

Die Mischungsstabilität einer flüssigen Protein-Shake-Probe wurde mit Hilfe des MultiScan 20 Stabilitätsanalysesystems untersucht. Durch die Analyse des Transmissions- und Rückstreuverhaltens der Dispersion konnten binnen kurzer Zeit instabile Komponenten nachgewiesen und verschiedene Destabilisierungsmechanismen unterschieden werden.



Abb. 2: DataPhysics MS 20 Stabilitätsanalysesystem

Hintergrund und Fragestellung

Proteinpulver ist ein bei Sportlern beliebtes Nahrungsergänzungsmittel, das zur Kraft- und Leistungssteigerung beitragen kann [1]. Es wird typischerweise in Form von Protein-Shakes, dispergiert in Wasser oder Milch, konsumiert (s. Abb 1 links).

Neben weiteren Zusätzen, wie Vitaminen und Mineralstoffen, werden verzehrfertigen Protein-Shake-Produkten Stabilisatoren hinzugesetzt. Diese sollen einer Entmischung der Dispersion in die einzelnen Komponenten über eine möglichst lange Zeit entgegenwirken und so eine lange Halt- bzw. Lagerbarkeit der Produkte, z.B. bei Raumtemperatur, ermöglichen. Die Shakes sind somit für längere Zeit „stabil“ und Entmischungsvorgänge und damit einhergehende Veränderungen eines Produkts, wie die Separierung einzelner Bestandteile, oft erst nach mehreren

Wochen oder Monaten für das menschliche Auge erkennbar. Obgleich so absolut erwünscht, erschwert diese Tatsache in der Produktentwicklung weitere Stabilitätsoptimierungen und vorhersagen.

Mithilfe des MultiScan 20 (MS 20) Stabilitätsanalysesystems (s. Abb. 2) und der zugehörigen Mess- und Auswertesoftware MSC von DataPhysics Instruments können geringste Änderungen innerhalb von Dispersionen exakt verfolgt und bestimmt werden. Das MS 20 erlaubt eine schnelle und objektive, vom Anwender unabhängige, Analyse der Dispersionsstabilität und darüber hinaus Rückschlüsse auf mögliche Destabilisierungsprozesse. Am Beispiel eines kommerziell erhältlichen, bei Raumtemperatur lagerbaren Protein-Shakes auf Milchbasis wird dies im Folgenden gezeigt.

Messmethode

Ein Probengläschen, gefüllt mit der zu untersuchenden flüssigen Dispersion, wird in einen „ScanTower“ des MS 20 gestellt. Dessen Scan-Einheit besteht aus einer Transmissions- und einer Rückstreu-LED, sowie einem Detektor. Diese Einheit fährt das Probengläschen der Höhe entlang (z-Achse) ab. Die dabei detektierte Transmissions- und Rückstreuintensität wird in einem Intensität-Weg-Diagramm aufgetragen und kann somit positionabhängig ausgewertet werden. Die Probe wird in definierten Zeitintervallen abgescannet.

Veränderungen der detektierten Messsignale zwischen den einzelnen Scans erlauben Rückschlüsse auf die Stabilität der Probe. Abbildung 2 zeigt das MS 20 Stabilitätsanalysesystem ausgestattet mit sechs voneinander unabhängigen ScanTower-Einheiten.

Vor der Messung wird der Protein-Shake im Originalbehältnis wie vom Hersteller empfohlen eine Minute lang geschüttelt und anschließend 20 ml davon in ein Probengefäß gegeben. Die Probe wird bei einer Temperatur von $T = 25\text{ °C}$ für eine Gesamtdauer von 16 Tagen und 18 Stunden im Intervall von $\Delta t = 5\text{ min}$ vermessen. Der vermessene Bereich liegt zwischen 0 mm (Boden des Gläschens) und 55 mm (Füllhöhe der Dispersion im Probengläschen). Abbildung 1 rechts zeigt das mit dem Protein-Shake gefüllte Probengläschen nach der Messung.



Abb. 1 links: Molke Proteinpulver in Flüssigkeit gelöst
rechts: Protein-Shake in Probengefäß nach 16 Tagen und 18 Stunden

Ergebnisse

In Abbildung 3 sind die gemessenen Transmissions- und Rückstreuintensitäten der Protein-Shake-Probe gegenüber der Position aufgetragen. Die farbliche Kodierung der Kurven entspricht den Aufnahmezeiten, von Rot = Messbeginn ($t = 0$ s) bis Lila = Messende ($t = 16$ d 18 h). Jede Einzelkurve entspricht dabei einer Messung.

Das Transmissionsdiagramm zeigt entlang der gesamten Probe eine konstante mittlere Intensität von $I_{Tr} = 0$ % und darin keine Änderung über die gesamte Messdauer hinweg. Dieses Verhalten lässt sich durch die Trübheit des Protein-Shakes erklären, welche keine Transmission des eingestrahlten Lichts zulässt.

Das Rückstreudiagramm hingegen zeigt im Positionsbereich zwischen 2 und 55 mm deutlich eine Rückstreuintensität von im Mittel $I_{BS} = 22$ % sowie eine zeitabhängige Veränderung des Signals. Dies wird bei relativer Darstellung (bezogen auf den ersten gemessenen Intensitätsverlauf) noch deutlicher (s. Abb. 4).

Die Veränderung der Rückstreuintensität zeigt, dass die Protein-Shake-Dispersion im gemessenen Zeitraum instabil ist. Mit der MSC Software ist es möglich zu analysieren, auf welche möglichen Prozesse diese Destabilisierung des Ausgangszustands zurückzuführen ist.

Das Signal der Rückstreuintensitäten, wie in Abbildung 4 dargestellt, wird zur Auswertung in drei Bereiche unterteilt:

1. **Positionsbereich 3 mm – 50 mm:** positionsunabhängiger Anstieg der Rückstreuintensität über die Zeit
2. **Positionsbereich 1 mm – 4 mm:** Ausbildung eines mit der Zeit immer ausgeprägter erscheinenden Intensitätsmaximums
3. **Positionsbereich 52 mm – 54mm:** abnehmende Intensität und Verschiebung des Signals zu niedrigerer Position

Bereich 1 wird mit Hilfe der Values-Analyse der MSC Software ausgewertet. Im dabei generierten Diagramm (s. Abb. 5) wird die mittlere Intensität in diesem Bereich gegenüber der Zeit dargestellt. Im Diagramm lässt sich erkennen, dass die mittlere Rückstreuintensität innerhalb des ersten Tages stark ansteigt.

Ab dem zweiten Tag nimmt die Intensität in deutlich geringerem Umfang, mit einer – über den restlichen Messverlauf konstanten – Rate von 0,04 % pro Tag zu.

Der deutliche Anstieg am ersten Tag lässt sich durch die Abnahme von im Gemisch dispergierten Luftblasen erklären. Diese wurden durch das Schütteln vor Messbeginn in die Mischung aufgenommen, werden dort aber nicht stabilisiert und entweichen daher schnell wieder.

Die konstante Zunahme der Rückstreuintensität im Positionsbereich 1, der fast die gesamte Probenhöhe umfasst, während der restlichen Messdauer deutet auf eine globale Änderung der Partikelgröße einer oder mehrerer Komponenten, z.B. durch Agglomeration, hin: Das Streuvermögen ist unter anderem von der Größe der streuenden Partikel abhängig [2].

Bereich 2 am unteren Rand des Probengläschens wird mittels der Peak-Area-Analyse ausgewertet. Das resultierende Flächen-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 6 dargestellt. Das Diagramm zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das für Positionsbereich 1 (vgl. Abb. 5).

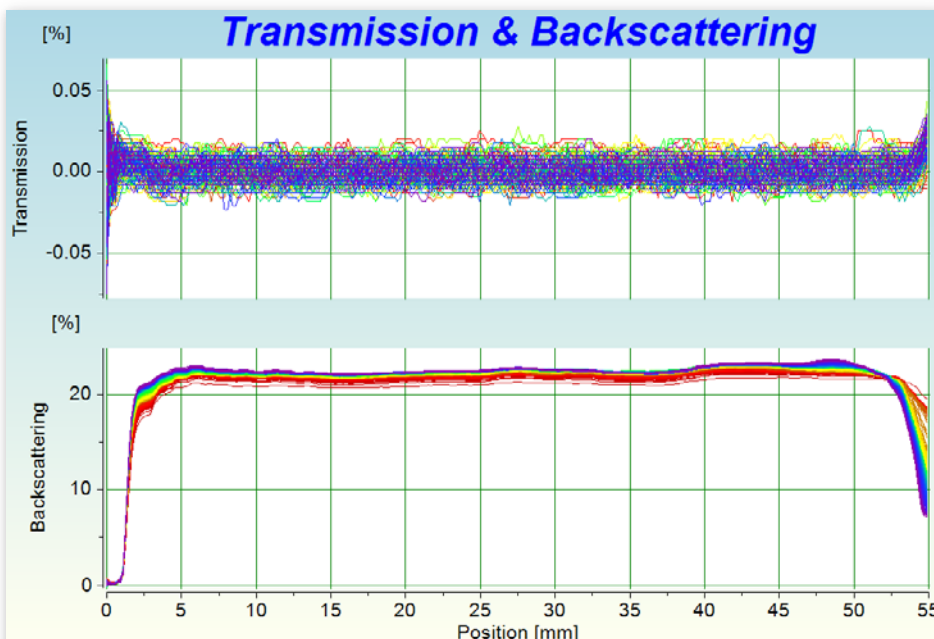


Abb. 3: Transmissions- (oben) und Rückstreuintensitätsdiagramm

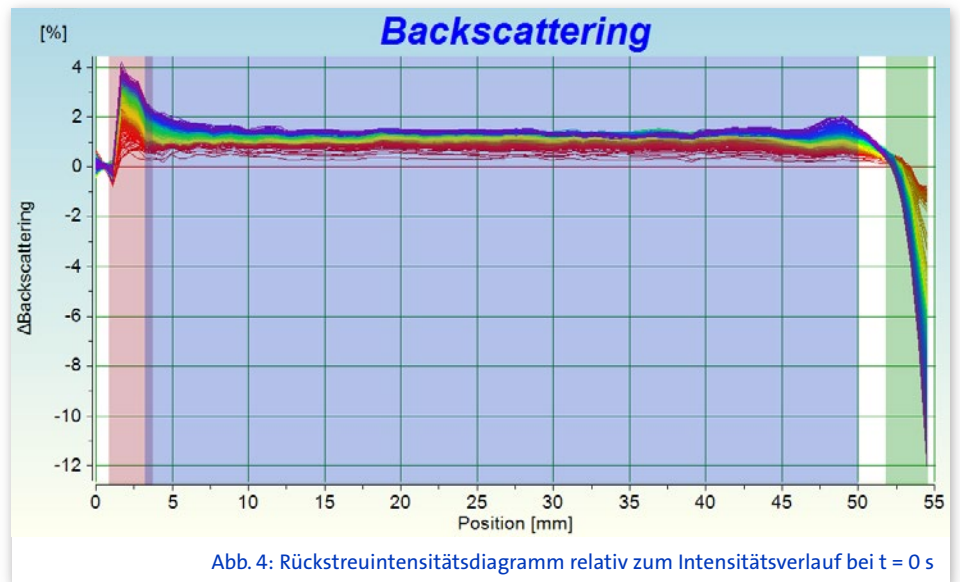


Abb. 4: Rückstreuintensitätsdiagramm relativ zum Intensitätsverlauf bei $t = 0$ s

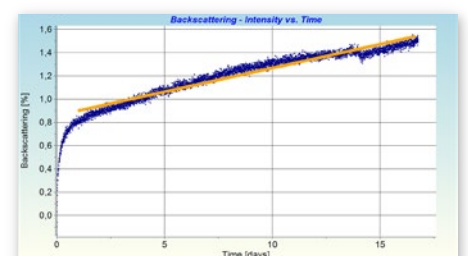


Abb. 5: Mittlere relative Rückstreuintensität in Bereich 1 vs. Zeit (Anstiegsrate: 0,04 %/d)

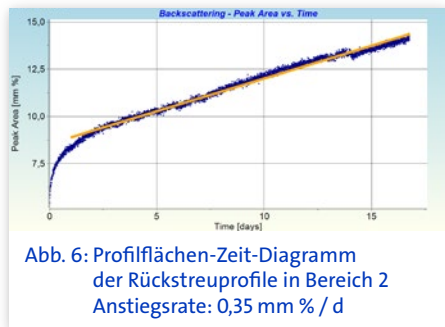


Abb. 6: Profilflächen-Zeit-Diagramm der Rückstreuprofile in Bereich 2
Anstiegsrate: 0,35 mm % / d

Auch hier nimmt das Signal (die Fläche unter der Rückstreukurve innerhalb des Bereichs) am ersten Tag deutlich zu, was ebenfalls auf die vermutliche global im Proteinshake stattfindende Abnahme von Luftbläschen zurückgeführt werden kann.

Im weiteren zeitlichen Messverlauf wird der analysierte Rückstreupik in seiner Fläche immer größer. Auch seine Breite nimmt mit der Zeit zu, wie in Abbildung 4 zu erkennen ist. Diese Beobachtungen sind durch eine verstärkte Streuung an sedimentierten Partikeln in diesem Bereich zu erklären.

Die Migrationsfront-Auswertung in Bereich 3 am oberen Rand des eingefüllten Probenvolumens bestätigt die Annahme eines Sedimentationsprozesses für einzelne Komponenten der analysierten Dispersion (s. Abb. 7).

Aus Abbildung 7 wird auch klar ersichtlich, dass sich die Migrationsfront innerhalb der ersten 3 Tage nur unwesentlich verschiebt. Zwischen dem 4. und 7. Versuchstag wandert die Position der Front dann mit einer mittleren Rate von 0,17 mm pro Tag um insgesamt etwa 0,5 mm nach unten, was auf eine sedimentationsbedingte Auftrennung der Komponenten zurückzuführen ist.

Vom 7. Versuchstag bis zum 12. Versuchstag bleibt die Position dann bei im Mittel 53,0 mm konstant. Anschließend wandert die Migrationsfront bis zum Ende der Versuchsdurchführung mit einer im Mittel konstanten Rate von 0,12 mm pro Tag weiter abwärts.

Aus dem eben beschriebenen und in Abbildung 7 dargestellten Verlauf wird ersichtlich, dass es zu Beginn der Messung im Probenbereich 3 zu keiner sedimentationsbedingten Intensitätsveränderung kommt. Ein Sedimentationsprozess scheint erst nach 4 Tagen einzusetzen.

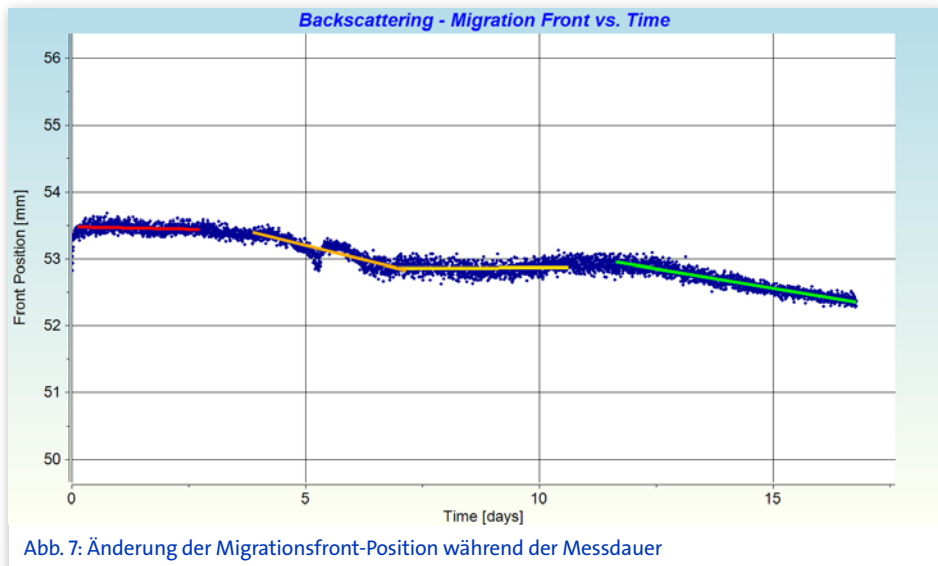


Abb. 7: Änderung der Migrationsfront-Position während der Messdauer

Zusammen mit den Ergebnissen aus Bereich 1 liegt der Schluss nahe, dass erst ab einer kritischen Partikelgröße, welche z.B. durch Agglomeration nach 4 Tagen erreicht ist, eine nennenswerte sedimentationsbedingte Auftrennung der Komponenten, und damit eine Verschiebung der Migrationsfront, einsetzt.

Nach dem 7. Versuchstag sind die sedimentierenden Partikel bereits bis unterhalb des Positionsbereichs 3 abgesunken. Zwischen dem 7. und 12. Versuchstag liegen in Bereich 3 nur noch Komponenten in der Mischung vor, die sedimentationsstabil sind.

Wie durch die Auswertung in Bereich 1 ersichtlich ist, kommt es aber weiterhin zu einer globalen Partikelgrößenänderung. Ein weiterer Teil der Komponenten erreicht nach 12 Tagen vermutlich ebenfalls eine kritische Größe, sodass erneut ein in Bereich 3 zu beobachtender Sedimentationsprozess eingeleitet wird.

Zusammenfassung

Mittels des Stabilitätsanalyzesystems MS 20 und der zugehörigen Software MSC wurde ein kommerziell erhältlicher Protein-Shake im Hinblick auf die Mischungsstabilität seiner Komponenten untersucht. Durch die Aufnahme von Transmissions- und Rückstreuintensitäts-Diagrammen über eine Messdauer von 16 Tagen und 18 Stunden konnte mithilfe verschiedener Auswertemöglichkeiten der MSC Software gezeigt werden, dass einige Komponenten der flüssigen Dispersion nicht langzeitstabil sind, wobei zwischen unterschiedlichen Destabilisierungsmechanismen unterschieden werden konnte.

Die Möglichkeit diese absolut nur sehr geringen Änderungen bereits nach kurzer Zeit zu detektieren bietet Herstellern solcher Shakes, sowie Herstellern von Dispersionen im Allgemeinen, die Chance quantitative und objektive Messergebnisse zu erhalten. Mit dem MultiScan 20 (MS 20) Stabilitätsanalyzesystem ist nach nur wenigen Tagen eine Vorhersage über Langzeitstabilität und etwaige Destabilisierungsprozesse möglich, wodurch Produkte zeit- und kosteneffizient optimiert werden können.

Literaturquellen

- [1] N. M. Cermak, P. T. Res, L. C. de Groot, W. H. Saris, L. J. van Loon, The American journal of clinical nutrition, 96 (6), 2012, p. 1454–1464.
- [2] G. Mie, Annalen der Physik 4 (25), 1908, p. 377–445.