

sofw journal

Home & Personal Care Ingredients & Formulations

powered by **SOFW**



Hochacyliertes Gellan Gum als funktioneller Polyacrylat-Ersatz in Emulsionen

N. Reichmuth, P. Huber, R. Ott

Hochacyliertes Gellan Gum als funktioneller Polyacrylat-Ersatz in Emulsionen

N. Reichmuth, P. Huber, R. Ott

Abstract

Aus den Erkenntnissen vorangehender sensorischer Forschungsprojekten über prädiktive Modelle wurde in der vorliegenden Arbeit analysiert, ob und wie die funktionellen Eigenschaften von Polyacrylaten in kosmetischen Emulsionen durch Biopolymere imitiert werden können. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine Kombination aus den beiden biotechnologisch hergestellten Naturstoffen Gellan Gum und Xanthan Gum in geeigneter Konzentration sowohl die sensorischen wie auch teilweise die stabilisierenden Eigenschaften eines Alkyl Acrylates ersetzen können. Mittels rheologischer Messungen im Oszillationsmodus wurde über das Speichermodul G' und den Plateauwert eine Korrelation zum sensorischen Attribut „Body“ hergestellt. Für die Beurteilung eines Polyacrylat-Imitats eignete sich zusätzlich das Attribut „Quickbreak“. Über die Messdaten des Rheologie-Spektrums wurde ermittelt, welche Biopolymer-Kombinationen dem Polyacrylat am ähnlichsten sind. In Form einer After Sun Cream-Gel-Rezeptur wurde zudem dargestellt, dass selbst ein trainiertes Sensorik-Panel keinen signifikanten sensorischen Unterschied zwischen den Acrylat- und Gellan Gum-Formulierungen feststellen konnte.

Einführung

Die Nachfrage an nachhaltigeren Kosmetikprodukten führt zu einer kritischeren Betrachtung der verwendeten Inhaltsstoffe. In diesem Zusammenhang werden ebenfalls die biologische Abbaubarkeit und die mögliche Bioakkumulation derselben beurteilt. Im Fokus sind dabei u. a. Substanzgruppen aus dem Bereich der Acrylsäure-Polymere, welche als Textur-Additive weit verbreitet in Gel- und Emulsions-Formulierungen im Einsatz sind (Stichwort „liquid plastic“). In diesem Zusammenhang wurde mittels einer Bachelor-Arbeit an der Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften (ZHAW Wädenswil, Schweiz) geprüft, ob es nebst dem Goldstandard Prüfung durch ein trainiertes Fachpanel [1] ein geeignetes alternatives Mess- und Beurteilungsverfahren gibt, welches zumindest eine Auswahl an sensorischen Attributen durch analytische Messwerte darstellen und gegebenenfalls vorhersagen lässt [2, 3]. Erkenntnisse aus vorangehender sensorischer Forschungs- und Entwicklungsprojekte über prädiktive Modelle zu Emulsionen ermutigten dazu, diesen Ansatz fokussiert auf Gelsysteme anzuwenden [4]. Insbesondere die sensorischen Attribute „Quickbreak“, „Body“ und „Longplay“ haben bei der Beurteilung der Polyacrylat-Sensorik einen besonderen Stellenwert eingenommen. Eine zuvor an der gleichen Hochschule durchgeführte Semester-Arbeit zeigte auf, dass ein hochacyliertes Gellan Gum von seiner Eigen-

schaft her ein interessanter Kandidat für die oben erwähnten Sensorik-Attribute darstellt. Entsprechend wurde 0,1 % und 0,2 % Gellan Gum (Kelcogel CG-HA) im Vergleich zu 0,1 % Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer (Carbopol ETD 2020) in einer After Sun Cream-Gel – Emulsion verglichen. Um die Wärmestabilität der Emulsionen zu garantieren (3 Monate bei 3°C, 20°C und 40°C), sind bei allen Rezepturen zusätzlich 0,4 % Xanthan Gum (Keltrol CG-SFT) eingesetzt worden. Die rheologischen Messwerte wurden entsprechend analysiert. Diese Resultate wurden zudem mit den sensorischen Feedbacks aus trainierten und untrainierten Panel-Tests verglichen und daraus Rückschlüsse gezogen und Erkenntnisse gewonnen.

Material und Methoden

Testformulierung

Die untersuchte Standardformulierung entspricht einer typischen o/w-Emulsion mit knapp 20 % Ölphasenanteil und einer Ausgangsviskosität von ca. 10000 mPas. Ergänzende stabilisierende Komponenten sind ein Emulgator und Xanthan Gum. Als textur-relevante Inhaltsstoffe in Bezug auf „Body“ und

„Quickbreak“ – Attribute sind jedoch primär das Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer resp. Gellan Gum zu nennen. In **Tab. 1** ist die verwendete Rahmenrezeptur ersichtlich. Als Vergleich wurde das Acrylate Crosspolymer durch Gellan Gum in verschiedenen Konzentrationen (0,1 % und 0,2 %) substituiert. Des Weiteren wurde eine Placebo-Emulsion hergestellt, welche weder Acrylate noch Gellan Gum enthält. Diese zeigte auf, welchen Einfluss das Acrylate Crosspolymer beziehungsweise Gellan Gum auf die Formulierung haben. Der Anteil an Xanthan Gum wurde in sämtlichen Emulsionen gleich gehalten (0,4 %). Die Beigabe von Natronlauge fällt bei den Gellan-Emulsionen weg, da der Rohstoff Gellan Gum die Gel-Struktur pH-unabhängig bildet.

Ermittlung der physikalischen Messdaten

Die rheologischen Messungen wurden mit dem Modular Compact Rheometer (MCR 2 00, Anton Paar) mittels Platte/Platte (PP25) bei konstanter Temperatur von 22 °C durchgeführt, die Daten mit der Software Anton Paar RheoCompass 1.20 aufgezeichnet. Nebst der klassischen Fließkurve wurde das viskoelastische Verhalten der Emulsionen im Oszillationsmodus aufgenommen. Hierbei wurden Speichermodul G' [Pa], Verlustmodul G'' [Pa], LVE-Bereich [Pa], Plateauwert [Pa], Fließpunkt $G' = G''$ und Verlustfaktor (G'/G'') ermittelt.

Ermittlung der sensorischen Daten

Die hergestellten Emulsionen wurden anhand einer ZHAW adaptierten Standardmethode nach ASTM (1997/2003) mittels einer klassischen Profilierungsprüfung evaluiert. Mustercodierung und Datensammlung erfolgten mit der FIZZ Sensory Software 2.47B (Biosystemes). Das auf *leave-on* trainierte Dienstleistungsfachpanel der ZHAW beurteilte die Attribute nach Pick up, Rub out und Afterfeel Phasen wie Dichte, Verteilbarkeit oder Einziehvermögen. Des Weiteren wurde das Protokoll mit Attributen, die spezifisch für Gele waren, ergänzt. Dabei handelt es sich um „Body“, „Quickbreak“ und „Longplay“. Der „Body“ wird zu Beginn der Prüfung während des Scherapplikation wahrgenommen. Er wird begrenzt durch den „Quickbreak“ und markiert das Zusammenbrechen der inneren Gelstruktur eines „cremigen Gelpolsters“ zu einer wässrigeren Form. „Longplay“ ist unabhängig vom „Body“ und kann über den Moment des „Quickbreak“ hinhalten. Das Attribut „Longplay“ nimmt ein spürbares Gleiten auf der Haut war.

Phase	Rohstoff	INCI	Anteil [%]
W1	Wasser demin.	Aqua	75,2
	Glycerin 99 %	Glycerin	2,0
W2	Keltrol CG-SFT	Xanthan Gum	0,4
W3	Carbopol ETD 2020	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,1
W4	NaOH 10 %	Sodium Hydroxide	0,3
Ö	TEGO Care PSC 3	Polyglyceryl-3 Dicitrate/Stearate	2,0
	Dermofeel Sensolv	Isoamyl Laurate	3,0
	Coconut Oil organic	Cocos Nucifera Seed Oil	6,0
	Myritol 312	Caprylic/Capric Triglyceride	6,0
	Eldew SL-205	Isopropyl Lauroyl Sarcosinate	3,0
	Dermosoft MCAV	Caprylyl Glycol, Dicaprylyl Glycol, Glyceryl Caprylate	1,0
T	Perfume Vital N123	Parfum	0,2
	HydraSynol IDL	Isosorbide Disunflowerseedate	0,5
	Alpha-Lupaline	Lupinus Albus Seed Oil, Triticum Vulgare (Wheat) Germ Oil	0,3

W=Wasserphase, **Ö**=Ölphase, **T**=Hilfs- und Wirkstoffe.

Grün=gleichbleibender Xanthan-Gehalt. **Orange**=substituierter Teil der verschiedenen Emulsionen.

Tab. 1 Rahmenrezeptur Acrylate0.1-Emulsion.

Dreiecksprüfung

Um zu beurteilen, ob die Substitution von Acrylates Crosspolymer durch Gellan Gum im Endprodukt erkannt wird, wurde nach ISO 4120:2007 eine Dreiecksprüfung mit einer statistisch geforderten Anzahl Testdurchgänge für ein angestrebtes Signifikanzniveau von 0,05 durchgeführt. Dabei wurde in einem ersten Durchgang die Referenzemulsion (Acrylate0.1-Emulsion) mit der Gellan0.1-Emulsion verglichen. In einem zweiten Durchgang wurde die Referenzemulsion mit der Gellan0.2-Emulsion verglichen.

Zusätzlich wurde die Dreiecksprüfung mit Laien ergänzt. Dabei wurde die Referenzemulsion (Acrylate0.1-Emulsion) mit der Gellan0.2-Emulsion verglichen. Dies um herauszufinden, ob untrainierte Konsumenten eine Umformulierung bemerken würden.

Zusammenhänge zwischen physikalischen und sensorischen Daten

Sämtliche Rohdaten wurden mit Excel Version 2013 bearbeitet. Um die Daten der verschiedenen Untersuchungsgebiete zu vergleichen, wurde die Software XLStat Version 2019 verwendet. Dabei wurden folgende Applikationen angewendet: Tests auf Normalverteilung, Pearson Korrelation und lineare Regression. Durch die Korrelationsanalyse können potentielle Zusammenhänge zwischen zwei Variablen eruiert werden. Anhand der Regressionsanalyse (Linearisierung) kann die Abhängigkeit bestätigt werden, sofern der R^2 Wert nahe beim

Wert 1 liegt. Zusätzlich wurde die Datenverteilung auf das Konfidenzintervall hin überprüft und nur diejenigen Modelle weiterbetrachtet, welche 95 % erfüllten.

Ergebnisse und Diskussion

Anhand der Fließkurven (Abb. 1) ist der Einfluss des Gellan-Anteils in Emulsionen ersichtlich. Durch die Erhöhung des Gellan-Anteils steigt die Viskosität der Emulsionen. Die Placebo-Emulsion weist von Beginn an die niedrigste Viskosität auf, da diese keine Gel-Struktur ausser eines Xanthan Gum-Anteils von 0,4 % beinhaltet. Auffallend ist die erhöhte Viskosität der Acrylate 0.1-Emulsion. Eine positive Korrelation bestand zwischen dem sensorisch wahrgenommenen Attribut Dichte und der gemessenen Viskosität. Die Linearisierung bestätigte diesen Zusammenhang ($R^2 = 0,907$).

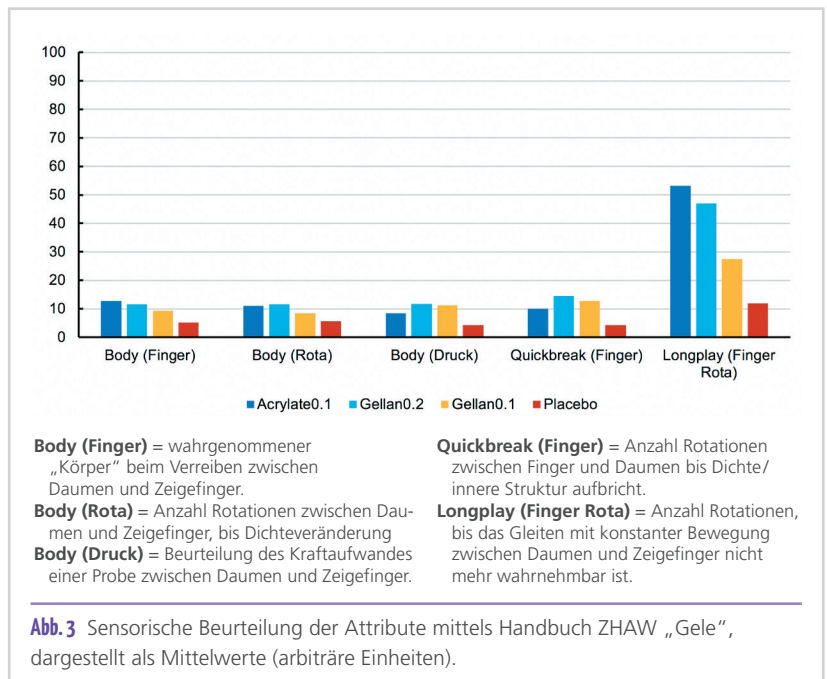
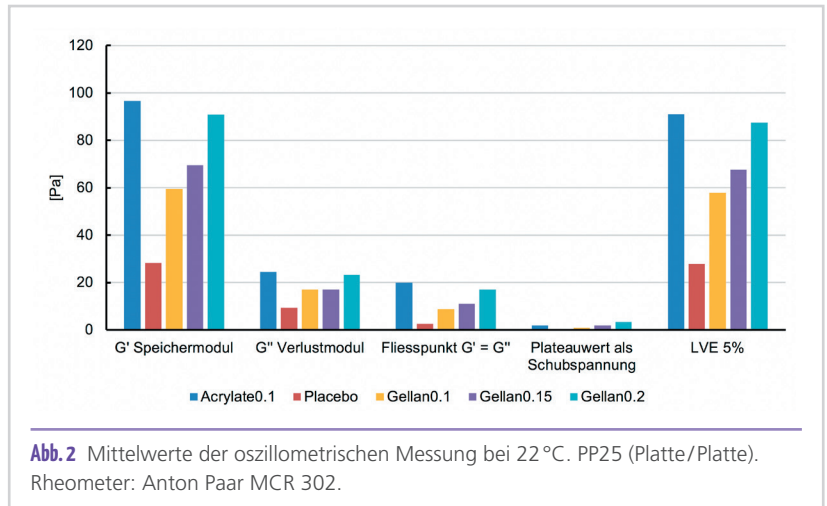
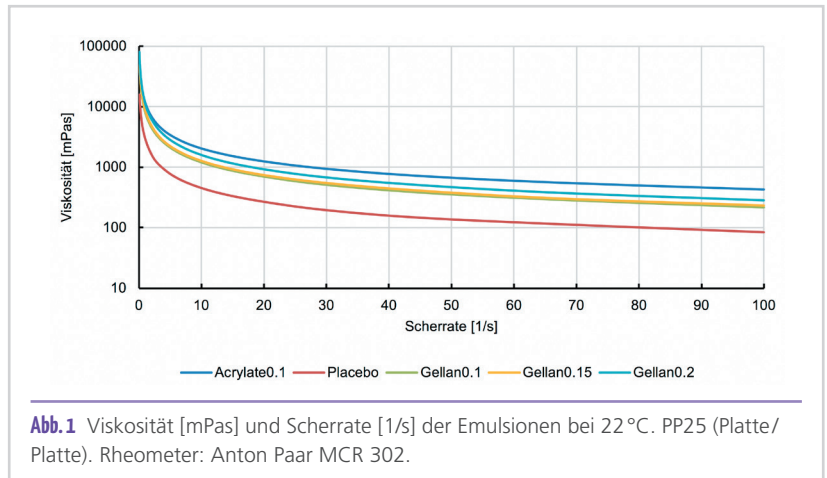
In Abb. 2 werden die Mittelwerte der oszillatorischen Messungen abgebildet. Signifikante Unterschiede zwischen den Emulsionen sind ausschliesslich beim Fließpunkt und Plateauwert vorhanden. Die Placebo-Emulsion weist wie erwartet das kleinste Speichermodul G' auf. Dies bedeutet, dass sie den geringsten elastischen Anteil, respektive die geringste Gel-Struktur beinhaltet. Die Acrylate 0.1- und Gellan 0.2-Emulsionen weisen die höchsten Speichermodulwerte auf, welche zudem auch durch höhere „Body“-Werte profiliert wurden.

Mit dem geringeren Anteil an Gellan Gum nehmen auch die Werte des Speichermoduls G' und somit des „Body“ ab. Diese Korrelation lässt sich durch Linearisierung zwischen Speichermodul und „Body“ (Rota) mit $R^2 = 0,977$ und dem Attribut „Body“ (Finger) $R^2 = 0,982$ bestätigen. Somit kann anhand der linearen Regression durch die Messung des Speichermoduls (x) die Ausprägung von „Body“ (y) dieser Emulsion gemäss dem Verhältnis $y = -39,83 + 11,83x$ beschrieben werden.

Werden die Messdaten der Gellan-Emulsion mit der Acrylate-Emulsion verglichen, ist erkennbar, dass durch die Erhöhung von Gellan Gum die Unterschiede zwischen der Acrylate-Emulsion und der Gellan-Emulsionen abnehmen. Das heisst je höher der Gellan-Anteil, desto ähnlicher werden die Emulsionen. Dies ist jedoch bei den Werten LVE-Bereich und Plateau-Wert nicht beobachtbar. Bei diesen Werten nimmt die Abweichung durch die Erhöhung des Gellan-Anteils von 0,15 % auf 0,2 % wieder enorm zu. So ist die Menge von Gellan Gum vorsichtig und gezielt einzusetzen, da eine zu hohe Dosierung sensorisch bemerkt werden könnte. Dies kann durch die Linearisie-

rung bestätigt werden, welche hohe Korrelationen zwischen Plateauwert und „Body“ (Rota) von $R^2 = 0,863$ ergeben hat.

In Abb. 3 wird ersichtlich, wie sich die Emulsionen sensorisch vor allem im Attribut „Longplay“ (Finger Rota) deutlich unter-



scheiden. So steigt die Ausprägung „Longplay“ mit der Erhöhung des Gellan Gum-Anteils.

Des Weiteren konnte in dieser Versuchsanordnung eine Korrelation von $R^2 = 1$ zwischen „Longplay“ und dem physikalischen Messwert Fließpunkt festgestellt werden. So geht bei diesem Rezepturtyp ein stark ausgeprägtes „Longplay“ mit einem hohen Fließpunkt einher.

Die beiden Emulsionen Acrylate0.1 und Gellan0.1 wurden mittels Dreiecksprüfungen verglichen. Bei einem Signifikanzniveau von 0,05 konnte das trainierte Fachpanel keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Emulsionen erkennen. Die Substitution von 0,1 % Acrylate Crosspolymer durch 0,1 % Gellan Gum wird mit 95 % Wahrscheinlichkeit in dieser Rezeptur sensorisch nicht bemerkt.

In einer zweiten Durchführung wurden die beiden Emulsionen Acrylate0.1 und Gellan0.2 verglichen. Hier wurde sensorisch ein eindeutiger und signifikanter Unterschied zwischen den Acrylate0.1- und Gellan0.2-Emulsionen wahrgenommen. Somit wird eine Substitution von 0,1 % Acrylate Crosspolymer mit 0,2 % Gellan Gum von trainierten Prüfern deutlich als Unterschied wahrgenommen.

Wie bereits erwähnt ist auffallend, dass durch die Erhöhung des Gellan-Anteils der Plateauwert stark steigt. Dieser wiederum korreliert stark mit dem Attribut „Body“, welcher durch ein „cremiges Polster“ beschrieben wird. So ist auch zu erklären, warum die Substitution durch 0,2 % Gellan Gum dem trainierten Panel aufgefallen ist.

Wenn Unterschiede durch ein trainiertes Panel erkannt werden, muss dies nicht unbedingt heissen, dass durch Konsumenten eine Umformulierung des Produktes sensorisch bemerkt würde. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine Dreiecksprüfung mit Konsumenten durchgeführt. Dabei wurden nur die Emulsionen Acrylate0.1 und Gellan0.2 verglichen. Die Substitution von 0,2 % Gellan Gum wurde von Laien nicht als signifikanter Unterschied (0,05) bemerkt. Daher kann berechtigterweise spekuliert werden, dass eine Umformulierung der verwendeten Rezepturen von Seiten des Kunden auch bei dieser Konzentration nicht bemerkt werden würde.

Schlussfolgerung

Eine Substitution von Acrylate Crosspolymer (0,1 %) scheint mit Gellan Gum (0,1–0,2 %) ohne grosse sensorische Auswirkungen möglich zu sein. Eine Substitution mit 0,1 % Gellan Gum wurde vom trainierten Panel nicht erkannt. Eine Substitution mit 0,2 % Gellan Gum wurde vom trainierten Panel erkannt, jedoch nicht durch ein untrainiertes Panel. Damit kann davon ausgegangen werden, dass Umformulierungen der hier verwendeten Cream-Gel Rezeptur durch Konsumenten nicht bemerkt werden. Der Einsatz von Gellan Gum muss gezielt dosiert werden, da eine zu hohe Konzentration sensorisch nicht unbemerkt bleibt, insbesondere durch die Veränderung der „Body“-Ausprägung (cremiges Polster).

Anhand physikalischer Messungen können zeitnah aufschlussreiche Aussagen über eine Auswahl sensorischer Ausprägungen von Hydrokolloiden in Emulsionen getroffen werden. Konkret in diesem Projekt erlauben die Messungen des Speichermoduls und Plateauwertes eine Aussage zum Attribut „Body“. Der Fließpunkt ermöglicht erste Aussagen zur Ausprägung des Attributes „Longplay“.

Danksagung:

Dieses Projekt wurde durch die zusätzliche Unterstützung der Schweizerischen Agentur für Innovationsförderung Innosuisse ermöglicht.

Referenzen

- [1] Huber P., Chapter: Sensory Measurement – Evaluation and Testing of Cosmetic Products in Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications Sakamoto E., Ed. Elsevier, 2017(2)
- [2] Gilbert, L., Picard, C., Savary, G., Grisel, M., Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 421 (2013) 150-163
- [3] Gilbert L., Savary G., Grisel M., Picard C.. Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements. Chemometr Intell Lab. 124 (2013): 21-31.
- [4] Huber P., Bongartz A., Cezanne M. L., Julius N., How Far Can We Predict Sensory Feelings by Instrumental Modeling? IFSCC Magazine 1 | 2018 1

Kontakt

Nadine Reichmuth | nreichmuth@bluewin.ch

Petra Huber | petra.huber@zhaw.ch

ZHAW Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

Life Sciences und Facility Management

Institut für Lebensmittel- und Getränkeinnovation (ILGI)

Grüntalstrasse 14 | Postfach | CH-8820 Wädenswil | Schweiz

Roman Ott | roman.ott@rahn-group.com

RAHN AG

Dörflistrasse 120 | CH-8050 Zürich | Schweiz