und insbesondere die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der essbaren Folien.

4.2.8.1 Dickenbestimmung

Die Foliendickenmessung erfolgt als Dreifachbestimmung mittels Mikrometer. Angeben wird das arithmetische Mittel.

4.2.8.2 Löslichkeitsverhalten

Die Löslichkeit der Folie wird quantitativ abgeschätzt, es erfolgt eine rein optische Beurteilung. Dazu wird ein Quadrat von ca. 1,5 cm Seitenlänge für 30 Minuten in 10ml destilliertes Wasser gelegt. Beobachtungskriterien sind: Farbveränderungen, Quellungserscheinungen, und das Ablösen von Partikeln. Der Grad der Veränderung wird im Vergleich mit anderen Folien determiniert. Je geringer die Veränderung, desto besser ist die Wasserbeständigkeit der Folie. Die Bewertungskennziffern sind in Tabelle 4.9 wiedergegeben.

Tabelle 4.9: Bewertungskennziffern Löslichkeitsverhalten

Bewertungskennziffer	Beobachtung
0	Keine Veränderung
1	Quellen
2	Starkes Quellen
3	Partielles Auflösen
4	Auflösen

4.2.8.3 Wasserdampfpermeation

Die Messung der Wasserdampfpermeabilität erfolgt gravimetrisch in einer von der ASTM-Methode abgeleiteten Schnellmethode. Die treibende Kraft bei beiden Methoden ist die Wasserdampfpartialdruckdifferenz. Bei der ASTM-Methode ist der Dampfdruck über der Folie gleich Null. Bei der abgewandelten Methode wird das Wasserdampfpartialdruckgefälle durch Erhöhung des Wasserdampfdrucks an der Folienunterseite realisiert. Die Annahmen zu dieser Methode können mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung verifiziert werden [141].

Durchführung: Zur Messung der Wasserdampfpermeabilität werden pro Folie jeweils 2 Kreise von 43 mm Durchmesser ausgeschnitten. Diese werden mittels Dichtungsring in den Schraubdeckeln mit 35mm Loch platziert und auf 100ml-Schottflaschen, gefüllt mit 20ml destilliertem Wasser, eingespannt. Die Schottflaschen werden auf 2 Nachkommastellen genau gewogen, und anschließend in einem Sandbad bei 130°C für 30 Minuten erhitzt wobei in regelmäßigen Abständen das Gewicht der Flasche notiert wird. Im Versuchsablauf kommt es

zu keiner Dehnung der Folie durch den Druck der an der Unterseite der Folie herrscht und damit auch nicht zu einer Flächenveränderung. Die Wasserdampfpermeabilität P wird daher nach folgender Formel mit der Fläche $A=9,6\text{ cm}^2$ und der Zeit $t=30$ Minuten bestimmt:

$$\text{Permeabilität} = \frac{\text{Masse} \cdot \text{Permeat} \cdot \text{Dicke}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit} \cdot \text{Wasserdampfpartialdruckdifferenz}} \quad (4.3)$$

Die Wasserdampfpartialdruckdifferenz Δp ist eine experimentelle Konstante, kleinere Schwankungen können aufgrund des großen Wasserdampfpartialdruckgradienten vernachlässigt werden. So vereinfacht sich (4.3) zu:

$$P = \Delta m \cdot d \cdot C \quad (4.4)$$

mit

$$C = \frac{1}{A \cdot t \cdot \Delta p} \quad (4.5)$$

Hierbei bezeichnet Δm den Massenverlust in g und d die Foliendicke in mm.

Diese Formel dient der Ergebnisdarstellung. Messungen zur Permeabilität werden als Doppelbestimmung durchgeführt.

4.2.8.4 Mechanische Eigenschaften

Als mechanische Eigenschaften essbarer Folien werden die Spannungsfestigkeit und exemplarisch die Zugspannung mittels Texture Analyser bestimmt.

4.2.8.4.1 Mechanische Stabilität

Die Spannungsfestigkeit wird für die Analysen der durch simulierte Extrusion hergestellten Folien mit dem Stevens Texture Analyser durchgeführt. Als Einstellungen werden vorgenommen:

Sondengeschwindigkeit (speed)	0,5 mms^{-1}
Eindringtiefe (Distance)	10 mm
Sonde	P/10

Zur Messung der Spannungsfestigkeit werden pro Folie jeweils 2 Kreise von 43 mm Durchmesser ausgeschnitten. Diese werden mittels Dichtungsring in den Schraubdeckeln mit 35 mm Loch platziert und auf 100 ml-Schottflaschen eingespannt. Der Texture Analyser ist mit einem Computer verbunden der im Messverlauf alle 0,75 Sekunden die Kraft die der Sonde entgegenwirkt aufzeichnet. Sämtliche Messungen werden als Doppelbestimmung durchgeführt, dargestellt wird das arithmetische Mittel beider Messungen.

Da mit dem Texture Analyser keine Absolutparameter gemessen werden können, werden die Proben immer im Vergleich zu einer Nullprobe betrachtet.

Für extrudierte Folien wird zur Messung der Spannungsfestigkeit der TA.XT genutzt. Es werden folgende Einstellungen vorgenommen:

Sonde	P/0.5S
Testart	Druck
Vorgeschwindigkeit	1,00 mm/s
Testgeschwindigkeit	0,50 mm/s
Rückgeschwindigkeit	10,00 mm/s
Zielparameter	Weg
Weg	20 mm
automatische Auslösekraft	0,04903 N
Bruchempfindlichkeit	0,49033 N

Mit Hilfe der Auswertungssoftware wird ein Makro erstellt, das die maximale Kraft, den Weg zum Zeitpunkt der maximalen Kraft sowie die Steigung der Kurve zwischen 20 % und 30 % Verformung aufzeichnet, dies ist im Allgemeinen der Bereich, der als linear bezeichnet werden kann. Es wird eine Doppelbestimmung vorgenommen und das arithmetische Mittel dargestellt.

Auf Grund der großen Dickenunterschiede der Folien wird ein normierter Wert zur Auswertung berechnet:

$$F_{norm} = \frac{F}{d} \quad (4.6)$$

Darin bezeichnet F_{norm} die normierte Spannungsfestigkeit in Nmm^{-1} , F die Spannungsfestigkeit in N und d die Foliendicke in mm.

4.2.8.4.2 Zugspannung

Die Dehnbarkeit der essbaren Folien wird nur exemplarisch für ausgesuchte, durch Extrusion hergestellte Folien bestimmt. Die Zugspannung wird ebenfalls mit dem TA.XT mittels klassischem Zugversuch gemessen [7]. Die Schlauchfolien werden dazu in 10cm lange Stücke geschnitten und zwischen den Backen der Messsonde eingespannt. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass das Probenstück die gleiche Breite hat. Parameter der Messung sind:

Sonde	A/ TG
Testart	Zug
Vorgeschwindigkeit	5,00 mm/s
Testgeschwindigkeit	2,00 mm/s
Rückgeschwindigkeit	10,00 mm/s
Zielparameter	Weg
Weg	60 mm

automatische Auslösekraft	0,04903 N
Bruchempfindlichkeit	9,80665 N

Ein Makro zeichnet die maximale Kraft und den Weg, den sich die Folie dehnen lässt, auf. Es wird eine Doppelbestimmung vorgenommen und das Arithmetische Mittel dargestellt.

4.2.8.5 Mikroskopie

Die Mikroskopische Betrachtung essbarer Folien mit Faserzusatz sowie Ölzugabe erfolgen im Hellfeld bei 400facher Vergrößerung.

4.2.9 Statistische Versuchsplanung

Die Untersuchungen zur optimalen Vernetzungsmittelkombination werden mit Hilfe von statistischen Versuchsplänen durchgeführt, um die Versuchsanzahl möglichst gering zu halten und eine statistisch gesicherte Grundlage zur Auswertung und Optimierung zu bekommen. Es wird das Programm DESIGN-EXPERT[®] 6.0.5 der Firma STAT-EASE (Minneapolis, USA) verwendet. Es wird zunächst ein Screening mittels faktoriellem Versuchsplan durchgeführt um signifikante Einflüsse zu bestimmen, die dann mit Hilfe des Response-Surface-Ansatzes genauer betrachtet werden. Dabei wird ein central composite Design verwendet. Bei diesem wird jeder numerische Faktor auf 5 Stufen variiert: zwei axial-Punkte, zwei faktorielle Punkte und der Zentralpunkt.

Das Versuchsdesign ist in Tabelle 4.10 für den faktoriellen und in Tabelle 4.11 für den Central Composit Versuchsplan dargestellt.

Tabelle 4.10: Versuchsdesign für den faktoriellen Versuchsplan

Vernetzungsmittel	Min Konzentration /%	Max Konzentration/%
CaCl ₂	0	0,5
DAS	0	0,5
GdL	0	0,6
Säurebad	0	2,5

Tabelle 4.11: Versuchsdesign für den Central-Composit Versuchsplan

Vernetzungsmittel	Min Konzentration /%	Max Konzentration/%
CaCl ₂	0,25	0,5
DAS	0,3	1,2
GdL	0,3	0,6
5 Zentralpunkte		

5 Ergebnisse

Um die Einflussfaktoren auf die Polymerstruktur und damit auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien bei *aquaplastischer* Extrusion aufzuzeigen, werden im ersten Teil der Ergebnisse die Schritte zur Entwicklung des *aquaplastischen* Extrusionsverfahrens sowie die Resultate der für das neue Verfahren notwendigen Materialauswahl vorgestellt. Im zweiten und dritten Teil dieses Kapitels werden die Untersuchungsergebnisse der Prozessparameter und der Vernetzungsverfahren dargestellt.

5.1 Verfahrensmodifikation und (Material-)Screening

Die bisherige thermoplastische Extrusion wird bei hohen Temperaturen ohne Verwendung des plastifizierenden Effektes von Wasser betrieben. Zur Verifizierung der Annahme dass durch Wasser als Plastifizierungsmittel die Glasübergangstemperatur soweit gesenkt werden kann, dass eine Extrusion (plastische Verformung) bei Temperaturen unter 100°C erfolgt, müssen verschiedene Parameter bestimmt werden:

5.1.1 WBV und Viskositätsverhalten

Um Wasser als Plastifizierungsmittel bei der Extrusion verwenden zu können sind Kenntnisse über das Wasserbindevermögen potentieller Materialien zur Herstellung essbarer Folien notwendig, um einen Wasserüberschuss oder –mangel bei der Extrusion zu vermeiden. Weiterhin sind Informationen über das (Viskositäts-)Verhalten dieser mit Wasser versetzten Materialien unter Scher- und Hitzeeinwirkung bis 100°C erforderlich, um eine Vorhersage über deren Verhalten bei der Extrusion machen zu können. Die maximale Viskositätsveränderung der Materialien im Temperaturverlauf wird aus den Viskogrammen (siehe Bild 5.2) in Amyloseeinheiten (AE) bestimmt. Die Materialien werden je nach Viskositätsverhalten in Klassen eingeteilt. Eine Viskositätsveränderung um bis zu 500AE werden mit (+) für einen Viskositätsanstieg und mit (-) für einen Viskositätsabfall gekennzeichnet, entsprechend eine Veränderung von mehr als 500AE mit (++) bzw. mit (--). Keine Veränderung wird mit (0) ausgedrückt (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Wasserbindevermögen und Viskositätsveränderung im Viskograph

Material	WBV	Viskositätsveränderung
Propylenglycol Alginat niedrig viskos	14,47	-
Propylenglycol Alginat hoch viskos	10,10	--
Alginic acid calcium salt from brown algae	5,95	-

Tabelle 5.1: (Fortsetzung)

Material	WBV	Viskositätsveränderung
Alginic acid sodium salt from brown algae	5,74	--
Pektin from apples	3,44	--
Pektin from citrus peel	5,57	--
GENU pectin type LM-104 AS-FS	5,41	-
GENU pectin type LM-5 CS	4,15	-
GENU pectin type X 202-03	3,31	-
Pektin CF 020	4,81	-
Avicel PH 101 mikrokristalline Cellulose		0
Thylose MH 300	9,33	-
Thylose MH 1000	13,37	--
Sigmacell (Cellulose) Typ 20	4,36	+
Carboxymethylcellulose sodium salt ultra high viscous	9,57	--
Carboxymethylcellulose sodium salt high viscous	14,44	--
Carboxymethylcellulose sodium salt low viscous	4,78	-
Carboxymethylcellulose sodium salt ultra low viscous	4,80	
Ethylcellulose		0
Hydroxypropylcellulose	4,34	-
Chitosan medium m. w.		++
Chitosan low m. w.		+
Chitosan hight m. w.		++
Xanthan Gum from Xanthomonas campestris		-
Gum Guar		++
Carrageenan Typ I	17,26	++
Carrageenan kappa		++
Carrageenan jota		-
Gumiarabic		0
Stärke aus Weizen		++
Starch from maize	5,19	0

Tabelle 5.1: (Fortsetzung)

Material	WBV	Viskositätsveränderung
Kartoffelstärke	2,31	+
Reisstärke	2,66	+
Sojaprotein	3,38	++
Soy protein acid hydrolysate		0
Soybean Flour Type 1 not roasted	3,59	--
Casien technical	3,53	+
Casein alkalilöslich	3,88	0
Casein sodiumsalt	1,55	
Vitatprot Lupinenprotein LP 60	6,26	++
Gelatine from porcine skin	9,34	-
Gelatine gepulvert LM-Qualität	9,24	-
Lactalbumin	3,88	+
Ovalbumin	1,66	++
Gluten Weizenprotein	3,34	++

5.1.2 Phasenumwandlungen

Um das Verhalten der mit Wasser versetzten Materialien bei einem Extrusionsprozess vorhersagen zu können, sind Kenntnisse über die bei Temperatur- und Schereinwirkung ablaufenden Phasenumwandlungen notwendig. Thermische bedingte Phasenumwandlungen können mittels der Differenzthermoanalyse (DTA) ermittelt werden. Damit erzielt man jedoch lediglich Informationen, ob ein Phasenübergang stattfindet und ob dieser von endothermer oder exothermer Natur ist. Endotherme Veränderungen können sowohl die Denaturierung von Proteinen, als auch ein Lösungsprozess sein, diese unterscheiden sich jedoch gravierend in ihrer Auswirkung auf die Viskosität des Materialgemisches. Aus diesem Grund wird eine Untersuchung mit dem Viskographen nachgeschaltet. Mit diesem kann einerseits zusätzlich der Schereintrag berücksichtigt werden, andererseits erhält man anhand des Viskositätsverhaltens Aufschluss über die Art des bei der DTA bestimmten endothermen Prozesses.

5.1.2.1 Differenzthermoanalyse (DTA)

Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse sollen die Phasenumwandlungen, die in dem relevanten Temperaturbereich bis 100°C ablaufen, detektiert werden. Diese erfolgt jeweils für die in Tabelle 5.1 aufgeführten Materialien als Pulver und mit Wasser versetzt als Brei. Nach 4.2.4 resultieren Thermogramme, hier am Beispiel von Casein dargestellt. Zur Auswertung wird die Temperatur bestimmt, die der Brei am endothermen Minimum annimmt ($T_{\text{endotherm min}}$). Für das Beispiel Casein ist das eine Temperatur von 39°C.

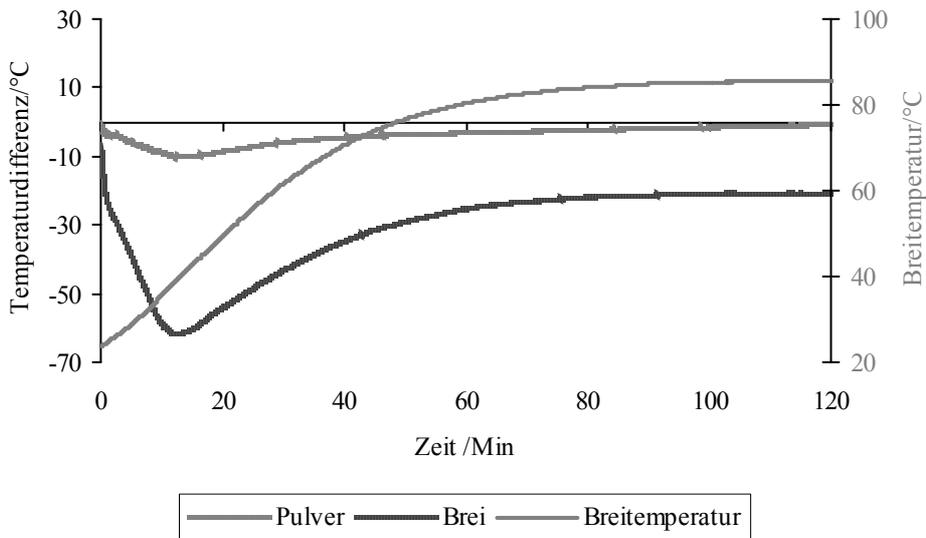


Bild 5.1: DTA Casein technical

5.1.2.2 Viskogramm

Im Folgenden ist exemplarisch ein vom analogen Schreiber übertragenes Viskogramm dargestellt.

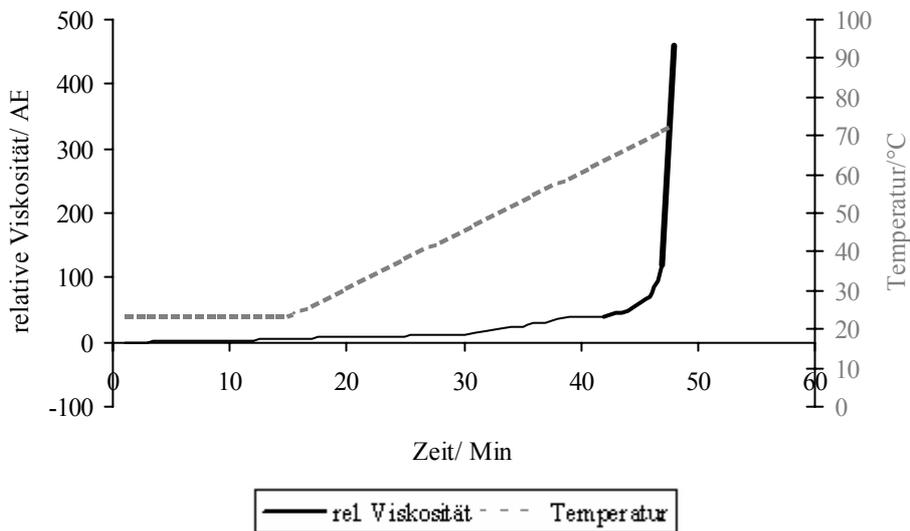


Bild 5.2: Viskogramm Casein technical

Die graue, unterbrochene Linie stellt das Temperaturprofil dar, die Werte sind auf der Sekundärachse angegeben. Die schwarze Linie zeigt die Viskositätsveränderung im Zeitverlauf. Anhand der Linienstärke erhält man Auskunft über die Homogenität der Probe. Eine schwache Linie beschreibt eine gleichmäßige Viskositätsveränderung im Gegensatz zu stärkeren Linien.

Die Auswertung des Viskogramms zur Bestimmung von Phasenumwandlungen erfolgt nach folgendem Prinzip: Es wird jeweils die Temperatur ermittelt, bei der a) die Viskositätsveränderung einsetzt, b) am Wendepunkt und c) beim Viskositätsmaximum. Für das Beispiel Casein ergeben sich somit:

Tabelle 5.2: Auswertung am Beispiel von Casein

Material	a /°C	b /°C	c /°C
Casein	47	63	70

5.1.2.3 Vergleich DTA/Viskogramm

Zur Herstellung essbarer Folien durch *aquaplastische* Extrusion eignen sich solche Materialien, die bei Temperatur- und Schereinfluss einen thermoirreversiblen Viskositätsanstieg zeigen, da davon ausgegangen werden kann, dass sich diese am Düsenaustritt bei Abkühlung verfestigen und essbare Folien ausbilden. Der Vergleich der Resultate aus der DTA und der Viskogramme liefert Informationen über die Art des Stoffübergangs und die dazu notwendige Temperatur.

Die Ergebnisse der DTA und des Viskographen werden in der Tabelle 5.3 für alle verwendeten Materialien aufgeführt. Übereinstimmungen zwischen DTA und dem Viskogramm sind **fett** hervorgehoben sowie die Materialien die im Viskographen einen Viskositätsanstieg bei Temperatureinwirkung zeigen.

Tabelle 5.3: Vergleich DTA/Viskograph

Material	$T_{endotherm\ min\ Pulver}/^{\circ}C$	$T_{endotherm\ min\ Brei}/^{\circ}C$	a) °C	b) °C	c) °C
Propylenglycol Alginat niedrig viskos	70	33		40	65
Propylenglycol Alginat hoch viskos	44	31	30	44	95
Alginic acid calcium salt from brown algae	60	35		34	40
Alginic acid sodium salt from brown algae	39	31	44	65	95
Pektin from apples	88	35		35	95
Pektin from citrus peel	83	34	29	36	95
GENU pectin type LM- 104 AS-FS	59	34		35	95
GENU pectin type LM- 5 CS	62	39		35	81
GENU pectin type X 202-03	75	39	30		45

Tabelle 5.4: (Fortsetzung)

<i>Material</i>	<i>T_{endotherm min}</i> <i>Pulver/°C</i>	<i>T_{endotherm min}</i> <i>Brei/°C</i>	<i>a) °C</i>	<i>b) °C</i>	<i>c) °C</i>
Pektin CF 020	49	37		38	75
Cellulose powder from spruce	48	37	-	-	-
Avicel PH 101 mikrokristalline Cellulose	45	37	0	0	0
Thylose MH 300 (Methylcellulose)	71	33		30	95
Thylose MH 1000 (Methylcellulose)	53	37	50	53	
Sigmacell (Cellulose) Typ 20	71	41	95		
Carboxymethylcellulose sodium salt purum ultra high viscos	39	37		40	89
Carboxymethylcellulose sodium salt purum high viscos	45	36		35	95
Carboxymethylcellulose sodium salt purum low viscos	58	32		30	84
Carboxymethylcellulose sodium salt purum ultra low viscos	45	36		35	72
Ethylcellulose	54	37	0	0	0
Hydroxypropylcellulose	81	34		33	87
Sojaprotein	75	44	35	86	95
Soy protein acid hydrolysate	55	32	40		
Soybean Flour Type 1 not roasted	43	36	26	40	59
Casein technical from bovine milk	91	39	47	63	70
Casein alkalilöslich	45	37	0	0	0
Casein sodiumsalt	40	39	-	-	-
Vitatrot Lupinenprotein LP 60	100	92			92
Gelatine from porcine skin	31,7	83	32	35	83

Tabelle 5.5: (Fortsetzung)

<i>Material</i>	<i>T_{endotherm min}</i> <i>Pulver/°C</i>	<i>T_{endotherm min}</i> <i>Brei/°C</i>	<i>a) °C</i>	<i>b) °C</i>	<i>c) °C</i>
Gelatine gepulvert LM-Qualität	58	41	27	33	38
Lactalbumin	47	36	95		84
Ovalbumin	71	40	50	77	80
Gluten Weizenprotein	35	37			
Chitosan (medium m.w.)	44	31		32	47
Chitosan (low m.w.)	58	40			40
Chitosan (high m.w.)	72	38		30	38
Xanthan Gum from Xanthomonas campestris	38	35	34	83	95
Gum Guar	38	37		38	74
Carrageenan	43	36	32		45
Carrageenan jota	46	31	26	30	83
Carrageenan kappa	65	30		38	62
Gumiarabic	40	38	0	0	0
Stärke aus Weizen	86	38	65	92	95
Starch from maize	63	38	40		
Kartoffelstärke		102	66	95	
Reisstärke	94	37	35	86	92

5.1.3 Materialauswahl

Die Materialien die unter Temperatureinwirkung einen Viskositätsanstieg aufweisen, ausgenommen Chitosan, werden einer ersten Extrusion im Einschneckenextruder unterzogen. Dabei bildet Casein als einziges Material leicht eine freistehende stabile Folie aus. Aus diesem Grund und aufgrund der besonderen Eigenschaften des Caseins wird Casein im Folgenden als Hauptkomponente verwendet.

Eine reine Caseinfolie ist von geringer mechanischer Stabilität, hat eine geringe Wasserdampfbarriere und ist in Wasser löslich. Aus diesem Grund ist es erforderlich herauszufinden, ob Zugaben der anderen, unter Temperatureinwirkung sich verfestigender Materialien die Folie in ihren funktionellen Eigenschaften verändern. Signifikante Veränderungen der funktionellen Eigenschaften bei Zugabe der jeweiligen Materialien sind in Bild 5.3 bis Bild 5.8 dargestellt.

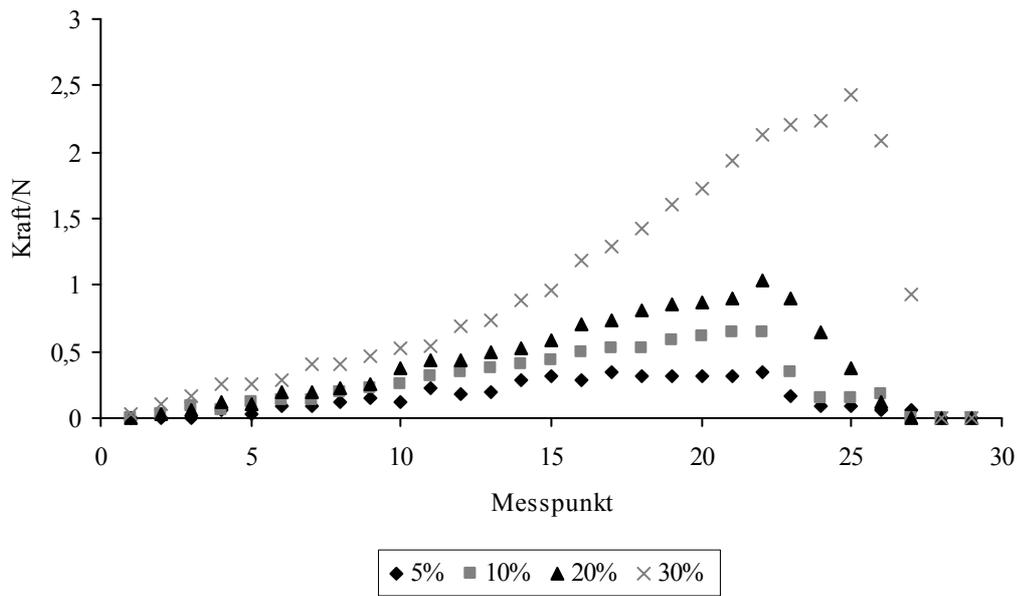


Bild 5.3: Mechanische Stabilität einer Caseinfolie bei Variation der Ovalbuminzugabe

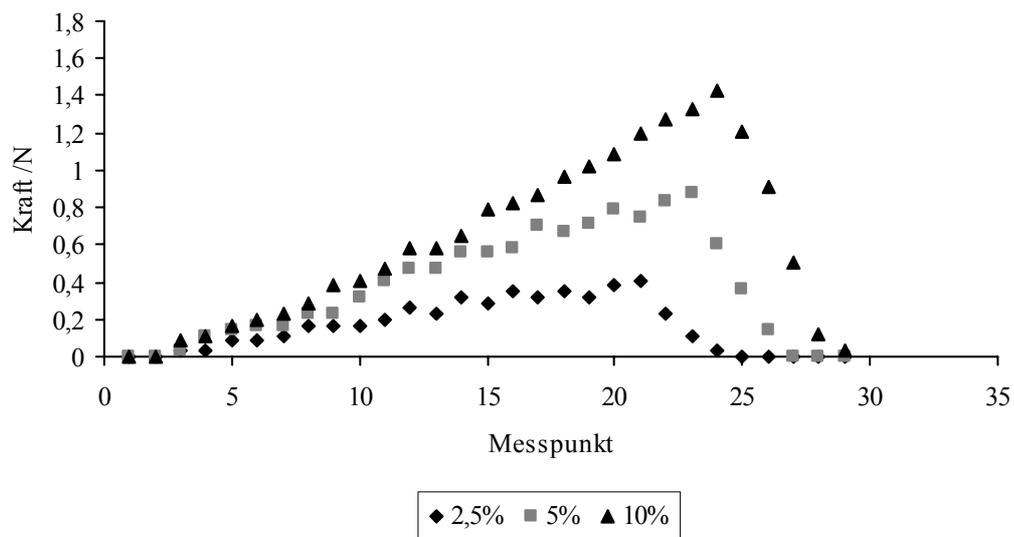


Bild 5.4: Mechanische Stabilität einer Caseinfolie bei Variation der Chitosanzugabe

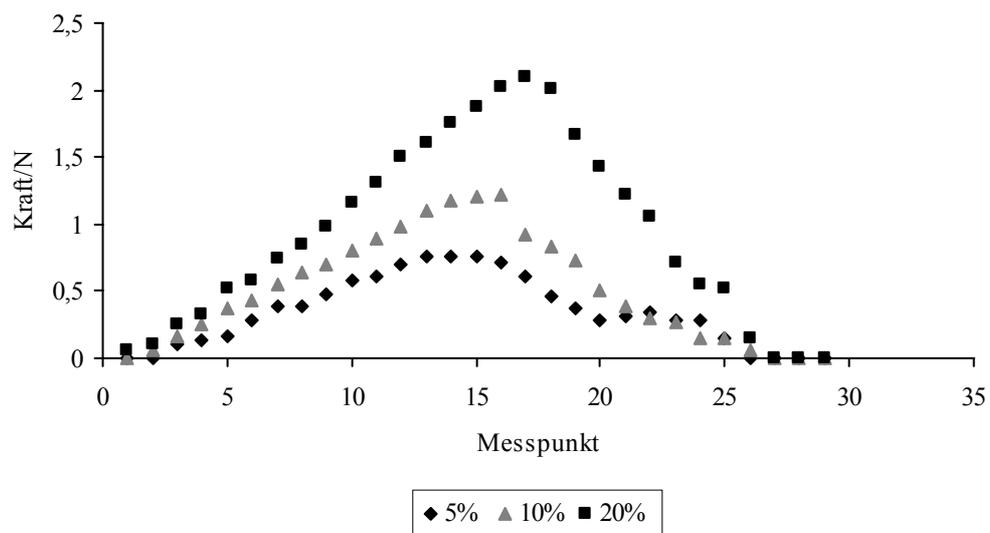


Bild 5.5: Mechanische Stabilität einer Caseinfolie bei Variation der Carrageenanzugabe

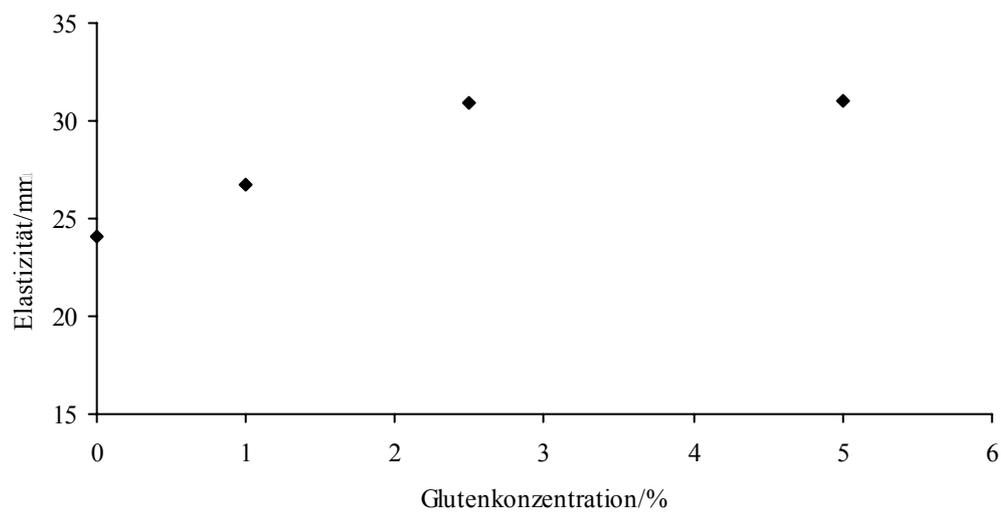


Bild 5.6: Elastizität einer Caseinfolie bei Variation der Glutenzugabe

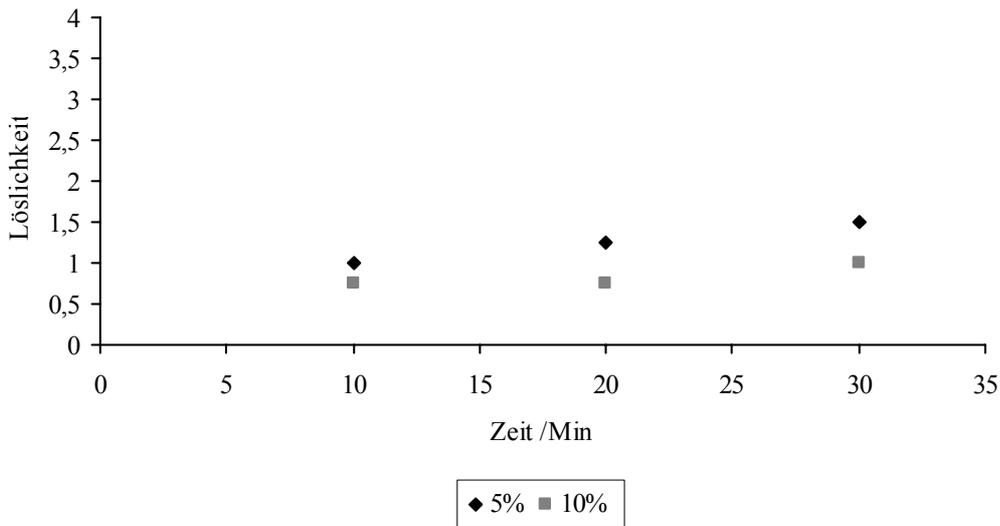


Bild 5.7: Löslichkeitskennzahl einer Caseinfolie bei Variation der Lupinenproteinzugabe

Als Löslichkeit wird hier und im Folgenden, die aus der quantitativen Einschätzung resultierende Löslichkeitskennzahl wiedergegeben, diese ist dimensionslos (siehe 4.2.8.2).

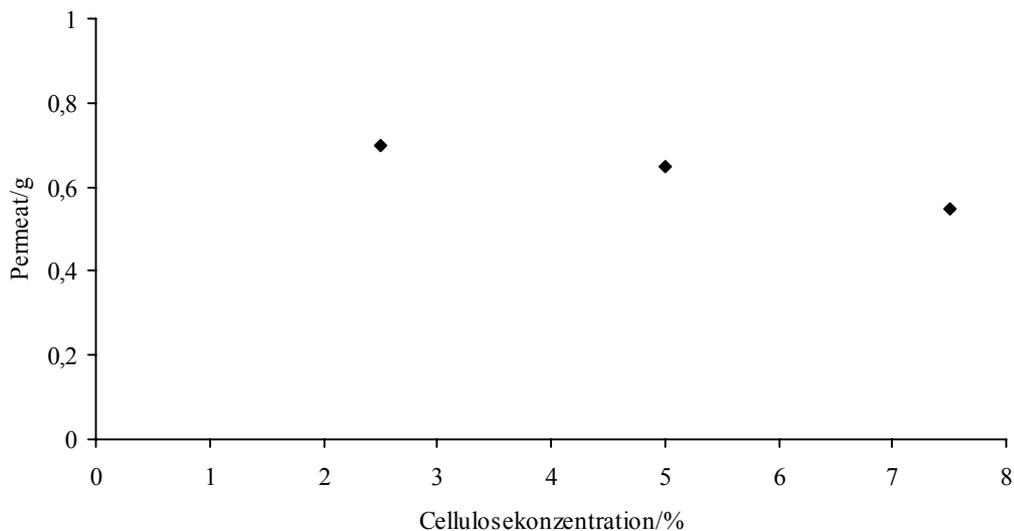


Bild 5.8: Permeation bei Variation der Cellulosezugabe

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch Zugabe bestimmter Materialien, die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien gezielt beeinflusst und verbessert werden können. Die Resultate sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Materialscreening Ergebnis

Material	Konzentration/%	Eigenschaft
Ovalbumin	20	Stabilität +
Gluten	5	Elastizität +
Lupinenprotein	5	Löslichkeit -
Kartoffelstärke	5	Stabilität +
Cellulose	5	Permeation -
Chitosanlösung	10	Stabilität +/-antimikrobiell
Carrageenan	20	Stabilität +
Sonstige	keine signifikante Verbesserung der Folieneigenschaften	

5.2 Prozessparameter

Neben den verwendeten Materialien haben auch die Prozessparameter einen großen Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften von essbaren Folien. Als Prozessparameter für das modifizierte Extrusionsverfahren werden hier pH-Wert, Plastifizierungsmittelzugabe, hydrophobe Zusätze und Faserzugabe bezeichnet. Auswirkungen dieser werden jeweils unter Konstanz der anderen Parameter im Folgenden bestimmt.

5.2.1 pH-Wert

Bild 5.9 bis Bild 5.10 zeigen am Beispiel einer Casin-Ovalbuminfolie, dass der pH-Wert die funktionellen Eigenschaften (mechanische Stabilität, und Löslichkeit) beeinflusst. Bezüglich mechanischer Stabilität, dem Hauptkriterium essbarer Folien, ergeben sich pH-Wertoptima, die in Tabelle 5.7 für alle untersuchten Materialzugaben dargestellt sind. Außerhalb des dargestellten pH-Wertbereiches ist mit der aquaplastischen Extrusion keine Folienbildung möglich.

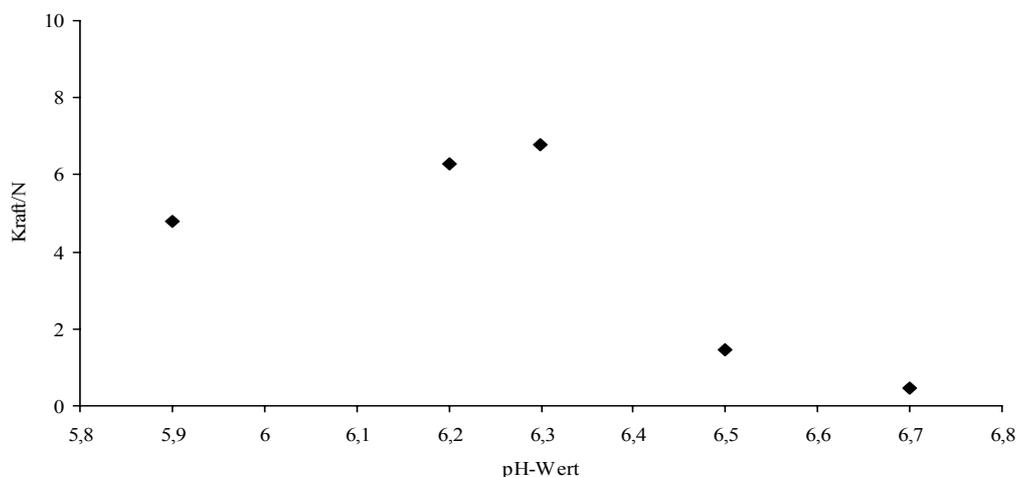


Bild 5.9: Mechanische Stabilität bei pH-Wertvariation an einer Casein-Ovalbuminfolie.

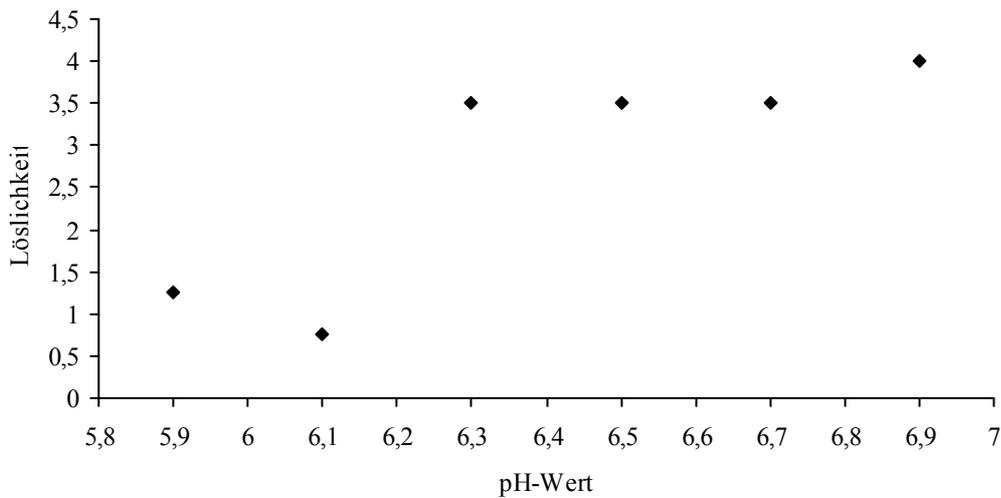


Bild 5.10: Löslichkeitskennzahl bei pH-Wertvariation an einer Casein-Ovalbuminfolie

Tabelle 5.7: bezüglich Stabilität optimale pH-Werte

Grundmaterial	optimaler pH-Wert
Casein + 20 % Ovalbumin	6,3
Casein + 5% Gluten	5,9
Casein + 5% Lupinenprotein	5,5
Casein + 5% Kartoffelstärke	5,7
Casein + 5% Cellulose	5,7
Casein + 10% Chitosanlösung	5,5
Casein + 20% Carrageenan	5,9

5.2.2 Plastifizierungsmittel

Neben Wasser als Plastifizierungsmittel kann es von Interesse sein, weitere Plastifizierungsmittel zu verwenden, die auch als Feuchthaltemittel fungieren können. Als solche können Glycerol und Sorbitol eingesetzt werden. Auswirkungen solcher Zugaben auf die funktionellen Eigenschaften aquaplastisch extrudierter Folien werden im Folgenden betrachtet. Dabei ist zu beachten, dass Sorbitol in der Funktion als Feuchthaltemittel in einer maximalen Konzentration von 2% zugegeben werden darf.

Im Bild 5.11 ist die mechanische Stabilität von Caseinfolien bei unterschiedlichen Sorbitolzugaben dargestellt.

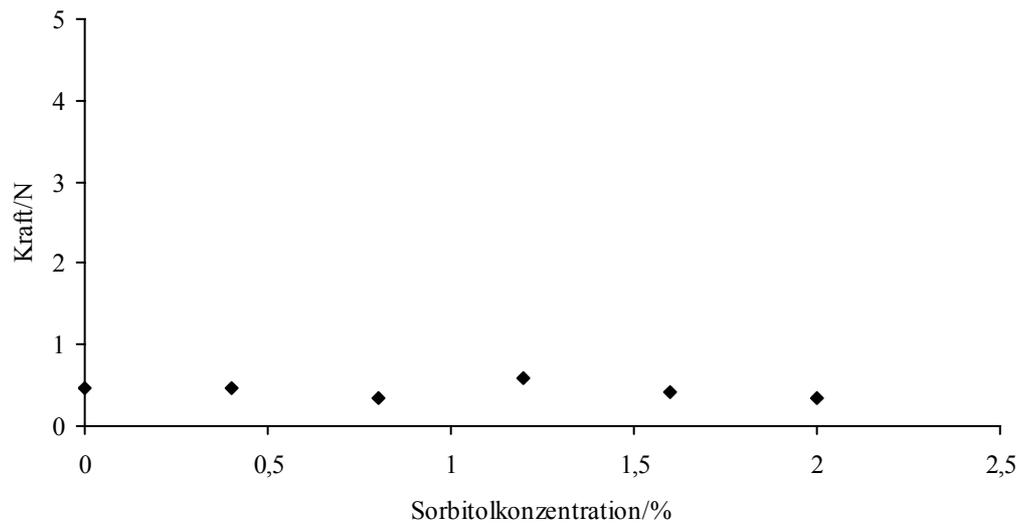


Bild 5.11: Mechanische Stabilität einer Caseinfolie mit variierenden Sorbitolgehalten

Bild 5.12 zeigt die mechanischen Eigenschaften von Folien mit variierender Glycerolzugabe.

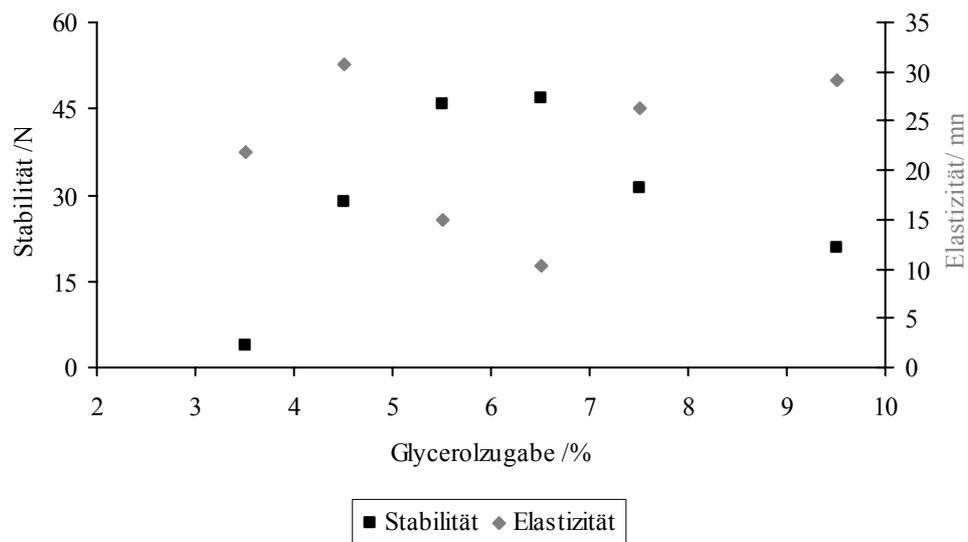


Bild 5.12: Mechanische Eigenschaften bei unterschiedlicher Glycerolzugabe

Bei Zugabe von Glycerol ergibt sich zudem eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens wie in Bild 5.13 dargestellt.

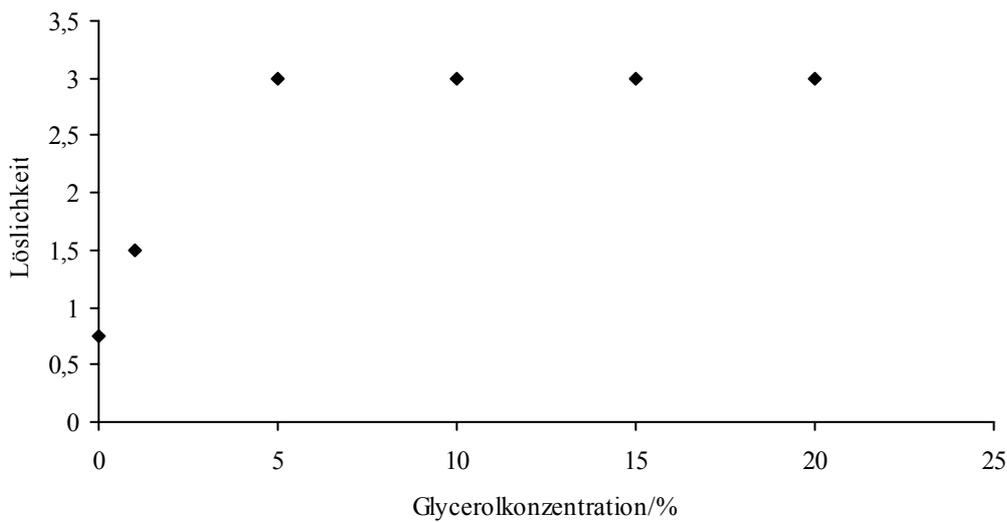


Bild 5.13: Löslichkeitskennzahlen bei Variation der Glycerolzugabe

5.2.3 Hydrophobe Zusätze

Hydrophile Folien zeichnen sich durch ihre geringe Wasserdampfbarriere und geringe Stabilität gegenüber Wasser aus. Um diese Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, werden durch Öl- und /oder Wachzugaben den Folien ein hydrophoberer Charakter verliehen. Bei der Betrachtung der Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften aquaplastisch extrudierter Folien wird nach Öl- und Wachzugaben unterschieden.

5.2.3.1 Öle

Bild 5.14 zeigt das Löslichkeitsverhalten von Caseinfolien bei Zugabe verschiedener Ölsorten.

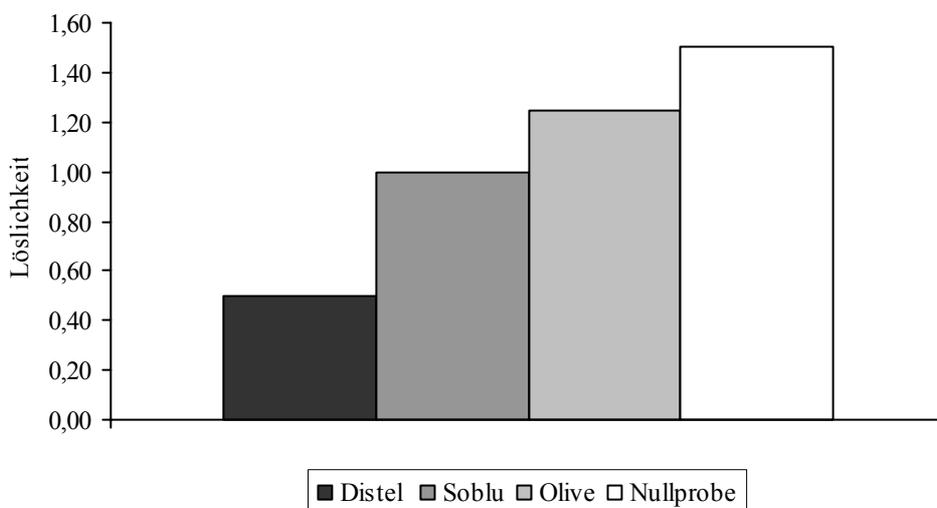


Bild 5.14: Löslichkeitskennzahlen bei 10%iger Zugabe verschiedener Öle

In Bild 5.15 und Bild 5.16 sind die Auswirkungen einer Ölzugabe auf die mechanischen Eigenschaften und das Permeationsverhalten am Beispiel von Distelöl dargestellt.

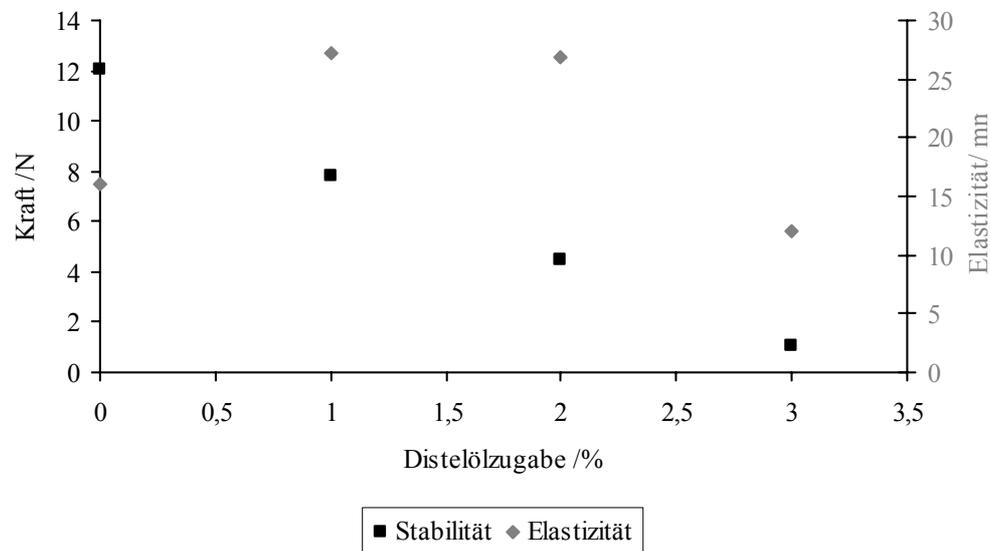


Bild 5.15: Mechanische Stabilität bei Variation des Distelölgehaltes (Extrudierte Folie)

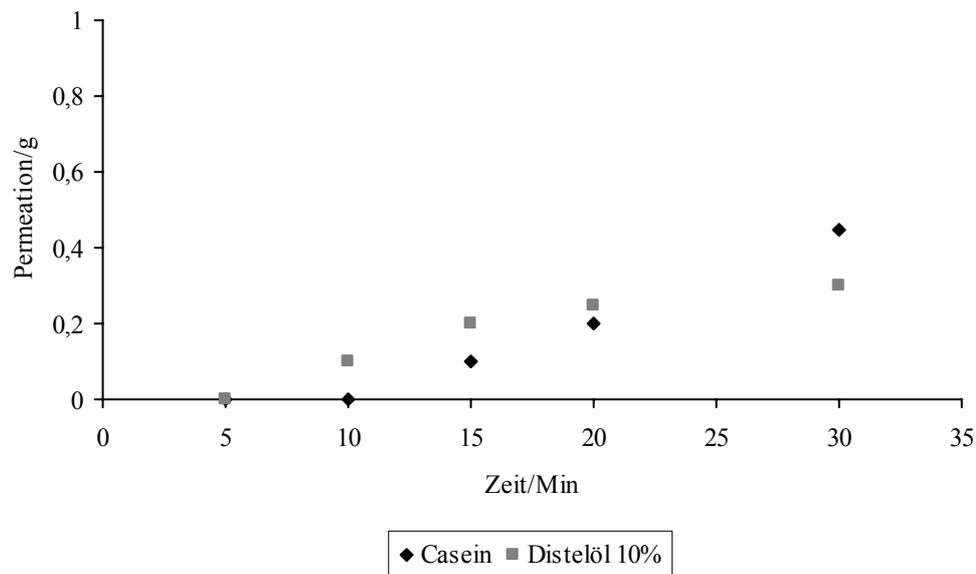


Bild 5.16: Permeation bei 10%iger Distelölzugabe im Zeitverlauf (extrudierte Folie)

5.2.3.2 Wachse

Wachse sind ebenfalls von hydrophobem Charakter, liegen aber im Gegenteil zu Ölen bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vor. Man kann davon ausgehen, dass dieser Unterschied sich bei Zugabe zu essbaren Folien in den funktionellen Eigenschaften widerspiegelt. Das folgende Bild 5.17 zeigt den Einfluss von drei verschiedenen Wachssorten bei 2 verschiedenen Konzentrationen auf die Löslichkeit essbarer Folien.

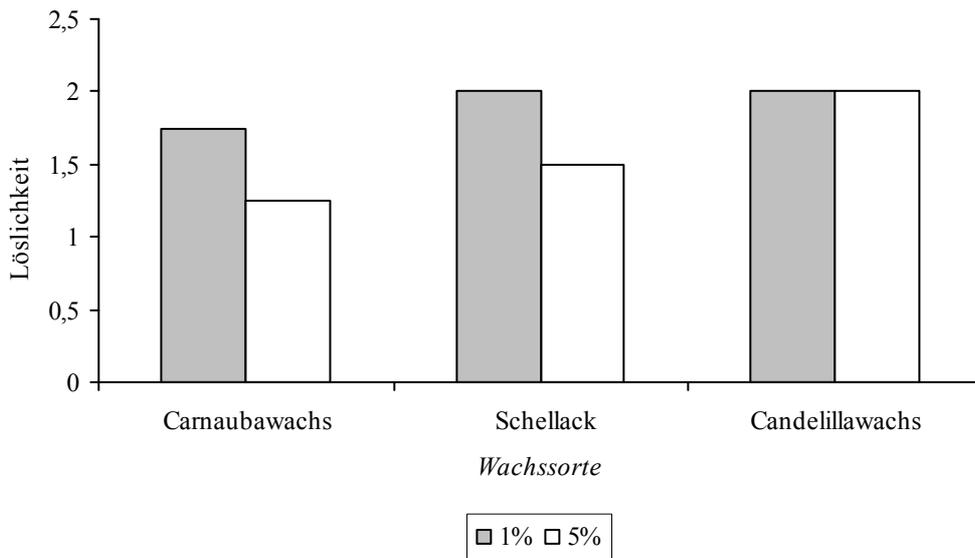


Bild 5.17: Löslichkeitskennzahlen bei Variation der Wachssorte und der Konzentration

Aufgrund der guten Verarbeitungsfähigkeit von Carnaubawachs werden weitere Versuche mit dieser Wachssorte durchgeführt. In Bild 5.18 und Bild 5.19 sind die funktionellen Eigenschaften bei Variation der Carnaubawachszugabe dargestellt.

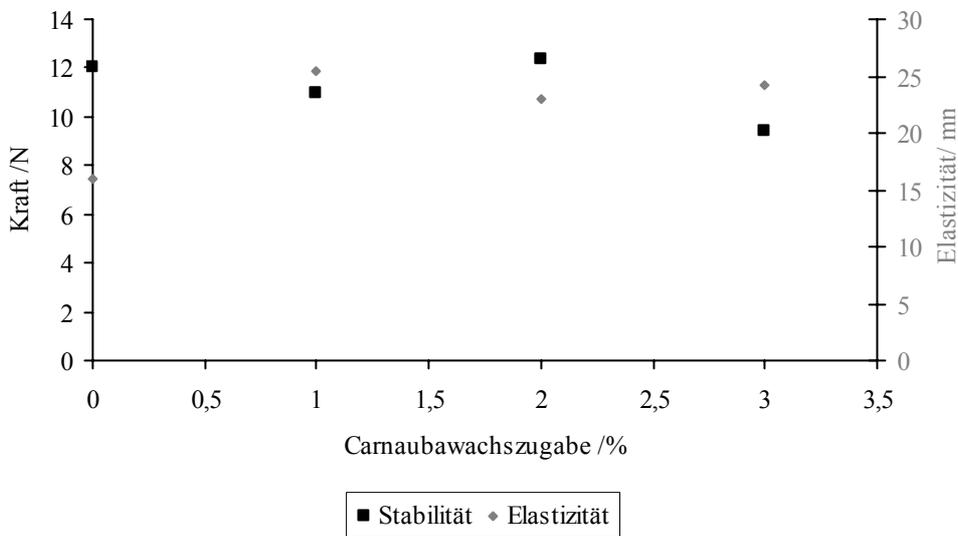


Bild 5.18: Mechanische Stabilität bei Variation der Wachskonzentration (extrudierte Folie)

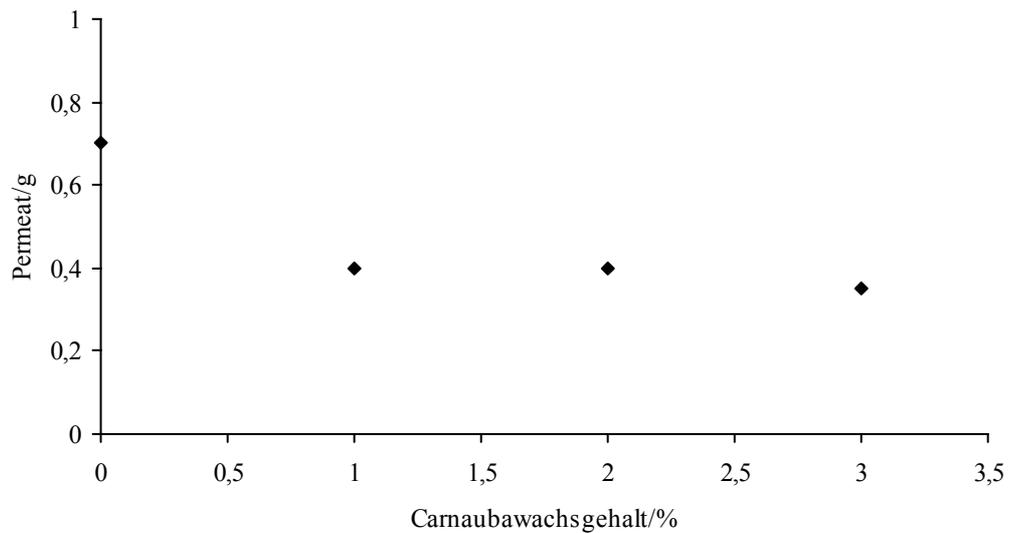


Bild 5.19: Permeation bei variierenden Carnaubawachskonzentrationen (extrudierte Folie)

5.2.4 Faserzugabe

Bei der Extrusion können sich faserförmige Stoffe in Flussrichtung ausrichten und so eine Längsstabilisierung bewirken. Bei der Herstellung von essbaren Folien muss dabei berücksichtigt werden, dass diese Zusätze ebenfalls verzehrsfähig sind. Das Bild 5.20 zeigt den Einfluss von verschiedenen Fasersorten auf die mechanischen Eigenschaften resultierender essbarer Folien. Die Menge der zugesetzten Fasern ist identisch.

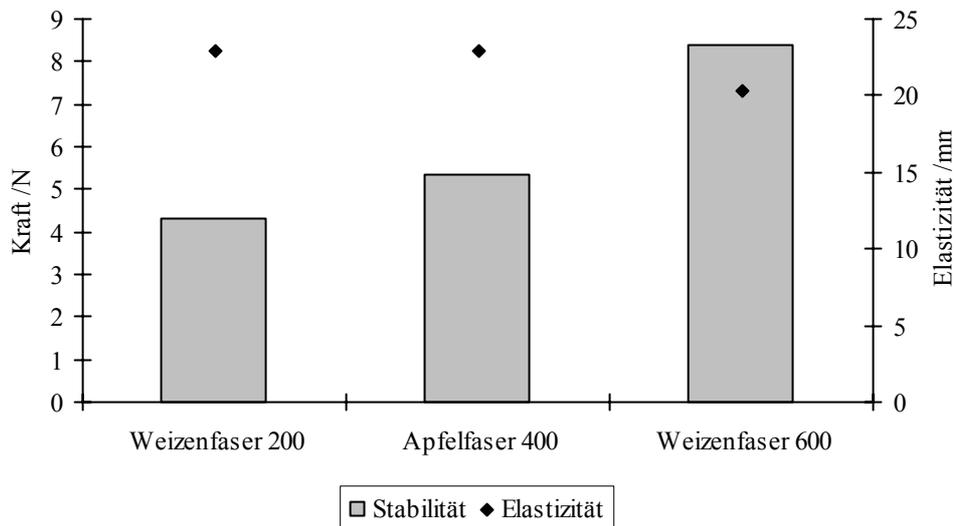


Bild 5.20: Mechanische Eigenschaften bei verschiedenen Faserarten (extrudierte Folie)

Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften mit unterschiedlicher Konzentration an Weizenfaser 600, die aufgrund ihrer stabilisierenden Wirkung für weiteren Versuche ausgewählt wird, sind im Bild 5.20 dargestellt.

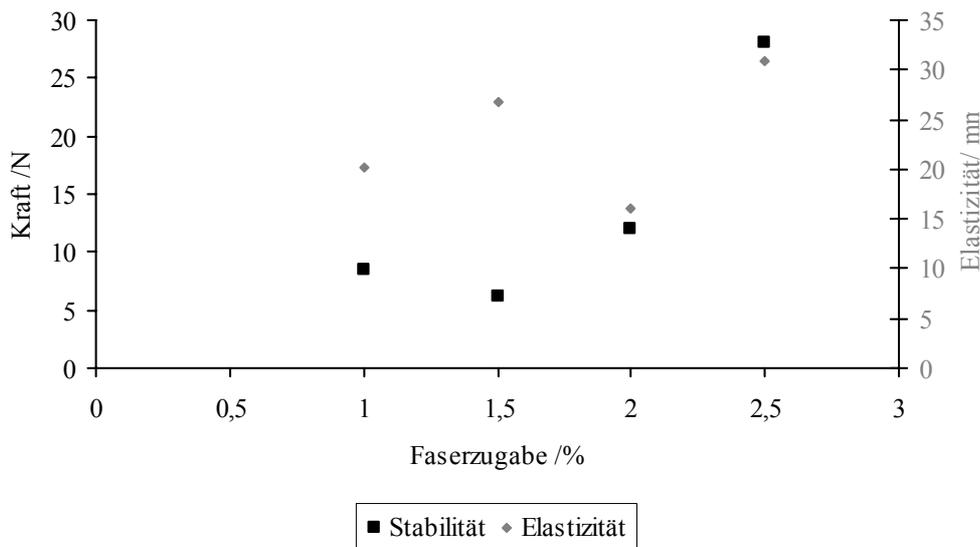


Bild 5.21: Mechanische Eigenschaften bei Faserkonzentrationsvariation (WF600)(extrudierte Folie)

Zur Verifizierung der Annahme dass sich die Fasern bei der Extrusion in Flussrichtung ausrichten, wird eine mikroskopische Betrachtung der Essbaren Folien durchgeführt. Das Bild 5.22 zeigt eine Folie mit einer 2%igen Zugabe von WF600.



Bild 5.22: 400fache Vergrößerung einer extrudierte Folie mit 2% WF600 (Extrusionsrichtung von oben nach unten)

5.3 Vernetzung

Über diese Prozessparameter hinaus können essbare Folien mittels chemischer und physikalischer Vernetzung je nach Verfahren unterschiedlich stark in der Polymerstruktur respektive in den funktionellen Eigenschaften verändert werden. Es ist daher notwendig, diese bezüglich ihrer Eignung essbare Folien mechanisch zu stabilisieren und unter Berücksichtigung ausgewählter funktioneller Eigenschaften zu bewerten.

5.3.1 Chemische Vernetzung

Eine chemische Vernetzung kann durch Ionen, Säuren, Aldehyde und Glucono-delta-lacton erfolgen:

5.3.1.1 Ionen

Generell gibt es viele verschiedene Möglichkeiten, Ionen zur Vernetzung einzusetzen. Dabei muss jedoch das verwendete Stoffsystem beachtet werden. Im vorliegenden Fall wird Casein als Hauptkomponente und Carrageenan als Minorkomponente verwendet. Potentiell vernetzend wirkende Ionen für dieses System sind damit Calcium- und Kaliumionen. Deren Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften, insbesondere der mechanischen Stabilität werden im Folgenden betrachtet.

5.3.1.1.1 Ca-Ionen

Die mechanische Stabilität bei unterschiedlicher Calciumzugabe ist in Bild 5.23 wiedergegeben. Das Permeations- und Löslichkeitsverhalten wird nicht durch Calciumzugaben beeinflusst.

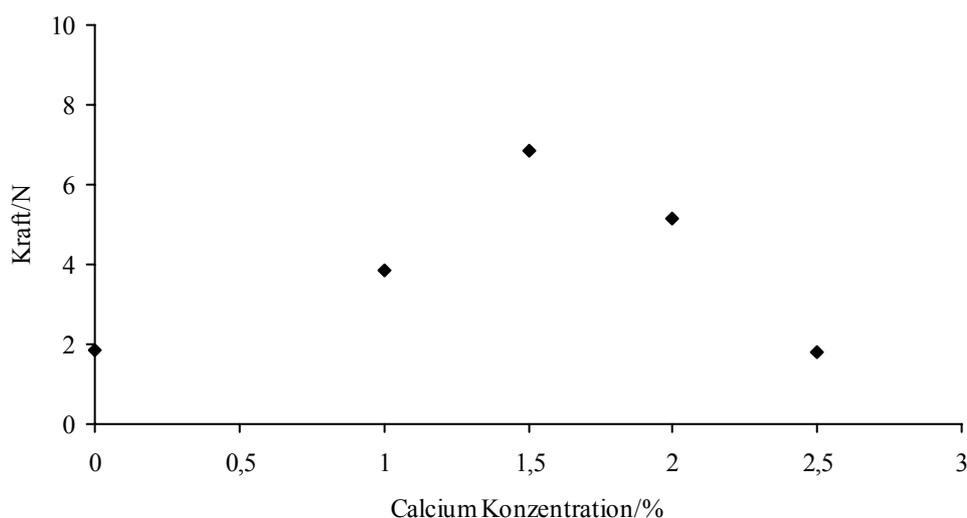


Bild 5.23: Mechanische Stabilität bei variierenden Ca-Zugaben (extrudierte Folie)

5.3.1.1.2 K-Ionen

Signifikante Veränderungen bei Kaliumionenzugabe auf die funktionellen Eigenschaften sind in Bild 5.24 und Bild 5.25 dargestellt.

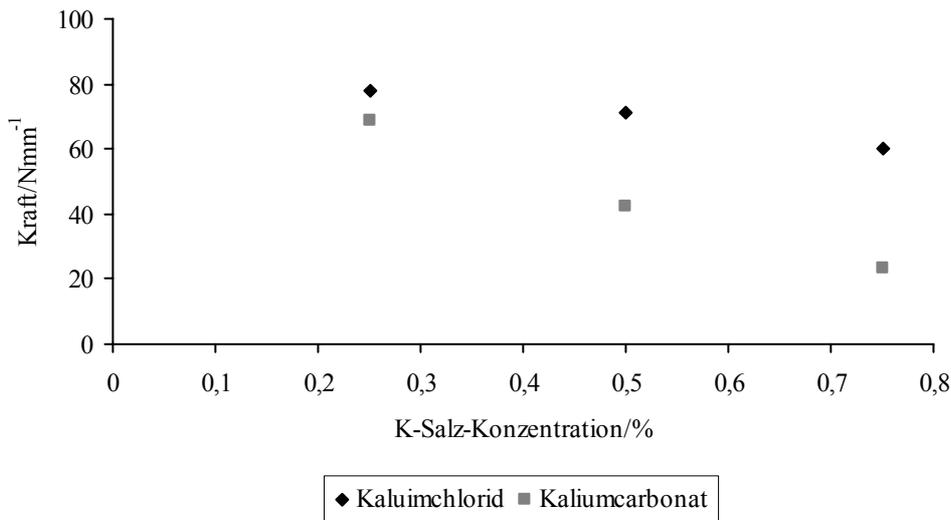


Bild 5.24: Mechanische Stabilität bei variierenden K-Ionen Zugaben am Beispiel zweier K-Salze (extrudierte Folie)

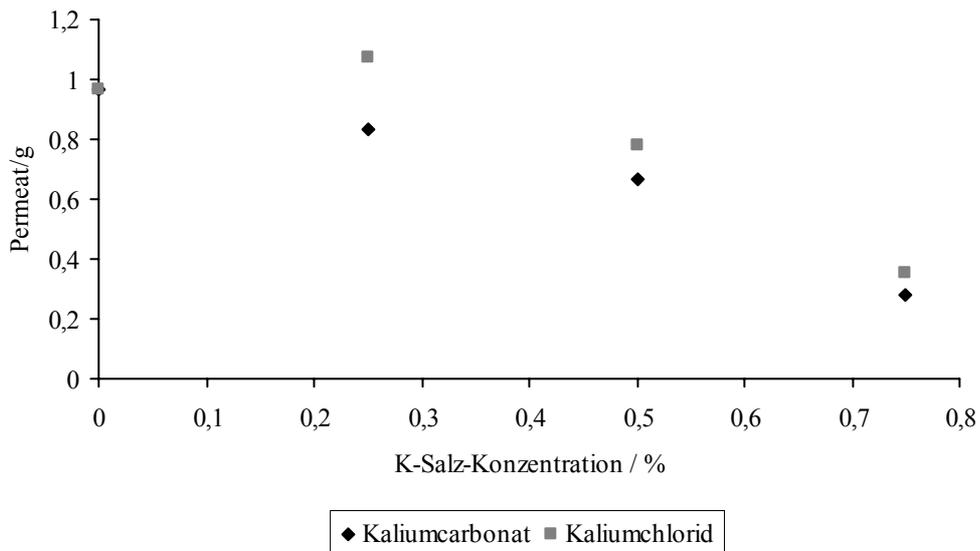


Bild 5.25: Permeation bei Variation der K-Ionenkonzentration (extrudierte Folie)

5.3.1.2 Säuren

Neben Ionen können Säuren eine vernetzende Wirkung auf essbare Folien haben. Diese werden dem Folienansatz jedoch nicht zugegeben, sondern erfordern einen Nachbehandlungsschritt. Nach Austritt der essbaren Folie an der Düse wird die Folie durch ein Säurebad geleitet. Dazu stehen verschiedene Säuren mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Verfügung. Das Bild 5.26 zeigt anhand der mechanischen Stabilität das vernetzende Potential zweier verschiedener Säuren im Vergleich zur Nullprobe.

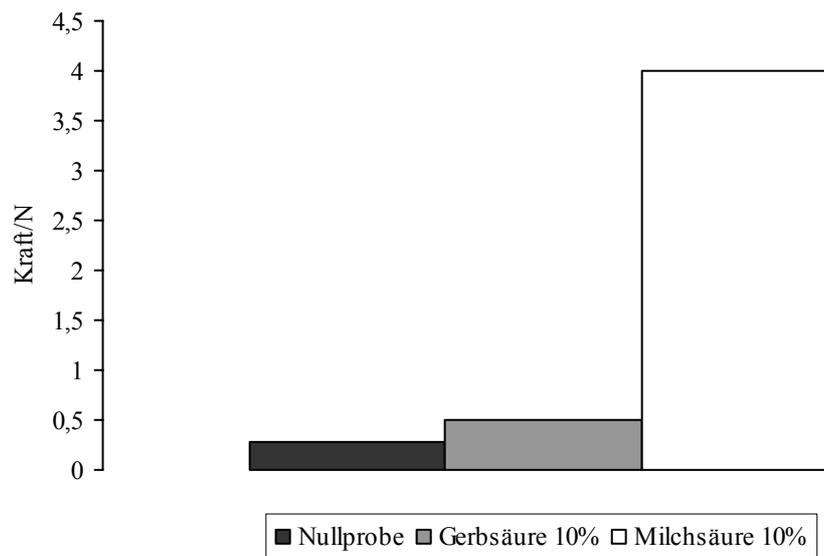


Bild 5.26: Mechanische Stabilität bei unterschiedlichen Säurebadbehandlungen

Der Grad der Vernetzung ist von der Säurekonzentration im Vernetzungsbad abhängig. Dieser Zusammenhang ist in Bild 5.27 am Beispiel von Milchsäure dargestellt.

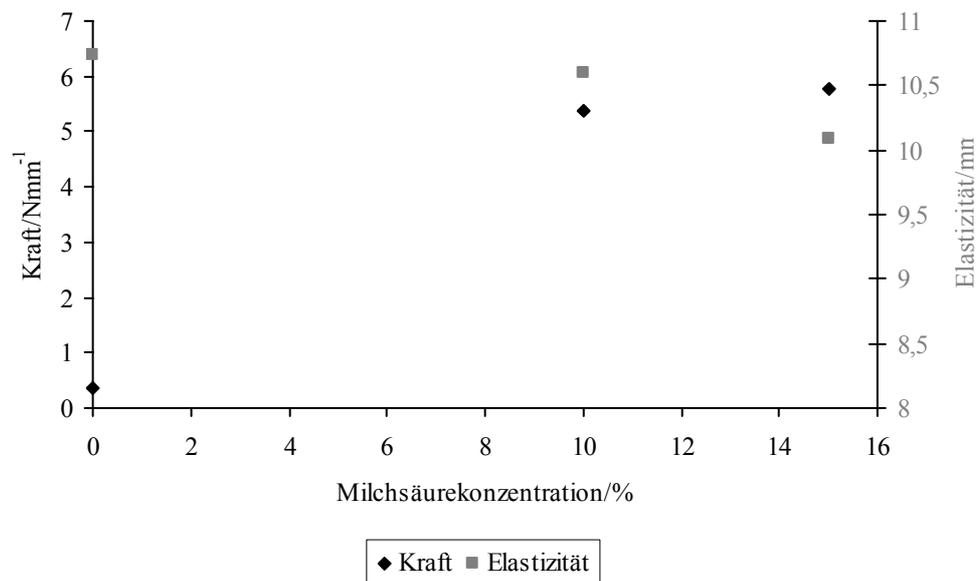


Bild 5.27: Mechanische Stabilität bei Variation der Säurekonzentration im Bad (extrudierte Folie)

Bei höheren Säurekonzentrationen werden die mittels Säurebad behandelten Folien stabiler, jedoch verringert sich ihre Elastizität so dass sie insgesamt brüchiger/spröder werden. Aus diesem Grund bedarf es der Untersuchung von verschiedenenartigen Säurebehandlungen. Das folgende Bild 5.28 zeigt die mechanischen Eigenschaften essbarer Folien die mittels Säurebad und Sprühauftrag der Säure vernetzt wurden.

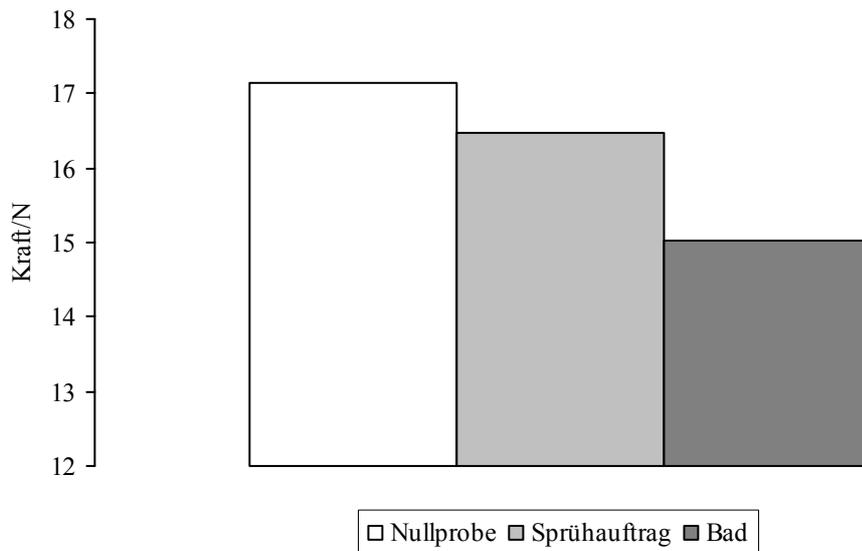


Bild 5.28: Mechanische Stabilität von extrudierten Folien bei verschiedenen Behandlungen mit 20%iger Milchsäurelösung

Neben den mechanischen Eigenschaften hat eine Säurevernetzung auch einen Einfluss auf das Lösungsverhalten essbarer Folien. Dies ist im Bild 5.29 für die Säurebadbehandlung und die Alternative mittels Sprühauftrag wiedergegeben.

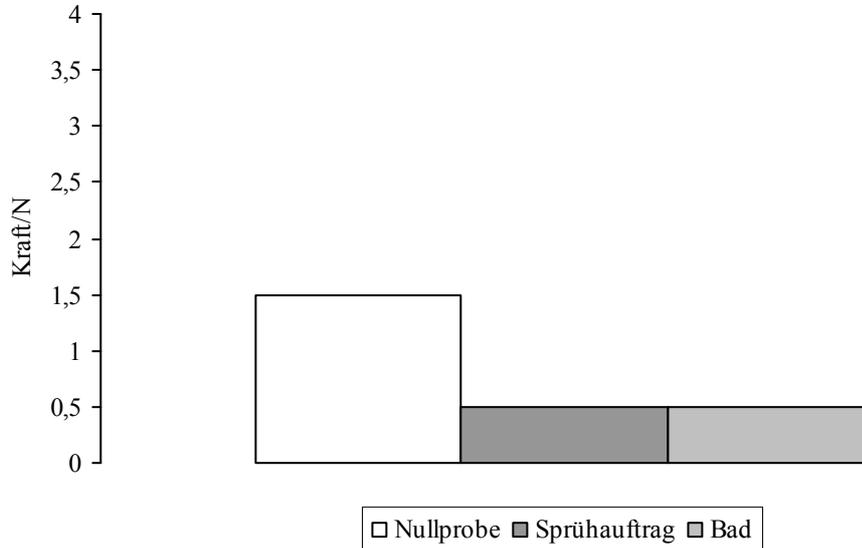


Bild 5.29: Löslichkeit von extrudierten Folien bei verschiedenen Behandlungen mit 5%iger Milchsäurelösung

5.3.1.3 Aldehyde

Aldehyde haben aufgrund der radikalbildenden Wirkungsweise eine vernetzende Wirkung auf Proteine. Bei dieser Reaktion entstehen kovalente Bindungen, die sehr stabil sind. Dies möchte man sich bei der Herstellung essbarer Folien zu Nutze machen. Als vernetzend wirkende Aldehyde sind Glutardaldehyd und Dialdehydstärke bekannt. Glutardaldehyd

jedoch ist aufgrund seiner Toxizität nicht für essbare Folien zugelassen. Das vernetzend wirkende Potential von Aldehyden am Beispiel *aquaplastisch* extrudierter Folien wird im Folgenden für DAS betrachtet (Bild 5.30 Bild 5.31).

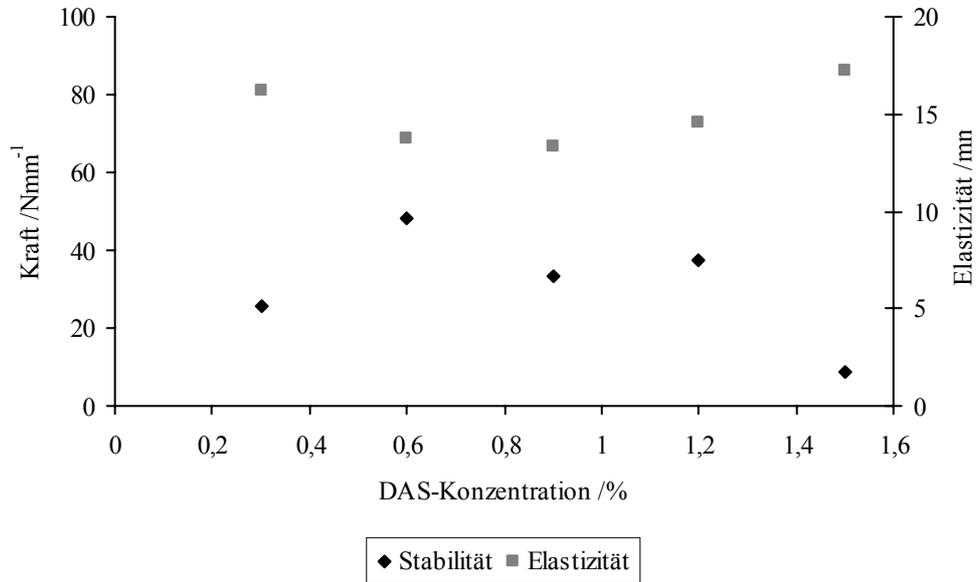


Bild 5.30: Mechanische Stabilität bei variierenden DAS-Zugaben (extrudierte Folie)

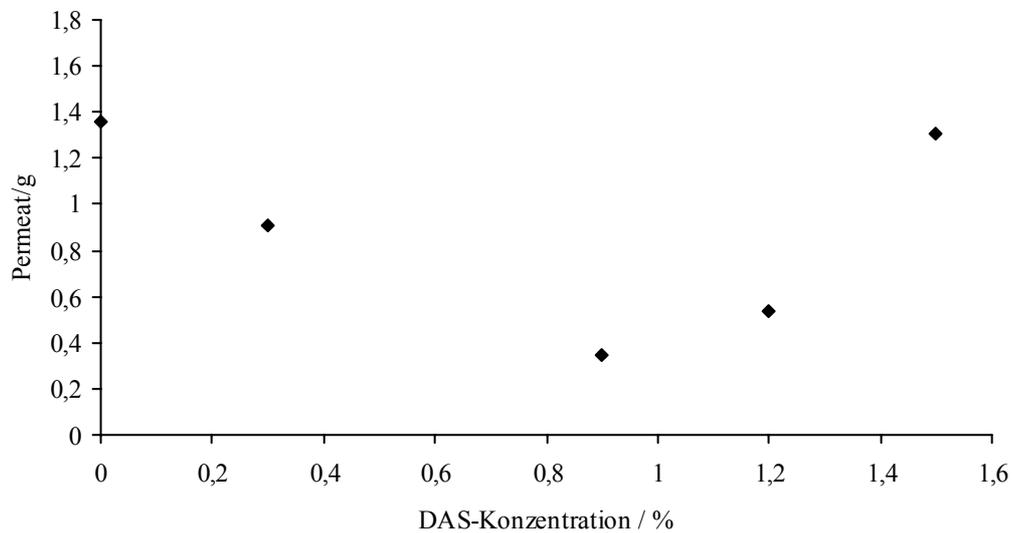


Bild 5.31: Permeation bei Variation der DAS-Zugabe (extrudierte Folie)

5.3.1.4 Andere Vernetzungsmittel

GdL ist ein vernetzend wirkendes Agenz, das in keine der vorgenannten Gruppen passt. Auswirkungen einer GdL-Zugabe auf die mechanische Stabilität essbarer Folien stellt Bild 5.32 dar.

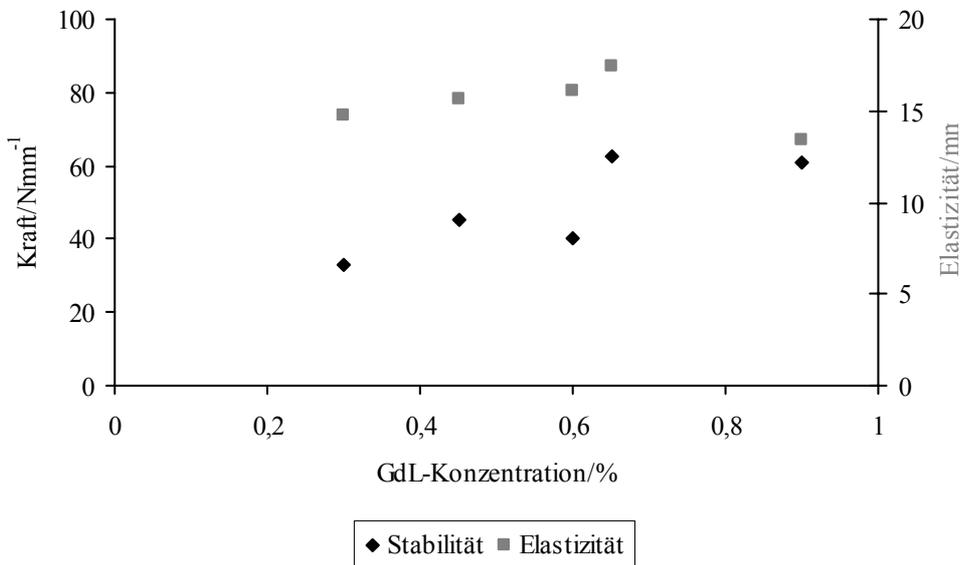


Bild 5.32: Mechanische Stabilität bei variierenden GdL-Zugaben (extrudierte Folie)

5.3.2 Physikalische Vernetzung

Neben der chemischen Behandlung kann eine essbare Folie auch durch physikalische Vernetzungsmethoden in ihrer Stabilität verändert werden. Zu den physikalischen Methoden zählen die Bestrahlung und die Ultraschallbehandlung. Eine γ -Bestrahlung ist aus lebensmittelrechtlicher Sicht in Deutschland nicht gestattet.

5.3.2.1 Ultraschallbehandlung

Die vernetzende Wirkung durch Ultraschall ist auf eine Zerkleinerung von Proteinketten zurückzuführen, die dann vermehrt intermolekulare Verbindungen eingehen können. Das vernetzende Potential ist von der Ultraschallleistung abhängig. Dieser Zusammenhang ist für aquaplastische essbare Folien in Bild 5.33 dargestellt.

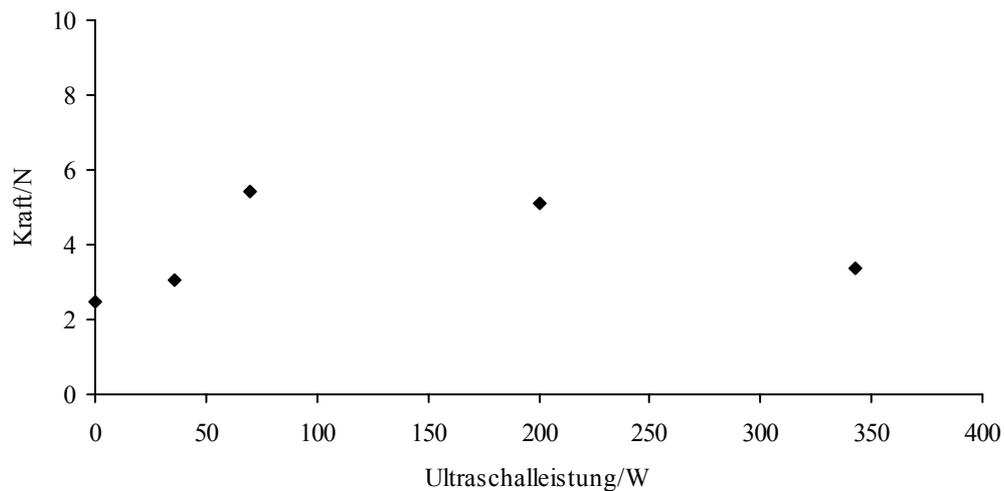


Bild 5.33: Mechanische Stabilität in Abhängigkeit der Ultraschalleistung

5.3.3 Optimierung der Vernetzungsmethoden mit Design Expert

Im Anschluss an die Betrachtung einzelner Vernetzungsmethoden und deren Auswirkungen auf die mechanische Stabilität ist es von Interesse, inwieweit die Vernetzungsmethoden miteinander kombiniert werden können, um möglichst stabile Folien zu erhalten. Aufgrund von Schwankungen bei der Extrusion und damit resultierender Folien unterschiedlicher Dicke kann mit der statistischen Versuchsplanung keine Modellgleichung ausgegeben werden. Die Tendenzen sind jedoch klar zu erkennen. Anhand eines faktoriellen Versuchsplanes konnten Calciumionen, DAS, GdL und eine Säurebadbehandlung als signifikante Parameter für die mechanische Stabilität ermittelt werden. Das folgende Bild 5.34 zeigt, welches Vernetzungspotential diese bei Zugabe der zuvor als optimal ermittelten Konzentration aufweisen.

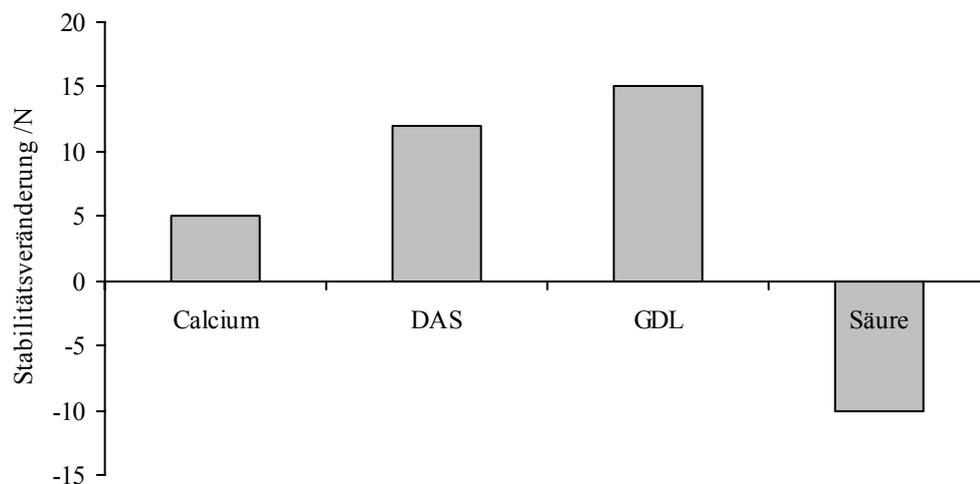


Bild 5.34: Vernetzungspotential der verschiedenen Vernetzungsmittel

Das folgende Bild 5.35 zeigt die Veränderung der mechanischen Stabilität bei sukzessiver Zugabe relevanter Vernetzungsmittel.

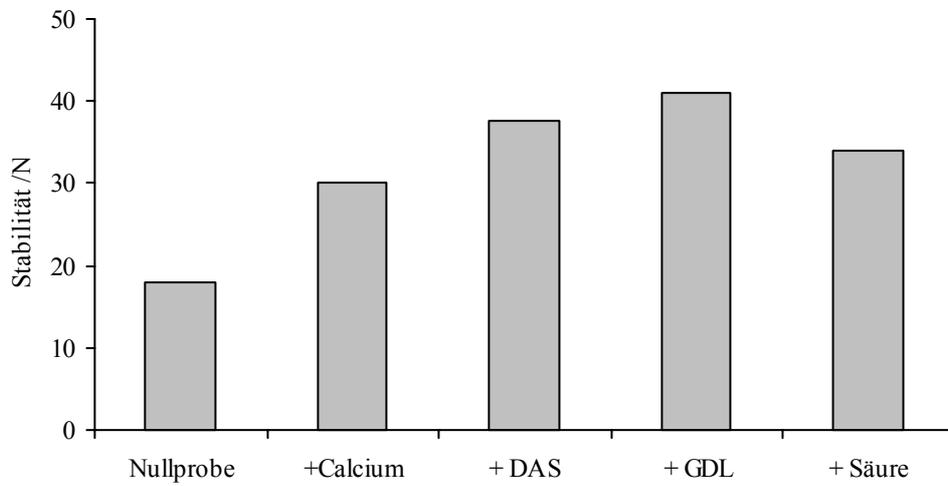


Bild 5.35: Mechanische Stabilität bei sukzessiver Zugabe der verschiedenen Vernetzungsmittel (von links nach rechts)

6 Diskussion

Im Folgenden wird die Möglichkeit erörtert, ein bestehendes Extrusionsverfahren unter Berücksichtigung des Glasübergangsphänomens so zu modifizieren, dass auch bei niedrigeren Temperaturen essbare Folien mit plastischen Eigenschaften auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden können. Die Entwicklung dieses modifizierten Verfahrens, sowie die dafür notwendige Materialauswahl, erfolgt in Kapitel 6.1. Eine für das neue Verfahren notwendige Beurteilung der Prozessparameter ist in Kapitel 6.2 gegeben, das Potential vernetzend wirkender Agenzien wird abschließend in Kapitel 6.3 bewertet.

6.1 Modifizierung eines Extrusionsverfahrens und Materialauswahl dafür

Bei der thermoplastischen Extrusion werden die Materialien durch Erwärmung in einen plastischen Zustand überführt und so verformt [119;125]. Die Temperatur muss dabei so hoch sein, dass die Glasübergangstemperatur (T_g) überschritten wird, und der Stoff vom amorphen in den gummiartigen, plastischen Zustand übergeht [125].

Es ist bekannt, dass die Glasübergangstemperatur stark vom Wassergehalt des Produktes abhängt. Mit zunehmendem Wassergehalt sinkt diese [63;129;130]. Wasser zählt laut Literatur zu den Plastifizierungsmitteln [61], wird jedoch lediglich bei der Herstellung von gegossenen Folien als Lösungsmittel, jedoch nicht in der Funktion als Plastifizierungsmittel eingesetzt [65;91;104;110]. Die Verwendung von Wasser als Plastifizierungsmittel bei der expansionsfreien Extrusion bietet damit einen neuen Ansatz in der Extrusionstechnologie.

Es stellt sich nun die Frage, wie weit die Extrusionstemperatur durch Wasser als Plastifizierungsmittel gesenkt werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen dass Wasser sich von den herkömmlich angewandten Plastifizierungsmittel dadurch unterscheidet, dass sein Siedepunkt mit 100°C wesentlich niedriger ist. Liegt die Extrusionstemperatur über dem Siedepunkt des Wassers, so verdampft dieses während des Prozesses, woraufhin es am Düsenaustritt aufgrund des plötzlichen Druckabfalls zu einer für essbare Folien unerwünschten Expansion des Produktes kommt [119]. Für eine erfolgreiche, durch Wasser plastifizierte Extrusion muss die Extrusionstemperatur somit unter 100°C liegen. Die Materialien werden dabei nicht durch Erhitzung, wie bei der thermoplastischen Extrusion, sondern durch Wasser plastifiziert, deswegen soll im Folgenden dieses Verfahren als aquaplastische Extrusion bezeichnet werden.

Diese aquaplastische Extrusion stellt aufgrund der gravierenden Modifikation bezüglich Wassergehalt und der Extrusionstemperatur verglichen mit herkömmlichen Extrusionsmethoden ein neues Verfahren im Bereich der nicht expansiven Extrusionstechnik dar. Es ist daher anzunehmen, dass für dieses Verfahren andere Materialien geeignet sind und dass die Materialkenntnisse aus der Heißextrusion nicht auf dieses Verfahren übertragen

werden können. Ausgehend davon wurde ein umfassendes Materialscreening mit Fokus auf Hydrokolloiden unterschiedlicher Eigenschaften (siehe Tabelle 4.1) durchgeführt. In die Untersuchungen einbezogen wurden diverse Proteine und aus der Klasse der Polysaccharide die Alginat, Pektine, Cellulosen, Chitosan, Gummi sowie Stärken verschiedener Ressourcen. Das Materialscreening umfasst die Bestimmung des Wasserbindevermögens (WBV), die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Erstellung der Viskogramme.

Bei der aquaplastischen Extrusion ist Wasser das primäre Plastifizierungsmittel. Analog zur Plastifizierungsmittelbindekapazität bei der Heißextrusion wurde die maximale Wasseraufnahme (WBV) der einzelnen Materialien bestimmt, um einen Überschuss oder Mangel bei der späteren Extrusion vermeiden zu können. Bei einem Wassermangel ist unter 100°C keine ausreichende Plastifizierung, aufgrund zu hoher Glasübergangstemperaturen, zu erwarten [63]. Ein Wasserüberschuss hingegen wirkt sich negativ auf die Filmbildung aus, da das Wasser dazu vollständig in der Polymermatrix eingebunden sein muss, um eine intakte Folie auszubilden [110].

Die Differenzthermoanalyse, im für den Extrusionsprozess relevanten Temperaturbereich bis 100°C, wurde durchgeführt, um thermisch bedingte Phasenumwandlungen der Materialien in diesem Temperaturbereich bestimmen zu können. Phasenumwandlungen, wie sie beim Lösen, bei der Polymerisation, der Denaturierung von Proteinen etc. auftreten, sind endothermer Natur und können mit der DTA erfasst werden. Für den Extrusionsprozess sind sie insofern von Bedeutung, als dass durch Phasenumwandlung die Folienbildung ermöglicht wird. Bei der DTA wurden zwei Proben eines jeden Hydrokolloids untersucht, die Pulverform und das Hydrokolloid versetzt mit dem aus der WBV-Bestimmung erhaltenen Wassergehalt, um die durch den Wasserzusatz resultierenden Unterschiede mit aufzuzeigen. Die Ergebnisse in Tabelle 5.3 zeigen, dass sämtliche der ausgewählten, mit Wasser versetzten Materialien im festgelegten Temperaturbereich einen für die Extrusion notwendigen Stoffübergang aufweisen. Die Phasenumwandlungen der mit Wasser versetzten Proben treten aufgrund des Glasübergangsphänomens erwartungsgemäß bei niedrigeren Temperaturen auf, als die der entsprechenden Pulver [63].

Die DTA liefert Informationen über die zur Folienbildung notwendigen Phasenumwandlungen der Hydrokolloide und über die Materialtemperatur, bei der diese ablaufen. Mit dieser Methode erhält man jedoch keine Aussage über die Art des Übergangs; sämtliche Phasenumwandlungen der untersuchten Materialien sind endothermer Natur. Das können z.B. sowohl viskositätsvermindernde Lösungsprozesse, als auch viskositätssteigernde Polymerisierungsreaktionen sein, deren Auswirkungen bei der Extrusion grundverschieden wären und deswegen eine genauere Betrachtung erfordern. Um auf die Art des Stoffübergangs schließen zu können, wurden von den Hydrokolloiden Viskogramme erstellt Bild 5.2. Anhand des Viskositätsverlaufs im Temperaturprofil können temperatur- und scherbedingte Veränderungen detektiert werden und Vorhersagen über das Material im Extrusionsprozess gemacht werden. Die Ergebnisse zeigen dass Alginat, Pektine, Cellulose (außer mikrokristalliner Cellulose) und Gelatine unter Temperatureinfluss einen Viskositätsabfall aufweisen, diese Materialien gehen bei Temperierung in Lösung bzw. schmelzen im Fall der

Gelatine [22;163]. Bei Abkühlung ist die Ausbildung eines Gels zu verzeichnen, wobei dieser Prozess langsam erfolgt. Die Ergebnisse zeigen weiterhin dass Chitosan, Carrageenan, mikrokristalline Cellulose, Stärke und alle Proteine außer Gelatine einen Viskositätsanstieg bei Erwärmung aufweisen. Im Fall von Chitosan und mikrokristalliner Cellulose ist dies auf die gelbildende Eigenschaft bei Erwärmung zurückzuführen [163]. Carrageenane wiesen dieses Verhalten aufgrund ihrer verdickend wirkenden Eigenschaften auf [163]. Der Viskositätsanstieg bei Temperierung der Stärkelösung tritt aufgrund der Wasseraufnahme bei der Verkleisterung auf [34]. Die Verkleisterungsfähigkeit von Stärke unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Rohstoffquelle. Der erwartungsgemäße Viskositätsanstieg bei den Proteinen (außer Gelatine) ist auf die thermisch bedingte Denaturierung zurückzuführen [22].

Der Vergleich der durch die DTA und die Viskogramme ermittelten Stoffübergangstemperaturen zeigt die Übereinstimmung zwischen diesen beiden Methoden (siehe Tabelle 5.3). Der Grund weshalb die durch die DTA ermittelte Temperatur einmal den Beginn, ein anderes Mal den Bereich der maximalen Steigung am Viskogramm wiedergibt, ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Materialien nicht um Reinkomponenten, sondern um Stoffgemische handelt, so dass die Umwandlungen der einzelnen Fraktionen sich überlagern. Die Phasenumwandlung erfolgt somit nicht zu einer bestimmten Temperatur, sondern in einem Temperaturbereich [13]. Die bei der DTA detektierten Phasenumwandlungen können somit mit dem Viskogramm belegt werden.

Die Überprüfung der Annahme, dass aufgrund der Resultate der DTA und der Viskogramme auf das Verhalten der Materialien im Extrusionsprozess geschlossen werden kann, erfolgt exemplarisch an 5 Materialien (Weizenstärke, Lupinenprotein, Casein technical, Gelatine vom Schwein und Gelatine in Lebensmittelqualität) anhand einer Extrusion in einem Einschneckenextruder. Die Ergebnisse bestätigen die bisherigen Resultate der DTA und der Viskogramme und die Vermutung, dass für eine derartige Extrusion nur diejenigen Materialien in Frage kommen, die bei Erwärmung einen Viskositätsanstieg zeigen und sich bei Abkühlung irreversibel verfestigen. Lange Abkühlzeiten zur Ausbildung von Gelen, wie es z.B. bei Gelatine erforderlich wäre, sind mit diesem Verfahren nicht praktikabel. Damit reduziert sich die Anzahl der potentiellen Materialien für die aquaplastische Extrusion auf die in Tabelle 6.1 aufgeführten Materialien.

Tabelle 6.1: Materialauswahl nach DTA/Viskograph und erster Extrusion

Material	Stoffklasse
mikrokristalline Cellulose (Sigmacell)	Cellulose
Chitosan high molecular weight	Chitosan
Chitosan medium molecular weight	Chitosan
Chitosan low molecular weight	Chitosan
Gum Guar	Pflanzengummi
Carrageenan kappa	Algenextrakt
Maisstärke	Stärke

Tabelle 6.1: (Fortsetzung)

Material	Stoffklasse
Kartoffelstärke	Stärke
Reisstärke	Stärke
Sojaprotein	globuläres Protein
Casein technical	Protein
Vitatprot Lupinenprotein LP 60	globuläres Protein
Laktalbumin	globuläres Protein
Ovalbumin	globuläres Protein
Gluten	Weizenprotein

Bei der ersten Extrusion im Einschneckenextruder konnten nur mit Casein stabile, freistehende Folien ausgebildet werden. Dies ist bei der Betrachtung des Viskogrammes verständlich. Casein hebt sich von den anderen untersuchten Materialien dadurch ab, dass es schon bei niedrigen Temperaturen einen starken Viskositätsanstieg aufweist. Wie das Viskogramm (siehe Bild 5.2) zeigt, beginnt der Viskositätsanstieg bei 47°C und steigt dann bis 70°C exponentiell an. Zudem besitzt Casein weitere günstige Eigenschaften zur Filmbildung durch Extrusion: Es ist hitzestabil, so dass ein Erreichen der Zersetzungstemperatur vor Beginn der Plastifizierung auszuschließen ist [127]. Durch den hohen Gehalt (12%) und die gleichmäßige Verteilung der Aminosäure Prolin im Caseinmolekül wird die Ausbildung einer globulären Proteinstruktur verhindert, so dass die räumliche Struktur der Caseine aufgrund der offenen Aminosäurekette variabel ist [158]. Diese für native Proteine seltene Struktur, erweist sich bei der Extrusion als besonders günstig, da sich die offenen Aminosäureketten an der Düse in Extrusionsrichtung ausrichten können und so eine stabilere Folienstruktur ausbilden können als z.B. globuläre Proteine [22]. Globuläre Proteine können erst durch Hitzeeinwirkung und daraus resultierende Denaturierung entfaltet werden [154]. Bedingt durch die offene Struktur des Caseins liegen die reaktiven Gruppen frei vor und können zur Erzeugung stabiler Folien notwendige komplexe intermolekulare Wasserstoffbrücken, elektrostatische und hydrophobe Bindungen ausbilden [158]. Durch den hohen Anteil an Phosphor, der als Phosphoserylrest mit bivalenten Ionen, wie dem Calcium, stabile intra- und intermolekulare Bindungen eingeht, kann durch Zugabe von bivalenten Ionen die Anzahl und Stärke der Bindungen und damit die Stabilität der Folien gesteuert werden [17;91;118]. Bei der Herstellung von essbaren Folien ist es häufig notwendig, permeationsregulierende hydrophobe Zusätze zuzugeben, um die Wasserdampfpermeation je nach Anwendung auf ein bestimmtes Maß zu senken. Da die meisten Hydrokolloide jedoch eine hydrophile Struktur besitzen werden dazu Emulgatoren benötigt. Casein besitzt Fraktionen die einen amphiphilen Charakter aufweisen, wodurch auf die Verwendung von Emulgatoren bei derartigen Folien verzichtet werden kann [112]. Mit diesen Eigenschaften ist Casein zur Herstellung von aquaplastisch extrudierten Folien in besonderem Maße geeignet.

Die Analyse dieser reinen Caseinfolien zeigt jedoch, dass diese eine nur geringe mechanische Stabilität, geringe Elastizität sowie eine ineffiziente Feuchtigkeitsbarriere aufweisen. In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, inwieweit sich andere, unter Temperatur- und Schereinfluss verfestigende Materialien, in Kombination mit Casein auf die funktionellen Eigenschaften der resultierenden Folien auswirken. Durch Verwendung von Materialgemischen können die Potentiale aller Substanzen genutzt, und die Nachteile der einzelnen Substanzen minimiert werden. Des Weiteren können durch Wechselwirkungen der Materialien synergistische Effekte genutzt werden [163]. Anhand von Zweikomponentenfolien mit aufsteigender Konzentration des jeweilig zugesetzten Materials zum Casein sollen die Potentiale dieser beurteilt werden. Die Versuchsergebnisse in Bild 5.5 - Bild 5.10 zeigen, dass durch Verwendung von Materialgemischen bei der Folienherstellung bestimmte funktionelle Eigenschaften essbarer Folien in Abhängigkeit der Art der zugesetzten Materialien unterschiedlich stark variieren.

Zweikomponentenfolien mit Stärke, Laktalbumin und Gum Guar weisen, verglichen mit den reinen Caseinfolien, schlechtere mechanische Eigenschaften, gemessen als mechanische Stabilität und Elastizität und eine verstärkte Löslichkeit in Wasser auf. Bei Verwendung von Sojaprotein, einen globulären Protein erfolgte bis 100°C aufgrund mangelnder Auffaltung des Proteins keine zufrieden stellende Folienbildung. Diese Materialien sind damit für die Herstellung von stabilen aquaplastisch extrudierten Caseinfolien ungeeignet.

Dahingegen kann eine Steigerung der mechanischen Eigenschaften bei Konstanz anderer funktioneller Eigenschaften in aufsteigender Reihenfolge bei Folien mit Zusätzen von Chitosan, Carrageenan und Ovalbumin verzeichnet werden (Bild 5.3 - Bild 5.5). Das Potential zur Steigerung der mechanischen Festigkeit korreliert erwartungsgemäß mit der Stärke der vorherrschenden Bindungskräfte [91;118]. Chitosan bildet in Mehrkomponentengemischen Wasserstoffbrückenbindungen aus und stärkt dadurch die Gelstruktur der Casein-Chitosanfolie [28]. Vergleichsweise stärkere elektrostatische Kräfte wirken bei der synergistischen Wechselwirkung zwischen Casein und Carrageenan und führen dadurch zu mechanisch stabileren Folien [163]. Durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den freien Thiolgruppen des Ovalbumins und den freiliegenden reaktiven Gruppen des Caseins ist die sehr hohe mechanische Festigkeit dieser Folien begründet [73]. Mit diesem Wissen können allein durch die geeignete Materialauswahl je nach Anwendungsgebiet, Folien mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften, hergestellt werden.

Die Gluteninfraktion des Glutens hat die Eigenart wie ein Schmiermittel auf die Proteinstruktur bei Glutenfolien zu wirken. Mit höheren Gluteningehalt werden Glutenfolien elastischer [22;91;160]. Dies resultiert wahrscheinlich aus der Einlagerung der Gluteninen zwischen den Polymerketten. In dieser Eigenschaft begründet sich auch die Steigerung der Elastizität bei Zugabe von Gluten zu Caseinfolien Bild 5.6. Vermutlich durch Einlagerung des Glutens zwischen den Caseinmolekülen können diese leichter gegeneinander verschoben werden, die Folie wird elastischer. Somit kann die Folienelastizität über den Glutegehalt gesteuert werden.

Der umgekehrt proportionale Zusammenhang von Zugabe mikrokristalliner Cellulose und der Wasserdampfpermeation (siehe Bild 5.8) ist darauf zurückzuführen, dass sich Cellulose, als wasserunlöslicher, kaum quellbarer Stoff mit kristalliner Struktur fortschreitend in die Mikroporen der Folien einlagert und die Wasserdampfpermeation dadurch senkt [22;91]. Cellulose kann somit als ein Mittel zur Regulierung der Wasserdampfpermeation verwendet werden.

Vermutlich auf Protein-Protein-Wechselwirkungen ist die erhöhte Wasserbeständigkeit von Caseinfolien bei Lupinenproteinzugabe zurückzuführen Bild 5.7. Bei globulären Proteinen, wie dem Lupinenprotein kommt es induziert durch die Wärmeeinwirkung bei der Extrusion zu einer Auffaltung, und damit zur Freisetzung der in der nativen Form nach innen gerichteten Sulfhydrylgruppen. Diese bilden mit den freien reaktiven Gruppen des Caseins intermolekulare Disulfidbindungen aus. Die Tatsache, dass keine Zunahme der mechanischen Stabilität bei Lupinenprotein nachweisbar ist, wie es bei Ausbildung von Disulfidbindungen üblich ist, ist auf eine geringe Anzahl dieser zurückzuführen. Die ausgebildeten Disulfidbindungen scheinen von der Anzahl her auszureichen, um eine höhere Wasserbeständigkeit zu erzielen, ohne einen nennbaren Stabilitätsgewinn, für die eine größere Anzahl an generierten Disulfidbindungen notwendig wäre, zu bewirken. Diese werden wie die Ergebnisse der DTA und der Viskogramme zeigen (siehe Tabelle 5.3) erst bei höheren Temperaturen (92°C) als der Extrusionstemperatur (maximal 84°C) verstärkt ausgebildet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch Wasser als Plastifizierungsmittel die Glasübergangstemperatur unter 100°C abgesenkt und somit expansionsfrei aquaplastisch extrudiert werden kann. Ein Materialscreening für dieses neue Extrusionsverfahren ergibt, dass unter Temperatureinfluss irreversibel verfestigende Materialien und besonders Casein, welches als Basismaterial ausgewählt wurde, für dieses Verfahren geeignet sind. Aquaplastisch extrudierte Caseinfolien können durch Zugabe von Chitosan, Carrageenan und Ovalbumin in den mechanischen Eigenschaften gestärkt werden. Dabei wird der Grad der Stabilisierung durch die Wechselwirkungen der Materialien und folglich durch die Art der resultierenden Bindungskräfte bestimmt. Die Elastizität kann durch Gluten-, die Permeation durch Cellulose- und die Löslichkeit durch Lupinenproteinzugabe gesteuert werden.

Tabelle 6.2: Funktionen Folienbildender Materialien, eine Zusammenstellung

Material	Funktion
Casein	Basismaterial
Chitosan	Stabilität +
Carrageenan	Stabilität ++
Ovalbumin	Stabilität +++
Gluten	Elastizität +
mikrokristalline Cellulose	Permeation -

6.2 Einflüsse von Extrusionsparametern auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien

Die Ergebnisse in Kapitel 6.1 zeigen, dass die funktionellen Eigenschaften essbarer, aquaplastisch extrudierter Folien durch die Zugabe verschiedener Materialien gezielt gesteuert werden können. Neben den verwendeten Materialien haben die Extrusionsparameter einen großen Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften. Zu diesen zählen der pH-Wert, zusätzliche Plastifizierungsmittel, hydrophobe Zusätze und Faserzugaben. Zu den Parametern zählen weiterhin die Extrusionstemperatur sowie der –druck, die bei diesem Verfahren zur Herstellung intakter essbarer Folien aufgrund der geringen Variationsmöglichkeit optimiert wurden und eine experimentelle Größe darstellen.

pH-Wert

Der pH-Wert spielt bei Herstellung proteinbasierender Folien nicht nur bei der Ausbildung solcher eine große Rolle, er beeinflusst auch in Abhängigkeit des Grades der Hydratation sämtliche funktionellen Eigenschaften. Durch Hydratation neigen Proteine zum Quellen und mit fortschreitender Hydratation zum Auflösen. Dieses Phänomen wurde hier bei der Herstellung essbarer Folien durch aquaplastische Extrusion ausgenutzt. Aufgrund eines partiellen Lösens des Proteins, verbunden mit Scherkräften während des Prozesses, erfolgt ein kontinuierliches Zusammenfließen der Caseinpartikel zu einer homogenen Masse, die sich bei Düsenaustritt aufgrund von Abkühlung zu einer Folie verfestigt. Des Weiteren kommt es mit zunehmendem Grad der Hydrierung zu einer vermehrten Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Das ist der Fall je weiter der pH-Wert vom isoelektrischen Punkt der Proteine (Casein 4,6) entfernt liegt [51]. Die Ergebnisse in Bild 5.10 geben dieses Verhalten wieder, mit steigendem pH-Wert (relevanter Bereich: pH 5,4-6,9) steigt die Löslichkeit der Folien in Wasser aufgrund der gesteigerten Anzahl an hydrophilen Bindungen an.

Die Untersuchungen von bei verschiedenen pH-Werten hergestellten essbaren, aquaplastisch extrudierten Proteinfohlen, zeigen, dass lediglich in einem engen pH-Wertbereich (5,9-6,9) im Gegensatz zu gegossenen Folien (3-8) [26;68] intakte Folien mit diesem Verfahren gebildet werden können. Des Weiteren ist in diesem engen pH-Intervall ein Optimum der mechanischen Eigenschaften zu erkennen, nach dem die mechanischen Eigenschaften abfallen (Bild 5.9 und Tabelle 5.7). Als Grund dafür wird vermutet, dass mit zunehmendem pH-Wert Thiol/Disulfid-Wechselwirkungen oder Thiol/Thiol-Oxidationsreaktionen auftreten, die dann bei Erhitzung des Systems zur Ausbildung von Disulfidbindungen führen [6]. Unterhalb von diesem pH-Wertoptimum werden Folien mit schlechteren mechanischen Eigenschaften ausgebildet, da es hier vermutlich zu elektrostatischen Abstoßungen zwischen den einzelnen Proteinmolekülen kommt und daraus eine partielle Inhibition der Thiol-Disulfid Wechselwirkungen und der Thiol-Oxidation resultiert [110;137].

Der Unterschied im pH-Optimum bei verschiedenen Materialgemischen ist auf Materialwechselwirkungen und unterschiedliche isoelektrische Punkte dieser Gemische zurückzuführen [22].

Neben dem direkten Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften spielt der pH-Wert bei der Herstellung von Folien nach der Emulsionstechnik (hier nur bei Zugabe von Öl angewandt) eine entscheidende Rolle. Ist der pH-Wert nahe des isoelektrischen Punktes von Proteinen, geht dessen Nettoladung gegen Null. So sind Emulsionsfolien aus Casein und Monoglyceriden am isoelektrischen Punkt gemischt, wasserunlöslich [104]. Weicht der pH-Wert vom isoelektrischen Punkt ab, so hat das Protein eine Ladung und es resultieren elektrostatische Abstoßungs- oder Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Komponenten. Demnach ist die Phasenseparation am isoelektrischen Punkt am geringsten, die Viskosität ist am größten und die molekulare Mobilität der Lipide damit reduziert [136].

Plastifizierungsmittel

Bei der aquaplastischen Extrusion wird primär Wasser als Plastifizierungsmittel eingesetzt. In diesem Abschnitt wird der Einfluss, den eine partielle Substitution von Wasser gegen Sorbitollösung und Glycerol auf die funktionellen Eigenschaften, insbesondere auf die Elastizität [54;91;110] essbarer Folien haben, behandelt. Sekundär soll deren positive Auswirkung auf die Folienqualität genutzt werden, da sie die durch Wasserentzug resultierenden Konsistenzveränderungen durch ihren hygroskopischen Charakter unterbinden [94].

Glycerol ist aufgrund seiner Eigenschaften ein für Proteinfohlen besonders geeignetes Plastifizierungsmittel, und sein Einsatz ist bei herkömmlich hergestellten Folien deswegen bereits obligatorisch [29;85;104;160]. Laut Literatur ist bei der Glycerolzugabe aufgrund der Einlagerung in die Polymerstruktur und der dadurch induzierten Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Minderung der mechanischen Stabilität zugunsten der gesteigerten Elastizität zu rechnen [22;61;113;159]. Die Ergebnisse der Glycerolzugabe zu aquaplastisch extrudierten Folien zeigen einen zunächst widersprüchlichen Verlauf: Mit zunehmender Glycerolkonzentration steigt die mechanische Stabilität der Folien bis zu einem Optimum an, bei weiterer Glycerolzugabe resultieren Folien von geringerer mechanischer Stabilität. Die Elastizität verläuft wie erwartet gegensätzlich zur mechanischen Stabilität. Laut CHEN et al. ist der Stabilitätsgewinn bei Glycerolzugabe darin begründet, dass es parallel zur Einlagerung des Glycerols in die Polymerstruktur und der damit resultierenden Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Aminosäureresten des Caseins und den Hydroxylgruppen vom Glycerol kommt. Dabei bilden sich neue Wasserstoffbrückenbindungen aus, und die Folienstabilität steigt [61;159]. Der Abfall der mechanischen Eigenschaften bei über das Optimum hinausgehenden Glycerolmengen ist vermutlich auf die Schwächung der Proteinstruktur aufgrund von Glycerol-Glycerol-Wechselwirkungen zurückzuführen [31;32;65;86;160]. Die Entfernung zwischen den Aminosäureresten des Caseins und den Hydroxylgruppen vom Glycerol werden dabei zunehmend größer und die Wasserstoffbrückenbindungen deshalb schwächer [100]. Demnach kann Glycerol den Folien einen mechanisch stabilisierenden Charakter bei gleichzeitig höherer Elastizität geben. Die Zugabe ist der späteren Verwendung entsprechend anzupassen.

Eine Glycerolzugabe hat aber auch Auswirkungen auf andere funktionelle Eigenschaften essbarer Folien [85;106;151]. So steigt mit dem Glycerolgehalt die Löslichkeit in Wasser proportional an (siehe Bild 5.13). Dies liegt in dem hydrophilen Charakter des Glycerols begründet, wodurch die ebenfalls hydrophile Folienstruktur weiter gelöst und gedehnt wird [104].

Die Ergebnisse der Sorbitolzugabe im zugelassenen Rahmen von maximal 2% zeigen keine signifikanten Veränderungen der funktionellen Eigenschaften (Bild 5.11). Sorbitol kann aufgrund der großen Ausdehnung des Sorbitolmoleküls nicht so leicht wie das wesentlich kleinere Glycerolmolekül zwischen den Polymerketten eingelagert werden [86]. Um gleiche mechanische Eigenschaften von essbaren Folien zu erreichen müsste eine größere Menge an Sorbitol als Glycerol zugesetzt werden, was unter Einhaltung der lebensmittelrechtlichen Vorgaben jedoch nicht möglich ist [6]. Aufgrund dieser Ergebnisse wird Glycerol als das geeignete zusätzliche Plastifizierungsmittel für aquaplastisch extrudierte Folien ausgewählt.

Hydrophobe Zusätze

Lipide sind bei der Herstellung von essbaren Folien aufgrund der hydrophoben Eigenschaften im Gegensatz zu den sonst stark hydrophilen Hydrokolloiden von Interesse. Lipidfilme zeichnen sich insbesondere durch ihre hohe Wasserdampfbarriere aus. Mangels kohäsiver Kräfte können Lipide jedoch keine freistehenden essbaren Folien ausbilden. Aus diesem Grund werden sie vorrangig als Additiv bei der Folienherstellung verwendet, um primär die Wasserlöslichkeit der Hydrokolloidfolien zu senken.

Die Ergebnisse in Bild 5.14 zeigen, dass sich die Löslichkeit der Emulsionsfolien in Wasser mit der Art des zugesetzten Öls unterscheidet. Folien mit Distelölzugabe weisen die geringste Löslichkeit auf, gefolgt von solchen mit Sonnenblumenölzugabe. Eine Olivenölzugabe verringert die Löslichkeit der Folie nur geringfügig. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt im Anteil der ungesättigten Fettsäuren der verschiedenen Öle begründet. Die Ergebnisse zeigen, dass ein proportionaler Zusammenhang zwischen Löslichkeit der Folie und dem prozentualen Anteil an ungesättigten Fettsäuren der Öle (Distelöl 91%, Sonnenblumenöl 87% und Olivenöl 83%) besteht (siehe Bild 6.1).

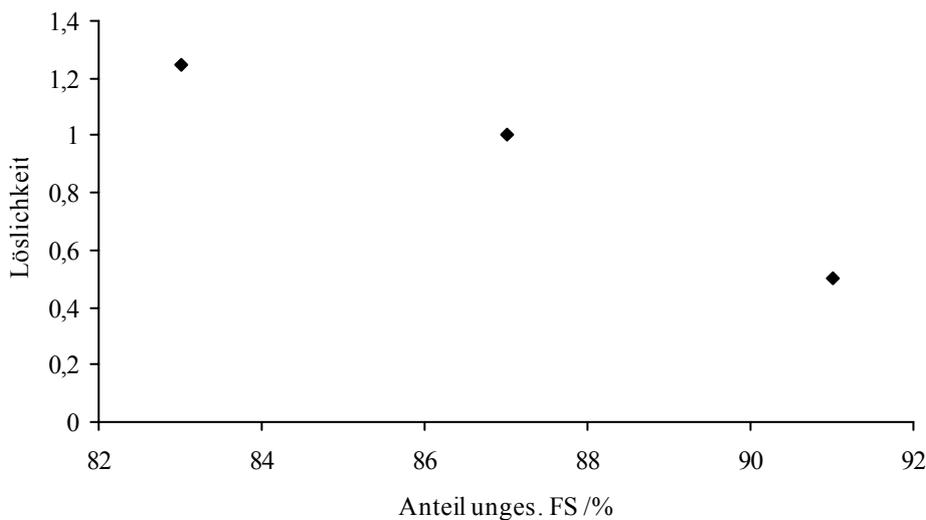


Bild 6.1: Zusammenhang zwischen Löslichkeit der Folie und dem prozentualen Anteil an ungesättigten Fettsäuren

Enthält ein Lipid viele ungesättigte Fettsäuren, dann haben diese Verbindungen eine vergleichbar höhere Reaktivität als gesättigte Fettsäuren. Aufgrund dessen besitzen sie nach KAMPER eine höhere molekulare Mobilität, was zu einer größeren Ausdehnung dieser Fette an der Wasser-Fett-Grenzfläche und damit zu effektiveren Barrieren gegenüber Wasser führt [39;53;82].

Des Weiteren haben Lipidzugaben einen Einfluss auf die Permeation und die mechanischen Eigenschaften [40;125]. Diese sollen hier exemplarisch an Distelöl betrachtet werden. Wie anhand der Wasserdampfpermeationsverläufe (Bild 5.16) ersichtlich ist, steigt die Permeation der ölfreien Folie im Zeitverlauf von 30 Minuten linear an. Mit 10%iger Distelölzugabe stagniert die Permeation bereits nach 15 Minuten auf niedrigem Niveau. Diese Folie besitzt damit eine effektivere Wasserdampfbarriere. Die Senkung der Löslichkeit und der Permeation sind, für die sonst hydrophilen Folien, positiv zu bewerten, jedoch verschlechtern sich, proportional mit der Ölzugabe, die mechanischen Eigenschaften der Folien. Dies ist auf den von GONTARD beschriebenen, antiplastifizierenden Effekt der Lipide zurückzuführen. Das Öl lagert sich zwischen den Polymerketten ein und senkt dadurch die Kohäsionskräfte, die Polymerketten können aneinander vorbei gleiten und die Folie wird instabiler [61].

Neben Ölen können auch Wachse zur Einstellung der Wasserdampfpermeation eingesetzt werden. Wachse liegen im Gegensatz zu Ölen bei Raumtemperatur in fester Form vor. Für Lebensmittel häufig verwendete Wachse sind Bienenwachs, Candelillawachs und Carnaubawachs. Bienenwachs wurde aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes und damit zu befürchtenden antiplastifizierenden Effekts auf die Folien aus der Versuchsreihe ausgeschlossen. Die den Folien zugegebenen Wachse unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung sowie in den physikalischen Eigenschaften. Aufgrund dessen wirken sie sich auch auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien verschieden aus. Bild 5.17 zeigt dass die Löslichkeit bei Zugabe von Carnaubawachs in Abhängigkeit der zugegebenen

Konzentration sinkt. Candellillawachs zeigt keinen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten und Schellack wirkt sich erst bei höheren Konzentrationen löslichkeitssenkend aus. Untersuchungen von DONHOWE zufolge weist Carnaubawachs auch die größte Wasserdampfbarriere auf, gefolgt von Candelilla- und Bienenwachs [44;131]. Aufgrund dessen wird Carnaubawachs für weitere Versuche ausgewählt.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen von Folien mit unterschiedlichem Gehalt an Carnaubawachs (Bild 5.19) zeigen, dass eine im Vergleich zu den Ölzugaben kleine Menge Wachs genügt, um die Wasserdampfbarriere der Folien zu erhöhen. Eine weitere Zugabe hat keinen zusätzlichen Barriereeffekt. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Wachs fein vermahlen dem Folienansatz zugegeben, und im Verlauf der Extrusion homogen verteilt wurde, so dass auch eventuelle Mikroporen in der Folie mit Wachs besetzt sind. Eine weitere Zugabe führt lediglich zu einer Verdickung dieser Wachsschicht, wodurch kein zusätzlicher Barriereeffekt entsteht. Damit haben Wachse bei geringer Zugabe vergleichbar positive Einflüsse auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien, wie die zuvor betrachteten Öle. Wie Bild 5.18 zeigt, besteht zudem kein signifikanter Zusammenhang zwischen der zugegebenen Wachsmenge und der mechanischen Stabilität resultierender Folien. Damit kann ein antiplastifizierender Effekt ausgeschlossen werden. Weiterhin ist die Wachszugabe von Vorteil, weil die extrudierten Folien aufgrund der dünnen Wachsschicht an der Folienoberfläche einen angenehmen haptischen Eindruck vermitteln.

Fasern

Organische Faserstoffe werden in der Lebensmitteltechnologie überwiegend in der Funktion wasserbindender Agenzien eingesetzt. Sie besitzen faserige Strukturen von definierter Länge. Es stellt sich die Frage, ob diese Strukturen bei Zugabe zur folienbildenden Mischung einen stabilisierenden Effekt haben. Es ist anzunehmen, dass diese sich bei Düsenaustritt in Extrusionsrichtung ausrichten und so zu einer Längsstabilisierung der resultierenden Folien beitragen. Die Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Fasern unterschiedlicher Länge bestätigen, dass ein positiver Zusammenhang zwischen der Faserlänge und der mechanischen Stabilität besteht. Bild 5.21 zeigt, dass erwartungsgemäß mit zunehmendem Anteil an Fasern die mechanischen Eigenschaften gefestigt werden. Die Betrachtung einer mit 2% Weizenfaser (600µm) versetzten Folie unter dem Mikroskop (Bild 6.2) bestätigt die Vermutung der bevorzugten Ausrichtung in Extrusionsrichtung (von oben nach unten).

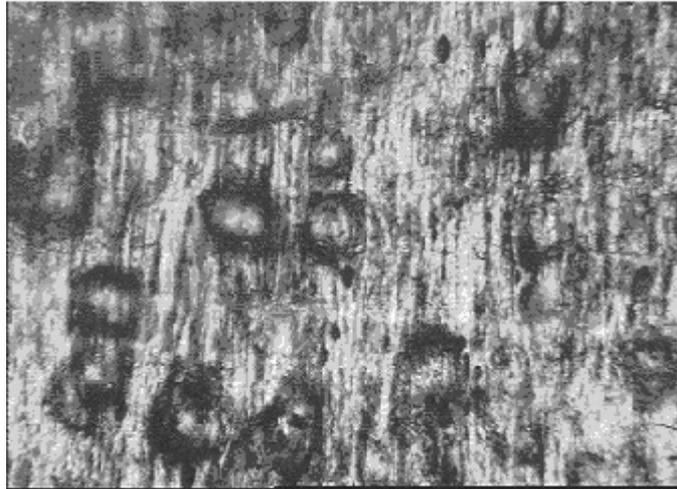


Bild 6.2: 400fache Vergrößerung einer Folie mit 2% Weizenfaserzugabe

Aus den in diesem Kapitel 6.2 dargestellten Zusammenhängen geht hervor, welchen Einfluss die Extrusionsparameter auf die funktionellen Eigenschaften aquaplastisch extrudierter Folien haben. So können z.B. durch Einstellung des optimalen pH-Wertes unter Verwendung einer bestimmten Menge Glycerol als zusätzliches Plastifizierungsmittel und dem Einschuss von Weizenfasern der Länge 600 μ m Folien mit sehr guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden. Sollen diese bei Konstanz dieser Eigenschaften zusätzlich eine geringere Wasserdampfpermeation und Wasserlöslichkeit aufweisen, so kann dies durch Carnaubawachszugabe erfolgen. Mit diesem Wissen können somit die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien durch systematischen Einsatz der Extrusionsparameter je nach Bedarf (siehe Tabelle 6.3) und späterer Anwendung gezielt gesteuert werden.

Tabelle 6.3: Funktionen der Extrusionsparameter, eine Zusammenstellung

Parameter	Funktion
pH-Wert	mechanische Stabilität + Elastizität + Wasserbeständigkeit -
Plastifizierungsmittel Glycerol	mechanische Stabilität + Wasserbeständigkeit -
Ölzugabe	Wasserdampfpermeation - mechanische Stabilität -
Wachszugabe	Wasserdampfpermeation - mechanische Stabilität +/-
Faserzugabe	mechanische Stabilität +

6.3 Bewertung vernetzender Agenzien auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien

Wie die Betrachtung der verschiedenen Faktoren in Kapitel 6.2 zeigt, haben diese einen bedeutenden Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien aus aquaplastischer Extrusion. Diese Faktoren zeigen zum Teil einen positiven Einfluss auf die mechanische Stabilität der resultierenden Folien, jedoch wie das Beispiel der Glycerolzugabe und des pH-Wertes zeigt, sind diese Folien bei Zusatz von hydrophoben Komponenten nur bedingt beständig gegen Wasser. Über die Prozessparameter hinaus können essbare Folien chemisch und physikalisch vernetzt und damit in der mechanischen Stabilität und der Wasserbeständigkeit gestärkt werden. Dabei werden in Abhängigkeit von dem Vernetzungsverfahren bzw. dem vernetzend wirkenden Agens unterschiedlich viele und verschieden starke Bindungen zwischen den Polymerketten generiert. Man geht davon aus, dass die mechanische Stabilität mit der Anzahl und der Stärke der zwischen den Polymerketten herrschenden Bindungen korreliert [159]. Mit fortschreitender Vernetzung wird sekundär eine Steigerung der Wasserbeständigkeit resultierender Folien angestrebt. In diesem Kapitel soll das Potential der einzelnen Vernetzungsmethoden bewertet, sowie deren Wechselwirkungen untereinander dargestellt werden. Zu den vernetzend wirkenden Agenzien zählen: mono- und divalente Ionen (Ca, K), Aldehyde, Glucono- δ -lacton, Säuren und Ultraschall.

Chemische Vernetzung mittels mono- und divalenten Ionen

Die Vernetzung durch Zugabe mono- und divalenter Ionen zum Folienansatz stellt eines der einfachsten Vernetzungsverfahren dar. Je nach Proteintyp können verschiedene Ionen zur Vernetzung eingesetzt werden. Ionen zu proteinbasierenden Folien zugegeben, induzieren elektrostatische Verbindungen. Da Casein mit Calciumionen und Carrageenan darüber hinaus auch mit Kaliumionen interagiert, soll deren Potential näher betrachtet werden [15].

Die Ergebnisse der Ca-Zugabe zu aquaplastisch extrudierten Folien in Bild 5.23 zeigen, dass die mechanische Stabilität aquaplastisch extrudierter Folien mit dem Anteil an zugesetzten Calciumionen bis zu einer optimalen Konzentration ansteigt. Das ist darauf zurückzuführen, dass ionisches Calcium in Caseinfolien starke molekulare Vernetzungen ausbildet. Die Calciumionen binden dabei stark an die polaren Carboxylgruppen des Proteins und bilden so ein dichteres dreidimensionales Netzwerk aus, wodurch die Mobilität der Proteinsegmente reduziert wird [15]. Eine Zugabe von Calcium über das Optimum hinaus führt zu mechanisch instabileren Folien. Dieses Verhalten ist auf eine Beeinträchtigung des Assoziations-/Dissoziations-Gleichgewichts von Calciumionen und dem Protein zurückzuführen, das sich negativ auf die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien auswirkt [22]. Es ist demnach wichtig, diese maximale Calciumkonzentration nicht zu überschreiten, um Folien mit hohen mechanischen Eigenschaften zu erzielen.

Carrageenan wirkt, wie in Kapitel 6.1 beschrieben, mit Casein synergistisch [18;158;163]. Neben Calciumionen verstärken Kaliumionen die Gelbildung von κ - und ι -Carrageenan. Erwartungsgemäß sollte deswegen neben Calcium auch eine Kaliumzugabe zu einer Casein-

Carrageenan-Folie eine vernetzende Wirkung zeigen. Bei Betrachtung der mechanischen Stabilität von Folien mit Kaliumzugabe ist ein gegensätzlicher Verlauf zu erkennen (siehe Bild 5.25). Mit steigender Kaliumionenkonzentration ist bei beiden untersuchten K-Salzen eine Schwächung der mechanischen Eigenschaften festzustellen. Dieses Verhalten ist auf die Wechselwirkungen zwischen den caseineigenen Calcium- und den zugesetzten Kaliumionen zurückzuführen, die in Konkurrenz um die Bindungsstellen treten, die Vernetzung somit verzögern. Dass eine Vernetzung erfolgt, bestätigt sich bei Betrachtung des Permeationsverlaufes. Mit Zugabe von Kaliumionen ist ein stetiger Rückgang der Permeation zu verzeichnen, was ein Indiz für eine fortschreitende Vernetzung darstellt [6;15]. Diese ist jedoch aufgrund der Konkurrenz und des geringen Carrageenananteils zu gering, um einem Stabilitätsgewinn zu bewirken. Für caseinbasierende Folien ist somit die ionische Vernetzung mittels Calciumionen vorzuziehen.

Chemische Vernetzung mittels Aldehyden

Laut anderer Untersuchungen begünstigen Aldehyde die Bildung inter- und intramolekularer Vernetzungen in Proteinen in Form von kovalenten Bindungen [2;76;142;150]. Die vernetzende Eigenschaft beruht auf der hohen Reaktivität ihrer Carbonylgruppe. Bei Dialdehyden ist die Vernetzung umso stärker, da die Moleküle, wenn sie an beiden Carbonylgruppen mit den Biopolymeren reagieren, als Brücke zwischen ihnen fungieren. Dieser Effekt soll bei der Vernetzung aquaplastisch extrudierter Folien genutzt werden. Tatsächlich zeigt sich eine Zunahme der mechanischen Eigenschaften bei Zugabe von Dialdehydstärke (DAS) bis zu einem Maximum (siehe Bild 5.30). Der starke Anstieg der mechanischen Stabilität ist auf die durch DAS ausgebildeten kovalenten Bindungen zurückzuführen. Bei weiterer Zugabe ist ein Rückgang der mechanischen Stabilität zu verzeichnen. Dieser ist in dem Vernetzungsmechanismus des DAS begründet. DAS führt zu Vernetzungen untereinander und mit den Seitenketten der Polymere [55]. Vermutlich tritt beim Überschreiten der optimalen DAS-Konzentration eine verstärkte Vernetzung der DAS-Moleküle untereinander in den Vordergrund, so dass die Bindungen zwischen DAS und dem Polymer inhibiert werden; vergleichbar mit dem Mechanismus bei der Glycerolzugabe siehe Kapitel 6.2. Die Betrachtung der Permeationseigenschaften dieser Folien Bild 5.31 bestätigt diese Vermutung, ihr Verlauf ist gegensätzlich zu den mechanischen Eigenschaften, welches auf eine tatsächliche Inhibierung der DAS-Polymer Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Chemische Vernetzung mittels Glucono- δ -Lacton (GdL)

GdL ist ein neues, bisher recht selten angewandtes Vernetzungsmittel, welches sich nicht in die bisher genannten Klassen einordnen lässt. Die vernetzende Wirkung von GdL beruht laut PARK auf den vielen Hydroxylgruppen des GdLs welche Wasserstoffbrücken mit den polaren Gruppen der Polymere eingehen können [133]. Wasserstoffbrücken sind schwächere Bindungskräfte als die z.B. vom DAS generierten kovalenten Bindungen [121]. Die Ergebnisse in Bild 5.32 zeigen jedoch, dass bei Zugabe von GdL ein starker Anstieg der mechanischen Eigenschaften bereits bei geringen Zugaben zu verzeichnen ist, der nach 0,6% Zugabe auf hohem Niveau stagniert. Der stagnierende Verlauf erklärt sich darin dass sämtliche polaren Gruppen des Polymers eine Bindung mit den Hydroxylgruppen des GdLs

eingegangen sind. Eine weitere Zugabe kann zu keinen weiteren Bindungen führen. Verglichen mit DAS, welches vergleichsweise stärkere kovalente Bindungen generiert [118], führt GdL zu schwächeren Bindungen aber aufgrund der großen Anzahl zu vergleichbaren mechanischen Eigenschaften. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Anzahl der erzeugten Bindungen von größerer Bedeutung für die mechanische Stabilität essbarer Folien ist, als die Stärke der Bindungen.

Chemische Vernetzung mittels Säurebehandlung

Die chemische Vernetzung mittels Milchsäure unterscheidet sich von den zuvor genannten Methoden darin, dass sie nicht dem Folienansatz zugegeben wird, sondern bei Düsenaustritt in Form einer Nachbehandlung an der fertigen Folie zur Anwendung kommt. Wird (Milch)-Säure auf essbaren Caseinfolien aufgebracht, so kommt es zu der unter Punkt 2.7.1.2.1 beschriebenen Säurefällung des Caseins. Als Resultat einer solchen Säurefällung wird eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften angestrebt [35]. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob derart behandelte Folien, wie säuregefälltes Casein, wasserunlöslich sind. Wie Bild 5.26 zeigt, ist das vernetzende Potential von der Art der verwendeten Säure abhängig. Gerbsäure bewirkt, verglichen mit Milchsäure eine nur geringe Zunahme der mechanischen Stabilität. Dies ist auf den phenolischen Charakter der Gerbsäure zurückzuführen, der eine Komplexbildung mit dem Protein bewirkt [22]. Dieser Mechanismus scheint den Fällungsprozess der durch Säureeinwirkung erfolgt zu behindern. Milchsäure führt zu vergleichbar mechanisch stabileren und wasserbeständigeren Folien. Weiterhin kann festgestellt werden, dass ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Milchsäurekonzentration und der mechanischen Stabilität besteht.

Bei höheren Säurekonzentrationen (ab 20%) erscheinen die mittels Säurebad behandelten Folien zunächst stabiler, allerdings verringert sich parallel ihre Elastizität, so dass sie insgesamt spröder und mechanisch instabiler werden. Aufgrund der in die Folie diffundierenden Milchsäure kommt es über den gesamten Querschnitt der Folie zur Säurefällung. Die entstehenden Aggregate haben verglichen mit der vorherigen Polymerstruktur nur noch wenige Kontaktstellen und damit einen geringeren Zusammenhang, die Folien werden spröder. Eine Alternative zu der Behandlung mit Milchsäure im Bad stellt ein Sprühauftrag dieser dar. Die Milchsäure wird dabei fein zerstäubt auf die Folie aufgebracht. Bei dieser Methode erfolgt lediglich die Benetzung der Oberfläche, so dass die Fällungsreaktion auch nur an dieser abläuft. Wie in Bild 5.28 wiedergegeben, weisen die mit dem Sprühauftrag behandelten Folien eine größere mechanische Stabilität als diejenigen im Säurebad behandelten auf. Die bei der Verwendung von Säure als Vernetzungsmittel erwünschte Wasserbeständigkeit der Folien ist bei beiden Methoden identisch (Bild 5.29). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass durch den Sprühauftrag lediglich die Oberfläche der Folien mit der Säure behandelt wird, und es dabei aufgrund der geringen Säuremenge nicht zur Diffusion der Säure in das Produkt kommen kann, wie es bei der Behandlung im Säurebad der Fall ist. Somit findet die säureinduzierte Aggregatbildung nur an der Oberfläche statt. Scheinbar reicht diese Aggregatschicht aus, um gegenüber Wasser beständig zu sein. Die Folien sind dadurch mechanisch stabilisiert, weisen eine hohe

Wasserbeständigkeit auf und besitzen im Gegensatz zu den im Bad behandelten Folien elastische Eigenschaften.

Neben den chemischen Vernetzungsverfahren können essbare Folien physikalisch vernetzt werden. Dazu ist im Gegensatz zu den chemischen Verfahren ein gewisser apparativer Aufwand notwendig. Zu den physikalischen Verfahren zählt die Bestrahlung (γ -Strahlen) der fertigen Folie, sowie die Ultraschallbehandlung des Folienansatzes. Eine Bestrahlung ist in Deutschland nur für wenige Lebensmittel zugelassen, essbare Folien zählen nicht dazu. Aufgrund dessen wird nur eine Vernetzung mittels Ultraschall betrachtet.

Physikalische Vernetzung mittels Ultraschall

Das Prinzip der Vernetzung durch Ultraschallwellen beruht darauf, dass die Partikelgröße auftreffender Teilchen und Moleküle reduziert wird. Dabei besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und der resultierenden Partikelgröße. Durch kürzere Wellenlängen werden kleinere Partikel erzeugt. Erfolgt eine Ultraschallbehandlung bei einem Folienansatz, so kommt es zu einer Partikelgrößenreduktion des Polymers wodurch eine größere Anzahl an Wechselwirkungspotentialen bei der Folienbildung resultiert. Somit kann eine größere Anzahl an inter- und intramolekularen Bindungen ausgebildet werden. Die Anzahl der Bindungen in einem Polymer ist, wie die bisherigen Ergebnisse (siehe GdL) gezeigt haben, zur Herstellung mechanisch stabiler Folien wichtiger als die Stärke der resultierenden Bindungskräfte.

Diesen Ergebnissen zufolge können, analog zu den Ergebnissen anderer Untersuchungen, in Abhängigkeit der eingesetzten Ultraschalleistung zunehmend stabilere und kompaktere Folien ausgebildet werden (Bild 5.33). Eine weitere Leistungssteigerung wirkt sich, wie bei gegossenen Folien bereits beobachtet [142], negativ auf die mechanische Stabilität der essbaren Folien aus. Dieses Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass bis zum Erreichen der optimalen Leistung die Polymerketten soweit in ihrer Größe reduziert werden, dass bei der Folienbildung eine größere Anzahl an Bindungsstellen parallel zum noch bestehenden Polymernetzwerk existiert, und die Folie damit mechanisch stabilisiert ist. Wird die optimale Leistung überschritten, können aufgrund der zu starken Reduktion der Polymerketten und dem zunehmenden Verlust der Polymerstruktur keine mechanisch stabilen Folien mehr ausgebildet werden [142]. Die Untersuchungsergebnisse zeigen weiterhin, dass trotz des viel versprechenden Ansatzes mittels Ultraschall nur ein geringer Stabilitätsgewinn der aquaplastisch extrudierten Folien erzielt werden kann.

Bei einer industriellen Anwendung stehen der apparative Aufwand und die Betriebskosten einer Ultraschallanlage in keinem Verhältnis zu dem Stabilitätsgewinn der resultierenden Folien. Aus diesem Grund ist die effektivere und kostengünstigere chemische Vernetzung diesem Verfahren vorzuziehen.

Das Potential der einzelnen chemischen Vernetzungsmethoden ist, wie die bisherigen Ergebnisse gezeigt haben, begrenzt. Die mechanische Stabilität von essbaren Folien bei Ca-, Aldehyd- und Säurezugabe nimmt bis zu einer optimalen Konzentration der jeweiligen Stoffe zu, eine weitere Zugabe führt zum Stabilitätsverlust. Das Potential von GdL ist insofern

limitiert, als dass eine Zugabe über 0,6% hinaus zu keiner Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Das Bild 6.3 gibt zusammenfassend das Potential der verschiedenen chemischen Vernetzungsmethoden am Beispiel der mechanischen Stabilität wieder. Kaliumionen wirken bei caseinbasierenden Folien aufgrund der Konkurrenz zwischen caseineigenen Ca- und zugegebenen K-Ionen stabilitätsmindernd und werden aus diesem Grund als geeignetes Vernetzungsmittel für aquaplastische Folien ausgeschlossen. Die Säurebehandlung wirkt sich zwar bedingt negativ auf die mechanische Stabilität aus, führt aber wie zuvor diskutiert zu wasserunlöslichen Folien und wird aufgrund dessen Brisanz weiter betrachtet.

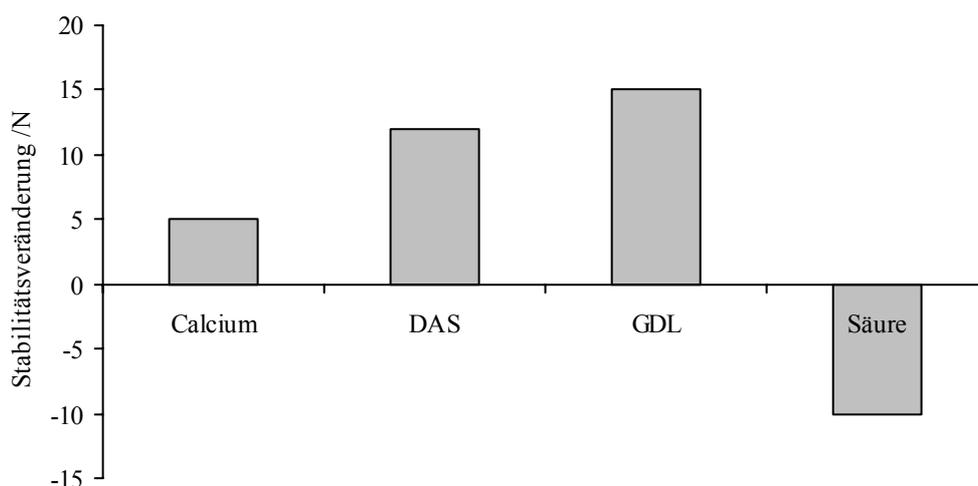


Bild 6.3: Potential verschiedener Vernetzungsmittel zur mechanischen Stabilisierung von essbaren Folien

Je nach späterer Verwendung der essbaren Folien kann es erforderlich sein, dass diese eine sehr hohe mechanische Stabilität besitzen, wie z.B. in der Funktion als Verpackung. Reicht das Potential eines einzelnen vernetzenden Agenzes nicht aus, so ist es nahe liegend, eine Kombination von vernetzenden Agenzien zu verwenden, um so die Stabilität der Folien weiter zu steigern. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Vernetzungsmitteln sind nicht auszuschließen. Weiterhin können diese sich gegenseitig sowohl positiv, als auch negativ beeinflussen, was zu stabilen oder destabilisierten Folien führen kann. Deswegen ist es zwingend erforderlich, die Art der Wechselwirkungen der einzelnen chemischen Verfahren untereinander zu kennen. Mittels des faktoriellen Versuchsplans konnten Calciumionen, DAS, GdL und eine Säurebandbehandlung als signifikante Parameter für die mechanische Stabilität bestätigt werden. Aufgrund nicht standardisierter Materialzufuhr bei der Extrusion und damit resultierender Folien unterschiedlicher Dicke, kann mit der statistischen Versuchsplanung, die von einer sehr geringen Irrtumswahrscheinlichkeit ausgeht keine Modellgleichung zur Beschreibung dieses Sachverhaltes ausgegeben werden. Die Tendenzen sind trotzdem eindeutig und den Resultaten des Central Composite Versuchsplans zu entnehmen. Die Stabilität der Folien ist jeweils bei maximaler Vernetzungsmittelkonzentration (entspricht dem zuvor bestimmten Optimum) am höchsten. Wie Bild 6.4 veranschaulicht, wirken diese additiv. Mit sukzessiver Zugabe von Calciumionen, DAS und GdL können somit zunehmend

stabilere Folien hergestellt werden. Eine anschließende Milchsäurenachbehandlung sollte, wegen der Reduktion der mechanischen Stabilität nur dann durchgeführt werden, wenn neben stabilen, auch äußerst wasserbeständige Folien gefordert werden.

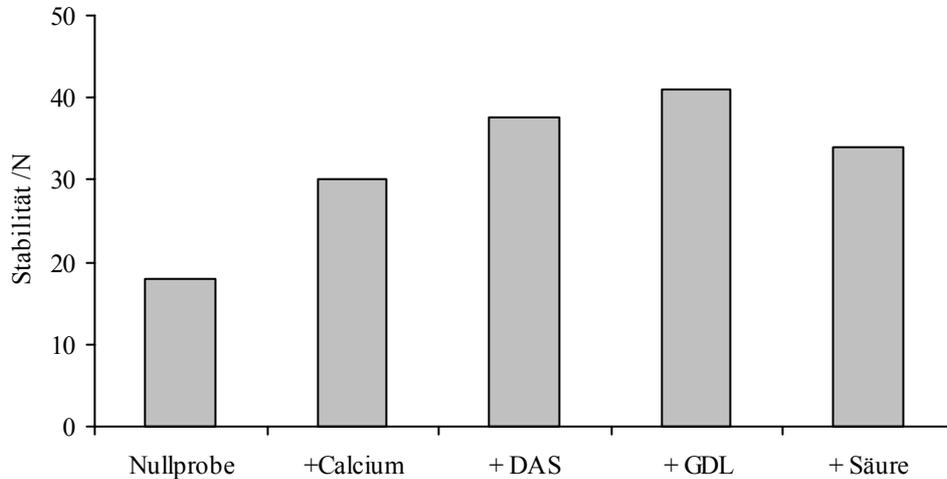


Bild 6.4: Mechanische Stabilität bei sukzessiver Zugabe der verschiedenen Vernetzungsmittel (von links nach rechts)

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass aquaplastisch extrudierte Folien durch verschiedene Vernetzungsverfahren unterschiedlich stark in ihrer mechanischen Stabilität modifiziert werden können. Der geringe Stabilitätsgewinn durch die physikalische Vernetzung mittels Ultraschall rechtfertigt den apparativen Aufwand nicht. Demzufolge erweist sich die chemische Vernetzung als geeignet. In Abhängigkeit des angewandten Vernetzungsmittels und dessen Wechselwirkungen mit dem Polymer resultieren unterschiedlich starke und in der Anzahl verschiedene inter- und intramolekulare Bindungen. Dabei hat sich an den Beispielen DAS und GdL gezeigt, dass sowohl durch starke kovalente Bindungen, als auch durch eine Vielzahl der wesentlich schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen mechanisch sehr stabile Folien erzeugt werden können. Die Stärke der generierten Bindungen spielt jedoch bei der Wasserlöslichkeit eine große Rolle: kovalent vernetzte Folien sind wasserbeständig. Mit Ausnahme von Kaliumionen, welches mit Calciumionen um die Bindungskräfte konkurriert, wirken die untersuchten Vernetzungsmittel additiv, so dass diese zur Herstellung sehr stabiler Folien kombiniert werden können. Ein abschließender Sprühauftrag von Milchsäure führt unter vernachlässigbaren Einbußen bei der mechanischen Stabilität zu wasserunlöslichen Folien. Mit diesem Wissen können essbare Folien je nach Anforderung gezielt in ihrer mechanischen Stabilität beeinflusst werden.

7 Zusammenfassung

Essbare Folien dienen als Alternative zu den aus Erdölderivaten gewonnenen synthetischen Kunststofffolien. Das zunehmende Umweltbewusstsein der Menschen hat mit dazu geführt, dass vermehrt in die Entwicklung biologisch abbaubarer und seit neuerem in essbare Folien investiert wird. Folien auf Basis nachwachsender Rohstoffe besitzen zahlreiche funktionelle Eigenschaften und stellen damit eine echte Alternative zu den synthetischen Polymerfolien dar. Ihre Herstellung erfolgt durch das Verfahren des Gießens oder des Nassspinnens, welche jedoch aufgrund ihrer Prozessdauer nicht ökonomisch sind oder durch die thermoplastische Verformung bei der Heißextrusion. Die hohen Temperaturen bei der Heißextrusion limitieren dabei entweder den Einsatz von verschiedenen temperaturlabilen Materialien oder führen aufgrund mangelnder Erhitzung bzw. Plastifizierung zu amorphen Folien. Dabei ist die Glasübergangstemperatur von entscheidender Bedeutung. Diese, und somit die Extrusionstemperatur, wird in einem gewissen Rahmen begrenzt, durch Zugabe von Plastifizierungsmitteln gesenkt. Dabei wurde jedoch bisher die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Produktfeuchte, und damit die Möglichkeit der Verwendung von Wasser als Plastifizierungsmittel bei expansionsfreier Extrusion nicht in Betracht gezogen.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb unter Verwendung von Wasser als Plastifizierungsmittel ein neues Extrusionsverfahren entwickelt, die aquaplastische Extrusion. Das Ziel dieser Arbeit ist es aufzuzeigen, in welchem Rahmen die funktionellen Eigenschaften essbarer Folien durch geeignete Materialauswahl, Berücksichtigung der Prozessparameter und Auswahl vernetzender Agenzien bei der aquaplastischen Extrusion beeinflusst werden können.

Im ersten Abschnitt erfolgt die Entwicklung des aquaplastischen Extrusionsverfahrens. Durch Verwendung von Wasser als Plastifizierungsmittel kann die Extrusionstemperatur erfolgreich auf die für eine wasserhaltige Extrusion notwendige Temperatur von unter 100°C abgesenkt werden. Damit ist eine aquaplastische Extrusion ohne Produktexpansion am Düsenaustritt möglich. Das für dieses neue Verfahren notwendige Materialscreening ergibt, dass für eine derartige Extrusion nur diejenigen Materialien in Frage kommen, die bei Erwärmung einen Viskositätsanstieg aufweisen und sich bei Abkühlung irreversibel verfestigen. Lange Abkühlzeiten, die zur Ausbildung von Gelen erforderlich wären, sind mit diesem Verfahren nicht praktikabel. Aufgrund seiner hervorragenden filmbildenden Eigenschaften wird Casein als Basismaterial ausgewählt. Durch Kombination mit anderen, sich unter Temperatureinfluss irreversibel verfestigenden Materialien können die funktionellen Eigenschaften aquaplastisch extrudierter Caseinfolien gezielt gesteuert werden. So kann durch Zugabe von Chitosan, Carrageenan und Ovalbumin, je nach Material und dadurch je nach vorherrschend ausgebildeten Bindungskräften bei der Folienbildung die mechanische Stabilität gesteigert werden. Die Elastizität kann durch Gluten-, die Permeation durch Cellulose- und die Löslichkeit durch Lupinenproteinzugabe modifiziert werden.

Darauf aufbauend werden im zweiten Abschnitt die die funktionellen Eigenschaften beeinflussenden Faktoren (Parameter) beurteilt: Der pH-Wert spielt bei Herstellung proteinbasierender Folien nicht nur bei der Ausbildung essbarer Folien eine große Rolle, er beeinflusst auch in Abhängigkeit des Grades der Hydratation sämtliche funktionellen Eigenschaften. Eine zusätzliche Plastifizierungsmittelzugabe in Form von Glycerol führt zu elastischen und gleichzeitig auch mechanisch stabilisierten Folien mit geringerer Wasserbeständigkeit. Eine weitere mechanische Stabilisierung der Folien, insbesondere in Längsrichtung, ist bei Zugabe von sich in Extrusionsrichtung ausrichtenden Fasern gegeben. Dabei besteht ein positiver Zusammenhang zwischen der Faserlänge und dem Stabilitätsgewinn. Die Löslichkeit in Wasser sowie die Wasserdampfpermeation können bei Konstanz der mechanischen Eigenschaften durch geringe Wachszugaben reduziert werden. Ein antiplastifizierender Effekt wie er bei Ölzugaben auftritt ist dabei ausgeschlossen.

Im dritten Abschnitt werden abschließend verschiedene vernetzend wirkende Agenzien bezüglich ihres Potentials, die mechanischen Eigenschaften zu steigern, bewertet. Dabei zeigt sich, dass bei einer physikalischen Vernetzung mittels Ultraschall der apparative Aufwand und die Betriebskosten in keinem Verhältnis zu dem Stabilitätsgewinn der resultierenden Folien stehen. Aus diesem Grund ist dieser die effektivere und kostengünstigere chemische Vernetzung vorzuziehen. In Anhängigkeit des angewandten Vernetzungsmittels und dessen Wechselwirkungen mit dem Polymer, resultieren unterschiedlich starke und in der Anzahl verschiedene inter- und intramolekulare Bindungen. Dabei zeigt sich, dass sowohl durch starke kovalente Bindungen wie am Beispiel von DAS, als auch durch eine Vielzahl der wesentlich schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen beim GdL mechanisch sehr stabile Folien erzeugt werden können. Stärke und Anzahl der potentiellen Bindungen sind bei der Wahl des Vernetzungsmittels demnach je nach späterer Anwendung der Folie zu beachten. Mit Ausnahme von Kaliumionen, welche mit Calciumionen um die Bindungskräfte konkurrieren, wirken die untersuchten Vernetzungsagenzien additiv, so dass diese je nach Anforderungen an die mechanische Stabilität zur Herstellung essbarer Folien kombiniert werden können. Ein abschließender Sprühauftrag von Milchsäure führt unter vernachlässigbarem Einbußen bei der mechanischen Stabilität zu wasserunlöslichen Folien. Mit diesem Wissen können essbare Folien je nach Anforderung gezielt in ihrer mechanischen Stabilität beeinflusst werden.

Damit bietet diese Arbeit die umfassende Beschreibung der Einflussgrößen und deren Auswirkungen auf die funktionellen Eigenschaften, aquaplastisch extrudierter essbarer Folien. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen damit als Grundlage für eine zielorientierte Parameterauswahl bei der Herstellung qualitativ hochwertiger essbarer Folien mit anwendungsbezogenen Eigenschaften. Die Suche nach alternativen Basismaterialien sollte Gegenstand von weitergehenden Forschungsarbeiten sein. Ferner sollten Untersuchungen hinsichtlich der, bei gegossenen Folien sehr erfolgreichen enzymatischen Vernetzung bei aquaplastischer Extrusion untersucht [36;78;96;122;145;148;149], sowie der Lagerstabilität berücksichtigt werden.

8 Literatur

- [1] Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Zusatzstoffzulassungsverordnung - ZZulV). 1101. 29-1-1998.
- [2] Essbare Formkörper insbesondere Flach- und Schlauchfolien. (EP 0 959 685 B1). 1997.
- [3] DE 3820466 A1 Biologisch abbaubare Gebrauchsgegenstände aus hochelastischem dünnwandigem Material sowie Verfahren zu deren Herstellung. In: *Patentschrift*, (1990)
- [4] *Römpp Lexikon Naturstoffe*. Stuttgart: Thieme Verlag, (1997)
- [5] Anker, M., Berntsen, J., Hermansson, A.-M. & Stading, M.: Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. In: *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **3** (2002), 1, S. 81-92
- [6] Anker, M., Stading, M. & Hermansson, A. M.: Relationship between the microstructure and the mechanical and barrier properties of whey protein films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48** (2000), 9, S. 3806-3816
- [7] Anonym: *Zugversuch*. (2004)
- [8] Anonym: *Eigenschaften von Kunststoffen - Die Glasübergangstemperatur*. (2000)
- [9] Anonym: *Kunststoffe und biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW)*. (1997)
- [10] Antonov, Y. A., Lefebvre, J. & Doublier, J. L.: On the one-phase state of aqueous protein uncharged polymer systems: Casein-guar gum system. In: *Journal of Applied Polymer Science*, **71** (1999), 3, S. 471-482
- [11] Artoro E. & Chokyun: Dynamic Viscoelastic Behavior of Wheat Gluten: The Effects of Hydrogen Bonding Modification by Urea and Deuterium Oxide. In: *Journal of Texture Studies*, **22** (1991), S. 393-411

- [12] Arvanitoyannis, I. & Biliaderis, C. G.: Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. In: *Food Chemistry*, **62** (1998), 3, S. 333-342
- [13] Atkins, P. W.: *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag, (1993)
- [14] Avenabustillos, R. D., Krochta, J. M., Saltveit, M. E., Rojasvillegas, R. D. & Saucedaperez, J. A.: Optimization of Edible Coating Formulations on Zucchini to Reduce Water-Loss. In: *Journal of Food Engineering*, **21** (1994), 2, S. 197-214
- [15] Avenabustillos, R. J. & Krochta, J. M.: Water-Vapor Permeability of Caseinate-Based Edible Films As Affected by Ph, Calcium Cross-Linking and Lipid-Content. In: *Journal of Food Science*, **58** (1993), 4, S. 904-907
- [16] Baldwin, E. A., Nisperoscarriedo, M. O. & Baker, R. A.: Use of Edible Coatings to Preserve Quality of Lightly (and Slightly) Processed Products. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **35** (1995), 6, S. 509-524
- [17] Banerjee, R., Chen, H. & Wu, J.: Milk protein-based edible film mechanical strength changes due to ultrasound process. In: *Journal of Food Science*, **61** (1996), 4, S. 824-828
- [18] Banker, G. S.: Film Coating Theory and Practice. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **55** (1966), 1, S. 81-&
- [19] Barreto, P. L. M., Pires, A. T. N. & Soldi, V.: Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. In: *Polymer Degradation and Stability*, **79** (2003), 1, S. 147-152
- [20] Barreto, P. L. M. *et al.*: Effect of concentration, temperature and plasticizer content on rheological properties of sodium caseinate and sodium caseinate/sorbitol solutions and glass transition of their films. In: *Food Chemistry*, **82** (2003), 3, S. 425-431
- [21] Beales, N.: Adaptation of microorganisms to cold temperatures, weak acid preservatives, low pH, and osmotic stress: A review. In: *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **3** (2004), 1, S. 1-20
- [22] Belitz, H. D., Grosch, W. & Schieberle, P.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Berlin: Springer Verlag, (2001)

- [23] Böhm, M.: *Qualitätsstabilisierung von Kräutern mittels Mikrowellentrocknung und Coating*. IEL, Universität Bonn, 2004.
- [24] Bonk, M.: Chancen für die Nutzung pflanzlicher Proteine. In: *Naturwissenschaftliche Rundschau*, (1999)
- [25] Borchering, A. & Luck, T.: Pflanzliche Proteine für technische Anwendungen. In: *Spektrum der Wissenschaft*, (1994), S. 105
- [26] Brandenburg, A. H., Weller, C. L. & Testin, R. F.: Edible Films and Coatings from Soy Protein. In: *Journal of Food Science*, **58** (1993), 5, S. 1086-1089
- [27] Buonocore, G. G. *et al.*: Modeling the water transport properties of casein-based edible coating. In: *Journal of Food Engineering*, **60** (2003), 1, S. 99-106
- [28] Butler, B. L., Vergano, P. J., Testin, R. F., Bunn, J. M. & Wiles, J. L.: Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. In: *Journal of Food Science*, **61** (1996), 5, S. 953-&
- [29] Cagri, A., Ustunol, Z. & Ryser, E. T.: Antimicrobial edible films and coatings. In: *Journal of Food Protection*, **67** (2004), 4, S. 833-848
- [30] Caner, C., Vergano, P. J. & Wiles, J. L.: Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. In: *Journal of Food Science*, **63** (1998), 6, S. 1049-1053
- [31] Chen, H.: Formation and Properties of Casein Films and Coatings. In: Gennadios, A. (Hrsg.): *Protein Based Films and Coatings*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2002, S. pp. 181-211
- [32] Chen, H.: Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. In: *Journal of Dairy Science*, **78** (1995), 11, S. 2563-2583
- [33] Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C. & Chinachoti, P.: Thermomechanical Behavior of Wheat Gluten Films - Effect of Sucrose, Glycerin, and Sorbitol. In: *Cereal Chemistry*, **72** (1995), 1, S. 1-6
- [34] Chiang, B.-Y. & Johnson, J. A.: Gelatination of starch in extruded products. In: *Cereal Chemistry*, **54** (1977), S. 436-443

- [35] Chick, J. & Ustunol, Z.: Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. In: *Journal of Food Science*, **63** (1998), 6, S. 1024-1027
- [36] Chobert, J. M. *et al.*: Recent advances in enzymatic modifications of food proteins for improving their functional properties. In: *Nahrung-Food*, **40** (1996), 4, S. 177-182
- [37] Choi, J. H. *et al.*: Diffusivity of potassium sorbate in kappa-carrageenan based antimicrobial film. In: *Lwt-Food Science and Technology*, **38** (2005), 4, S. 417-423
- [38] Cuppett, S. L.: Edible Coatings as Carriers of Food Additives, Fungicides and Natural Antagonists. In: Krochta, J. M., Baldwin, E. A. & Nisperos-Carriedo, M. (Hrsg.): *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 1994, S. pp. 121-137
- [39] Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A., Delporte, B. & Voilley, A.: Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films. In: *Journal of Membrane Science*, **180** (2000), 1, S. 47-55
- [40] Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A. & Voilley, A.: Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: A review. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **38** (1998), 4, S. 299-313
- [41] Debeaufort, F. & Voilley, A.: Methylcellulose-based edible films and coatings .1. Mechanical and thermal properties as a function of plasticizer content. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45** (1997), 3, S. 685-689
- [42] Debeaufort, F. & Voilley, A.: Effect of Surfactants and Drying Rate on Barrier Properties of Emulsified Edible Films. In: *International Journal of Food Science and Technology*, **30** (1995), 2, S. 183-190
- [43] Donhowe, I. G. & Fennema, O.: The Effects of Solution Composition and Drying Temperature on Crystallinity, Permeability and Mechanical-Properties of Methylcellulose Films. In: *Journal of Food Processing and Preservation*, **17** (1993), 4, S. 231-246
- [44] Donhowe, I. G. & Fennema, O.: Water-Vapor and Oxygen Permeability of Wax Films. In: *Journal of the American Oil Chemists Society*, **70** (1993), 9, S. 867-873
- [45] Druchta, J. & Mulder Jonston, C.: An Update on edible Films. In: *Food Technology*, **51** (1997), S. 60-63

- [46] Effenberger, G.: Cellulosefaserdarm - eine wursthülle mit vielfältigen Eigenschaften. In: *Fleischwirtschaft*, **76** (1996), S. 1095-1099
- [47] Effenberger, G.: *Wursthüllen Kunst Darm- Herstellung Eigenschaften Anwendung*. Bad Wönlshofen: Holzmann Verlag, Bad Wönlshofen, (1991)
- [48] Eklund, T.: The Effect of Sorbic Acid and Esters of Para-Hydroxybenzoic Acid on the Protonmotive Force in Escherichia-Coli Membrane-Vesicles. In: *Journal of General Microbiology*, **131** (1985), JAN, S. 73-76
- [49] Ennis, M. P. & Mulvihill, D. M.: Milk Proteins. In: Phillips, G. O. & Williams, P. A. (Hrsg.): *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2000, S. pp. 189-217
- [50] Filipini, M.: *Untersuchungen zur Gewinnung, Verwendung und Bewertung funktioneller Lebensmittelzutaten auf Reststoffbasis am Modellsystem Möhrentrester und Weizenbrot*. ILT Universität Bonn, 2001.
- [51] Frinault, A., Gallant, D. J., Bouchet, B. & Dumont, J. P.: Preparation of casein films by a modified wet spinning process. In: *Journal of Food Science*, **62** (1997), 4, S. 744-747
- [52] Fryer, P. J. P. D. L. R. C. D.: *Chemical Engineering for the Food Industry*. Blackie Academic, London, (1997)
- [53] Gallo, J. A. Q., Debeaufort, F., Callegarin, F. & Voilley, A.: Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. In: *Journal of Membrane Science*, **180** (2000), 1, S. 37-46
- [54] Garcia, M. A., Martino, M. N. & Zaritzky, N. E.: Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. In: *Journal of Food Science*, **65** (2000), 6, S. 941-947
- [55] Gennadios, A., Handa, A., Froning, G. W., Weller, C. L. & Hanna, M. A.: Physical properties of egg white-dialdehyde starch films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998), 4, S. 1297-1302
- [56] Gennadios, A., Weller, C. L., Hanna, M. A. & Froning, G. W.: Mechanical and barrier properties of egg albumen films. In: *Journal of Food Science*, **61** (1996), 3, S. 585-589

- [57] Gennadios, A., Weller, C. L. & Testin, R. F.: Temperature Effect on Oxygen Permeability of Edible Protein-Based Films. In: *Journal of Food Science*, **58** (1993), 1, S. 212
- [58] Gennadios, A., Weller, C. L. & Testin, R. F.: Property Modification of Edible Wheat, Gluten-Based Films. In: *Transactions of the Asae*, **36** (1993), 2, S. 465-470
- [59] Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. L. & Guilbert, S.: Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids - Water-Vapor Permeability and Other Physical-Properties. In: *International Journal of Food Science and Technology*, **29** (1994), 1, S. 39-50
- [60] Gontard, N. & Guilbert, S.: Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agriculture origin. In: Mathlouthi, M. (Hrsg.): *Food Packaging and Preservation*. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994, S. pp. 159-181
- [61] Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J. L.: Water and Glycerol As Plasticizers Affect Mechanical and Water-Vapor Barrier Properties of An Edible Wheat Gluten Film. In: *Journal of Food Science*, **58** (1993), 1, S. 206-211
- [62] Gontard, N., Marchesseau, S., Cuq, J. L. & Guilbert, S.: Water-Vapor Permeability of Edible Bilayer Films of Wheat Gluten and Lipids. In: *International Journal of Food Science and Technology*, **30** (1995), 1, S. 49-56
- [63] Gontard, N. & Ring, S.: Edible wheat gluten film: Influence of water content on glass transition temperature. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44** (1996), 11, S. 3474-3478
- [64] Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B. & Guilbert, S.: Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44** (1996), 4, S. 1064-1069
- [65] Guilbert, S.: Technology and Application of Edible Protective Films. In: Mathlouthi, M. (Hrsg.): *Food Packaging and Preservation: Theory and Practice*. New York: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1986, S. pp. 371-394
- [66] Guilbert, S., Cuq, B. & Gontard, N.: Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. In: *Food Additives and Contaminants*, **14** (1997), 6-7, S. 741-751
- [67] Guilbert, S., Gontard, N. & Gorris, L. G. M.: Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. In: *Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, **29** (1996), 1-2, S. 10-17

- [68] Guo, M. R., Fox, P. F., Flynn, A. & Kindstedt, P. S.: Heat-induced modifications of the functional properties of sodium caseinate. In: *International Dairy Journal*, **6** (1996), 5, S. 473-483
- [69] Hagenmaier, R. D. & Baker, R. A.: Edible coatings from candelilla wax microemulsions. In: *Journal of Food Science*, **61** (1996), 3, S. 562-565
- [70] Hagenmaier, R. D. & Baker, R. A.: Reduction in Gas-Exchange of Citrus-Fruit by Wax Coatings. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **41** (1993), 2, S. 283-287
- [71] Hagenmaier, R. D. & Shaw, P. E.: Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty-Acid and (Hydroxypropyl)Methylcellulose. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **38** (1990), 9, S. 1799-1803
- [72] Han, J. H.: Protein-based Edible films and Coatings Carrying Antimicrobial Agents. In: Gennadios, A. (Hrsg.): *Protein Based Films and Coatings*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2002, S. pp. 485-499
- [73] Handa, A., Gennadios, A., Froning, G. W., Kuroda, N. & Hanna, M. A.: Tensile, solubility, and electrophoretic properties of egg white films as affected by surface sulfhydryl groups. In: *Journal of Food Science*, **64** (1999), 1, S. 82-85
- [74] Hazan, R., Levine, A. & Abeliovich, H.: Benzoic acid, a weak organic acid food preservative, exerts specific effects on intracellular membrane trafficking pathways in *Saccharomyces cerevisiae*. In: *Applied and Environmental Microbiology*, **70** (2004), 8, S. 4449-4457
- [75] Hernandez, E.: Edible films from Lipids and Resins. In: Krochta, J. M., Baldwin, E. A. & Nisperos-Carriedo, M. (Hrsg.): *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 1994, S. pp. 279-303
- [76] Hoagland, P. D. & Parris, N.: Chitosan/pectin laminated films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44** (1996), 7, S. 1915-1919
- [77] Holley, W.: Verpackung goes up. In: *Verpackungs-Rundschau*, (2000), S. 37
- [78] Ikura, K., Kometani, T., Yoshikawa, M., Sasaki, R. & Chiba, H.: Crosslinking of Casein Components by Transglutaminase. In: *Agricultural and Biological Chemistry*, **44** (1980), 7, S. 1567-1573

- [79] Imesson, A. P.: Carrageenan. In: Phillips, G. O. & Williams, P. A. (Hrsg.): *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2000, S. pp. 87-102
- [80] Kalbe, J. & Koch, R.: Kriterien für biologisch abbaubare Kunststoffe. In: *Spektrum der Wissenschaft*, (1995), S. 78
- [81] Kamper, S. L. & Fennema, O.: Water-Vapor Permeability of An Edible, Fatty-Acid, Bilayer Film. In: *Journal of Food Science*, **49** (1984), 6, S. 1482-1485
- [82] Kamper, S. L. & Fennema, O.: Water-Vapor Permeability of Edible Bilayer Films. In: *Journal of Food Science*, **49** (1984), 6, S. 1478
- [83] Kamper, S. L. & Fennema, O.: Use of An Edible Film to Maintain Water-Vapor Gradients in Foods. In: *Journal of Food Science*, **50** (1985), 2, S. 382-384
- [84] Kester, J. J. & Fennema, O.: An Edible Film of Lipids and Cellulose Ethers - Barrier Properties to Moisture Vapor Transmission and Structural Evaluation. In: *Journal of Food Science*, **54** (1989), 6, S. 1383-1389
- [85] Kester, J. J. & Fennema, O. R.: Edible Films and Coatings - A Review. In: *Food Technology*, **40** (1986), 12, S. 47-59
- [86] Khwaldia, K., Perez, C., Banon, S., Desorby, S. & Hardy, J.: Milk Proteins for Edible Films and Coatings. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **44** (2004), 4, S. 239-251
- [87] Kippemhahan, R.: Pflanzliche Proteine für technische Anwendungen. In: *Spektrum der Wissenschaft*, Sondernummer 1: Moderne Chemie II (2000), S. 98-100
- [88] Konstance, R. P. & Strange, E. D.: Solubility and Viscous Properties of Casein and Caseinates. In: *Journal of Food Science*, **56** (1991), 2, S. 556-559
- [89] Krämer, J.: *Lebensmittelmikrobiologie*. Stuttgart: UTB, (2002)
- [90] Krochta, J. M.: Proteins as Raw Materials for Films and Coatings: Definitions, Current Status, and Opportunities. In: Gennadios, A. (Hrsg.): *Protein Based Films and Coatings*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2002, S. pp. 1-41
- [91] Krochta, J. M., Baldwin, E. A. & Nisperoscarriedo, M. O.: *edible coatings and films to improve food quality*. Technomic Publishing AG, (1994)

- [92] Krochta, J. M. & DeMulderJohnston, C.: Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. In: *Food Technology*, **51** (1997), 2, S. 61-74
- [93] Kroschwitz, J. I.: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons., (1986)
- [94] Kunz, B.: *Lexikon der Lebensmitteltechnologie*. Berlin: Springer Verlag, (1993)
- [95] Kunz, B.: *Lexikon der Lebensmitteltechnologie*. (1993)
- [96] Kurth, L. & Rogers, P. J.: Transglutaminase Catalyzed Cross-Linking of Myosin to Soya Protein, Casein and Gluten. In: *Journal of Food Science*, **49** (1984), 2, S. 573-&
- [97] Lambert, R. J. & Stratford, M.: Weak-acid preservatives: modelling microbial inhibition and response. In: *Journal of Applied Microbiology*, **86** (1999), 1, S. 157-164
- [98] Lauer, S.: *Bayes'sche nichtlineare Versuchsplanung: Konzepte der statistischen Versuchsplanung zur empirischen Modellbildung und optimalen Versuchsplanung*. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1996.
- [99] Liewen, M. B. & Marth, E. H.: Growth and Inhibition of Microorganisms in the Presence of Sorbic Acid - A Review. In: *Journal of Food Protection*, **48** (1985), 4, S. 364-375
- [100] Lim, L. T., Mine, Y., Britt, I. J. *et al.*: Formation and Properties of Egg White Films and Coatings. In: Gennadios, A. (Hrsg.): *Protein Based Films and Coatings*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2002, S. pp. 233-252
- [101] Lim, L. T., Mine, Y. & Tung, M. A.: Transglutaminase cross-linked egg white protein films: Tensile properties and oxygen permeability. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998), 10, S. 4022-4029
- [102] Liu, L., Kerry, J. F. & Kerry, J. P.: Effect of food ingredients and selected lipids on the physical properties of extruded edible films/casings. In: *International Journal of Food Science and Technology*, **41** (2006), 3, S. 295-302
- [103] Madhusweta, D. & Satish, B.: *Self-supporting edible Films A Field of Interest in Modern Food Science*. (2000)
- [104] Mahmoud, R. & Savello, P. A.: Mechanical-Properties of and Water-Vapor Transferability Through Whey-Protein Films. In: *Journal of Dairy Science*, **75** (1992), 4, S. 942-946

- [105] Manson, R. L., Richard F.G. & James L.H.: *Statistical Design and Analysis of Experiments: With Applications to Engineering and Science*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, (2003)
- [106] Mate, J. I. & Krochta, J. M.: Comparison of oxygen and water vapor permeabilities of whey protein isolate and beta-lactoglobulin edible films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44** (1996), 10, S. 3001-3004
- [107] Mauer, L. J., Smith, D. E. & Labuza, T. P.: Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible beta-casein films. In: *International Dairy Journal*, **10** (2000), 5-6, S. 353-358
- [108] Mayers R.H. & Douglas C.M.: *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, (2002)
- [109] Maynes, J. R. & Krochta, J. M.: Properties of Edible Films from Total Milk Protein. In: *Journal of Food Science*, **59** (1994), 4, S. 909-911
- [110] Mchugh, T. H., Aujard, J. F. & Krochta, J. M.: Plasticized Whey-Protein Edible Films - Water-Vapor Permeability Properties. In: *Journal of Food Science*, **59** (1994), 2, S. 416
- [111] Mchugh, T. H., Avenabustillos, R. & Krochta, J. M.: Hydrophilic Edible Films - Modified Procedure for Water-Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. In: *Journal of Food Science*, **58** (1993), 4, S. 899-903
- [112] Mchugh, T. H. & Krochta, J. M.: Milk-Protein-Based Edible Films and Coatings. In: *Food Technology*, **48** (1994), 1, S. 97-103
- [113] Mchugh, T. H. & Krochta, J. M.: Sorbitol-Plasticized Vs Glycerol-Plasticized Whey-Protein Edible Films - Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42** (1994), 4, S. 841-845
- [114] Mchugh, T. H. & Krochta, J. M.: Dispersed Phase Particle-Size Effects on Water-Vapor Permeability of Whey-Protein Beeswax Edible Emulsion Films. In: *Journal of Food Processing and Preservation*, **18** (1994), 3, S. 173-188
- [115] Mediavila, V. & Sell, J.: Naturfasern decken Nische im Kunststoffbereich ab. In: *Kunststoffe-Synthetics*, (2000), S. 8-11

- [116] Mei, Y. & Zhao, Y. Y.: Barrier and mechanical properties of milk protein-based edible films containing nutraceuticals. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51** (2003), 7, S. 1914-1918
- [117] Mezgheni, E., D'Aprano, G. & Lacroix, M.: Formation of sterilized edible films based on caseinates: Effects of calcium and plasticizers. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998), 1, S. 318-324
- [118] Mezgheni, E., Vachon, C. & Lacroix, M.: Biodegradability behavior of cross-linked calcium caseinate films. In: *Biotechnology Progress*, **14** (1998), 3, S. 534-536
- [119] Mian N.Riaz: *Extruders in food applications*. Lancaster, Pennsylvania, USA: Technomic Publishing Company, Inc, (2006)
- [120] Miranda, S. P., Garnica, O., Lara-Sagahon, V. & Cardenas, G.: Water vapor permeability and mechanical properties of chitosan composite films. In: *Journal of the Chilean Chemical Society*, **49** (2004), 2, S. 173-178
- [121] Mortimer, C. E.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, (1996)
- [122] Motoki, M., Aso, H., Seguro, K. & Nio, N.: Alpha-S1-Casein Film Prepared Using Transglutaminase. In: *Agricultural and Biological Chemistry*, **51** (1987), 4, S. 993-996
- [123] MujicaPaz, H. & Gontard, N.: Oxygen and carbon dioxide permeability of wheat gluten film: Effect of relative humidity and temperature. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45** (1997), 10, S. 4101-4105
- [124] MujicaPaz, H. & Gontard, N.: Oxygen and carbon dioxide permeability of wheat gluten film: Effect of relative humidity and temperature. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45** (1997), 10, S. 4101-4105
- [125] Mulvihill, D. M. & Donovan, M.: Whey Proteins and Their Thermal-Denaturation - A Review. In: *Irish Journal of Food Science and Technology*, **11** (1987), 1, S. 43-75
- [126] Neumann, U., Wiege, B. & Warwel, S.: *Nachwachsende Rohstoffe: Verwendungsalternativen natürlicher Öle und Fette in Chemie und Technik*. (2000)
- [127] Ötles, S. & Ötles, S.: Biobased packaging materials for the food industry - Types of Biobased Packaging Materials. In: *OLAJ, SZAPPAN, KOZMETIKA*, **53** (2004), 3, S. 116-119

- [128] Ouattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Begin, A. & Holley, R. A.: Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films. In: *Journal of Food Science*, **65** (2000), 5, S. 768-773
- [129] Palzer, S. & Zürcher, U.: Verfestigung im Griff I - Bedeutung und Berechnung des Glasübergangs komplexer amorpher Lebensmittel. In: *Lebensmitteltechnik*, (2004)
- [130] Palzer, S. & Zürcher, U.: Verfestigung im Griff II- Berechnung des Glasübergangs komplexer amorpher Lebensmittel. In: *Lebensmitteltechnik*, (2004)
- [131] PAREDESLO, CAMARGOR.E & GALLARDO.Y: Use of Coatings of Candelilla Wax for Preservation of Limes. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **25** (1974), 10, S. 1207-1210
- [132] Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J. & Testin, R. F.: Permeability and Mechanical-Properties of Cellulose-Based Edible Films. In: *Journal of Food Science*, **58** (1993), 6, S. 1361-1364
- [133] Park, S. K., Rhee, C. O., Bae, D. H. & Hettiarachchy, N. S.: Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono-delta-lactone. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49** (2001), 5, S. 2308-2312
- [134] Parris, N., Coffin, D. R., Joubran, R. F. & Pessen, H.: Composition Factors Affecting the Water-Vapor Permeability and Tensile Properties of Hydrophilic Films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43** (1995), 6, S. 1432-1435
- [135] Peleg, M.: A Model of Mechanical Changes in Biomaterials at and Around Their Glass-Transition. In: *Biotechnology Progress*, **10** (1994), 4, S. 385-388
- [136] Perez-Gago, M. B. & Krochta, J. M.: Water vapor permeability of whey protein emulsion films as affected by pH. In: *Journal of Food Science*, **64** (1999), 4, S. 695-698
- [137] Perez-Gago, M. B., Nadaud, P. & Krochta, J. M.: Water vapor permeability, solubility, and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. In: *Journal of Food Science*, **64** (1999), 6, S. 1034-1037
- [138] Peter, M.: Chitin - nachwachsender Rohstoff mit breitem Anwendungspotential. In: *Spektrum der Wissenschaft*, (1993), S. 21

- [139] Pfeifer, V. F. *et al.*: 2-Stage Process for Dialdehyde Starch Using Electrolytic Regeneration of Periodic Acid
1. In: *Industrial and Engineering Chemistry*, **52** (1960), 3, S. 201-206
- [140] Pouplin, M., Redl, A. & Gontard, N.: Glass Transition of Wheat Gluten Plasticized with Water, Glycerol, or Sorbitol. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47** (1999), S. 538-543
- [141] Reif, F.: *Statistische Physik*. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, (1977)
- [142] Ressouany, M., Vachon, C. & Lacroix, M.: Irradiation dose and calcium effect on the mechanical properties of cross-linked caseinate films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998), 4, S. 1618-1623
- [143] Riaz, M. N.: Introduction to Extruders and Their Principles. In: Riaz, M. N. (Hrsg.): *Extruders in Food Applications*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., 2000, S. pp. 1-23
- [144] Rockland, L. B.: Water activity & Storage stability. In: *Food Technology*, **23** (1969), 10, S. 1241-1251
- [145] Sakamoto, H., Kumazawa, Y. & Motoki, M.: Strength of Protein Gels Prepared with Microbial Transglutaminase As Related to Reaction Conditions. In: *Journal of Food Science*, **59** (1994), 4, S. 866-871
- [146] Saravacos, G. D., Harvey, A. F. & Kostaropoulos, A. E.: *Handbook of Food Processing Equipment*. New York: Springer Verlag, (2002)
- [147] Schmitt, C., Sanchez, C., Sobry-Banon, S. & Hardy, J.: Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: A review. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **38** (1998), 8, S. 689-753
- [148] Schorsch, C., Carrie, H., Clark, A. H. & Norton, I. T.: Cross-linking casein micelles by a microbial transglutaminase conditions for formation of transglutaminase-induced gels. In: *International Dairy Journal*, **10** (2000), 8, S. 519-528
- [149] Schorsch, C., Carrie, H. & Norton, I. T.: Cross-linking casein micelles by a microbial transglutaminase: influence of cross-links in acid-induced gelation. In: *International Dairy Journal*, **10** (2000), 8, S. 529-539

- [150] Shahidi, F., Arachchi, J. K. V. & Jeon, Y. J.: Food applications of chitin and chitosans. In: *Trends in Food Science & Technology*, **10** (1999), 2, S. 37-51
- [151] Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D. & O'Sullivan, M.: Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol, or sorbitol. In: *Journal of Food Science*, **67** (2002), 1, S. 164-167
- [152] Sherwin, C. P., Smith, D. E. & Fulcher, R. G.: Effect of fatty acid type on dispersed phase particle size distributions in emulsion edible films. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998), 11, S. 4534-4538
- [153] Shih, F. F.: Film-forming properties and edible films of plant proteins. In: *Nahrung*, **42** (1998), 3/4, S. 254-256
- [154] Shimada, K. & Cheftel, J. C.: Sulfhydryl-Group Disulfide Bond Interchange Reactions During Heat-Induced Gelation of Whey-Protein Isolate. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **37** (1989), 1, S. 161-168
- [155] Terbojevich, M. & Muzzarelli, R. A. A.: Chitosan. In: Phillips, G. O. & Williams, P. A. (Hrsg.): *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2000, S. pp. 367-378
- [156] Terbojevich, M. & Muzzarelli, R. A. A.: Cellulosics. In: Phillips, G. O. & Williams, P. A. (Hrsg.): *Handbook of Hydrocolloids*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2000, S. pp. 367-378
- [157] Thaiudom, S. & Goff, H. D.: Effect of kappa-carrageenan on milk protein polysaccharide mixtures. In: *International Dairy Journal*, **13** (2003), 9, S. 763-771
- [158] Thernes, W.: *Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung (Studienausgabe)*. (1993)
- [159] Tomasula, P. M., Parris, N., Yee, W. & Coffin, D.: Properties of films made from CO₂-precipitated casein. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998), 11, S. 4470-4474
- [160] Torres, J. A.: Edible Films and Coatings from Proteins. In: Hettiarachchy, N. S. (Hrsg.): *Protein Functionality in Food Systems*. New York: Marcel Decker, Inc., 1994, S. pp. 467-507

-
- [161] Turhan, K. N., Sahbaz, F. & Guner, A.: A spectrophotometric study of hydrogen bonding in methylcellulose-based edible films plasticized by polyethylene glycol. In: *Journal of Food Science*, **66** (2001), 1, S. 59-62
- [162] Wallingford, L. & Labuza, T. P.: Evaluation of the Water Binding Properties of Food Hydrocolloids by Physical/Chemical Methods and in a Low Fat Meat Emulsion. In: *Journal of Food Science*, **48** (1983), S. 1-5
- [163] Weißbrodt, J.: *Untersuchungen zur Eignung natürlicher Hydrokolloide zur Verkapselung ausgewählter funktioneller Additive*. IEL, Universität Bonn, 2005.
- [164] Wiles, J. L., Vergano, P. J. & Baron F.H.: Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behaviour of Chitosan Films. In: *Journal of Food Science*, **65** (2000), 7, S. 1175-1179
- [165] Zivanovic, S., Chi, S. & Draughon, A. F.: Antimicrobial activity of chitosan films enriched with essential oils. In: *Journal of Food Science*, **70** (2005), 1, S. M45-M51

9 Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorbtion
ASTM	American Society for Testing and Materilas
DAS	Dialdehydstärke
DTA	Differenzthermoanalyse
GDL	Glucono- δ -Lacton
GRAS	generally recognized as safe
IP	isoeletrischer Punkt
WBV	Wasserbindevermögen