

Provenienz-Bestimmung von Chitosan

Welcher Herkunft ist dieses Lot Chitosan? Diese Fragestellung gewinnt immer mehr an Bedeutung, da dieser überaus interessante Rohstoff als Grundlage der Substitution vieler bedenklicher Rohstoffe wie z.B. Crosspolymer und Silikone in Frage kommt und auch diesbezüglich schon eingesetzt wird.

Viele Unternehmen, die Wert auf die Substitution von Crosspolymer, Silikonen und Vielem mehr wertlegen, sind naturkosmetisch ausgerichtet. Diese Ausrichtung bringt oftmals mit sich, dass Chitosan hierbei fungalen Ursprungs sein muss. Die Herkunft des Chitosans zu kennen und zu überprüfen ist hier essentiell, für die Unternehmen aber auch oft eine Hürde.

Die zugrundeliegende Fragestellung: „Ist dieses Lot Chitosan auch wirklich fungalen Ursprungs?“ ist nicht einfach zu beantworten, denn der Nachweis der Provenienz von Chitosan ist eine bisher nicht standardisierte Thematik. Weiterhin stellt sich Unternehmen generell vermehrt die Frage der Determination der Provenienz.

Nachfragen in dieser Hinsicht treten zunehmend verstärkt auf. Die im Folgenden zusammengefasst erläuterten Indizien sollen Betroffenen helfen, auf relativ einfachem und schnellem Wege eine Indizienkette zur Provenienz-Bestimmung von Chitosan zu erstellen. Die aufgeführten Indizienmethoden und deren Aussagekraft sind im Detail beschrieben und erleichtern dies. Diese sind schnell mit einfachen, analytischen Mitteln auszuführen. Basis hierzu ist die Umsetzung des jeweiligen Chitosans mit Salicylsäure sowie das Veraschen des Chitosans.

I. Determination der Provenienz

Für folgende, determinierte Chitosan-Provenienzen lassen sich Indizien-Nachweise relativ einfach darstellen:

- Marin – Krabbe
- Marin – Shrimps
- Fungal – unspezifisch

II. Indizienmethoden zur Provenienz-Bestimmung von Chitosan

- Sensorische Wahrnehmung eines Chitosan-Salicylatkomplexes.
- Farbzahl nach Lovibond und LAB-Farbraum-Bestimmung bei Induktion eines Salicylat-Komplexes.
- Farbzahl nach Lovibond und LAB-Farbraum-Bestimmung bei Induktion eines Salicylat-Komplexes.
- Trübungszahl nach 2100AN IS SA bei Induktion eines Salicylat-Komplexes.
- Löslichkeitsverhalten des Salicylat-Komplexes in EtOH.
- Optische Beschaffenheit des Asche-Rückstandes (insb. im Hinblick auf die Annahme einer Sklerotinfärbung).
- L*a*b*-Farbraumbestimmung des Asche-Rückstandes

III. Indikatoren zur Determination der Chitosan-Provenienz

Folgende, indikative Wege wurden identifiziert:

Salicylat-Komplexierung

Bezüglich einer Salicylat-Komplexierung ist folgendes Reaktionsverhalten als Funktion der Provenienz gegenwärtig feststehend:

Als Funktion der Provenienz lässt sich anhand der Umsetzung mit Salicylsäure beobachten, dass sich bezüglich der Chitosan-Provenienz ein differenzierbares Reaktionsverhalten zeigt bezüglich:

- Farbumschlag bei Umsetzung,
- Löslichkeitsverhalten,
- Verfügbarkeit von freier Salicylsäure.

Veraschen des Chitosans

Als Funktion der Chitosan-Provenienz lässt sich der entsprechende Ascherückstand differenzieren.

III.1. Sensorische Wahrnehmung eines Chitosan Salicylates

Chitosan-Provenienz	Farbe des Salicylat-Komplexes	Löslichkeit	Erscheinung
Marin - Krabbe	orange / rosa	vollständig löslich	klar
Marin - Shrimps	beige / gelb-rosa	vollständig löslich	klar
Fungal - unspezifisch	kein Farbumschlag	teil-löslich	trüb

Bezüglich der Vergelung in Wasser ist generell zu berücksichtigen, dass diese neben der Provenienz eine Funktion der Molmassen-Verteilung des Chitosans ist. In der Folge ist der Komplex konzentriert anzusetzen. Somit kann die Molmassen-Verteilung bezüglich der Determination des Indikators vernachlässigt werden.

III.2. Viskosität und Löslichkeit der bezeichneten Komplexe in EtOH

Werden die bezeichneten Salicylat-Komplexe in EtOH aufgenommen, so ergibt sich ein differenzierbares Viskositätsverhalten:

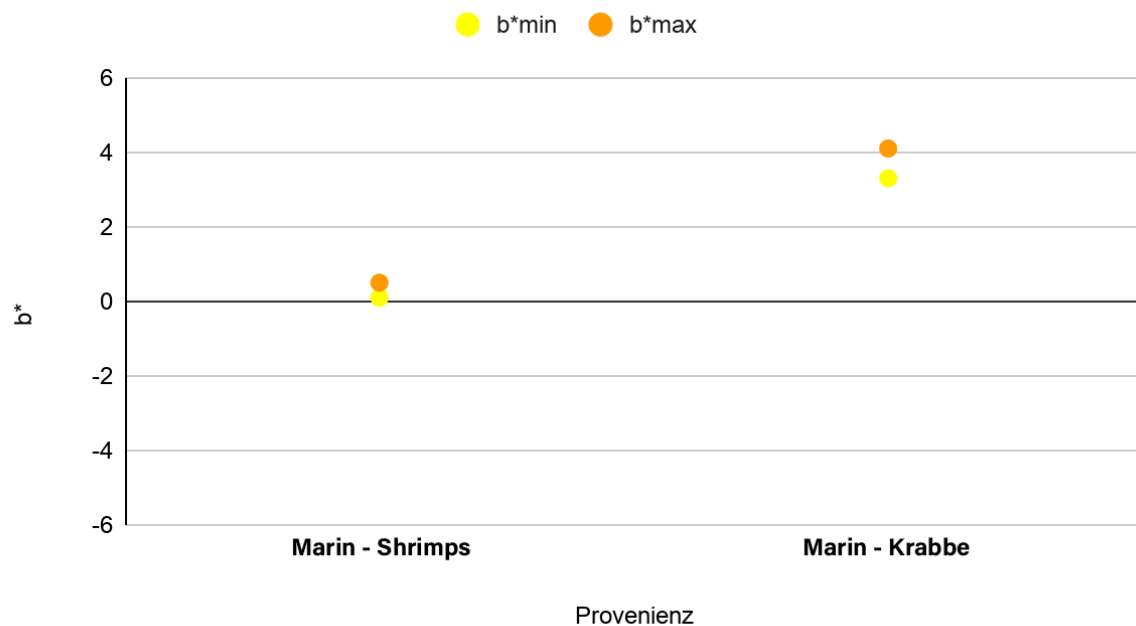
Chitosan-Provenienz	Viskosität [mPas]	
	V_{min}	V_{max}
Marin - unspezifisch	235	630
Fungal - unspezifisch	vergelt nicht stabil	vergelt nicht stabil

Als deutlich geringere Funktion der Molmassenverteilung des Chitosans vergelt der Salicylat-Komplex in EtOH im Vergleich zur Verdünnung mit Wasser. Diese Eigenschaft lässt als unwesentliche Funktion der Molmassenverteilung eine Identifikation von marinem Chitosan im Vergleich zu fungalem zu, da fungales Chitosan kein stabiles, alkoholisches Gel bei Aufnahme des Salicylat-Komplexes bildet.

III.3. Einordnen der bezeichneten Komplexe – gelöst in EtOH im Farbraum – Farbzahlbestimmung nach Lovibond

Chitosan-Provenienz	Gleitende Spannweite	
	b^*_{min}	b^*_{max}
Marin - Shrimps	0,1	0,5
Marin - Krabbe	4,0	5,0
Fungal	-	-

Gelb-Anteil als Funktion der Provenienz



Es kristallisierte sich heraus, dass der bezeichnete Salicylat-Komplex in Abhängigkeit der determinierten Provenienz als Funktion des Gelbanteils (b^*) im $L^*a^*b^*$ -Farbraum signifikant differenziert.

Im Vergleich zur Viskositätsbestimmung ist hier weiterhin differenzierbar, ob es sich um Krabben- oder Shrimps-Chitosan handelt.

III.4. Trübungszahl der Salicylat-Komplexe in EtOH - nach 2100AN IS SA

Chitosan-Provenienz	Gleitende Spannweite	
	TNU _{Min} - Gefäßboden	TNU _{Max} - Gefäßboden
Marin - Krabbe	50	150
Marin - Shrimps	500	800
Fungal - unspezifisch	>50000	>50000

Der in EtOH aufgenommene Salicylat-Komplex ist bezüglich einer Krabben-Provenienz nahezu klar, bezüglich einer Shrimps-Provenienz trüber um den Faktor 5-10. Der in EtOH aufgenommene Salicylat-Komplex ist bezüglich einer Fungal-Provenienz nicht stabil – eine forcierte Trübung geht folglich einher.

III.5. pH-Wert des Salicylat-Komplexes in Wasser

Chitosan-Provenienz	Gleitende Spannweite	
	pH _{min}	pH _{max}
Marin - Krabbe	4,2	5,2
Marin - Shrimps	2,2	3,0
Fungal - unspezifisch	3,2	4,0

Es ist zu erkennen, dass die Provenienz eine Auswirkung auf die Ausprägung einer Salzbrücke zwischen Chitosan und Salicylsäure hat. Bezüglich Krabben-Chitosan ist die Salzbrücke ausladend ausgeprägt. Dies hat insofern eine Auswirkung auf die Elektronenwolke des Komplexes, als dass Licht im sichtbaren Bereich absorbiert wird. In der Folge bildet sich ein rosa-oranger Chelatkomplex. Durch die forcierte Bindung der Säure an das Chitosan ist die Säure-Eigenschaft geschwächt.

Shrimps-Chitosan zeigt diese ausladende Eigenschaft nicht – es wird keine bezeichnete chromophore Eigenschaft beobachtet. In der Folge liegt hier mehr freie Salicylsäure vor, die über ihr Löslichkeitsprodukt geringfügig in Lösung geht. Der pH-Wert konvergiert hier gegen die Stärke der Säure.

Fungales Chitosan induziert ebenfalls keinen rosa-orangen Chelatkomplex. Generell liegt hier eine Trübung der Lösung vor. Die Salicylsäure konvergiert nicht hinsichtlich der Säurestärke gegen das Löslichkeitsprodukt. Das Fenster der gleitenden Spannweite ist folglich zwischen den zuvor bezeichneten Provenienzen anzuordnen.

III.6. Asche-Rückstand – Chitosan

Bezüglich eines Chitosan-Asche-Rückstands lassen sich optisch deutlich unterschiedliche Färbungen feststellen. Dies gilt insbesondere bezüglich einer vollständigen Veraschung.

Chitosan-Provenienz	Asche-Färbung	Auffälligkeit
Marin - unspezifisch	schwarz-braun	-
Fungal - unspezifisch	weiß	teils schwarze, separierte Anteile

Bezüglich der visuellen Beurteilung des Asche-Rückstandes lassen sich fassliche Differenzierungen hinsichtlich der Chitosan-Provenienz erkennen. Hierbei ist insbesondere fungales Chitosan kennzeichnend, da es einen spezifischen, hellen, weißlichen Ascherückstand bildet.

III.7. L*a*b*-Farbraumbestimmung des Asche-Rückstandes – gleitende Spannweite

Bezüglich einer L*a*b*-Farbraumbestimmung des Asche-Rückstands sind auf Basis der bisher untersuchten Proben folgende, differenzierbare Farbräume anzunehmen – unabhängig von der Farbtiefe der Asche:

Chitosan-Provenienz	Marin				Fungal	
	a1,2(-128) – 127	15	10	2	3	5
b1,2(-128) – 127	32	13	25	20	13	4



Es ist festzustellen, dass als Funktion der Provenienz des Chitosans sich ein Asche-Rückstand hinsichtlich der Färbung differenziert. Nach dem aktuellen Stand der Forschung der bpc specialties auf Basis von Proben mit gesicherter Provenienz sind bisher die bezeichneten Farbräume determiniert. Diese sind bereits optisch – mit dem Auge – und bezüglich einer indirekten L*a*b*-Bestimmung des Farbraumes als Funktion der Provenienzen signifikant differenzierbar: es gibt bisher keine Überlagerungen der Vertrauensbereiche bezüglich der Farbrichtung.

IV. Fazit

Es gibt viele, analytisch einfach zu erfassende Indizien, die in Summe eine Aussage zur Provenienz von Chitosan zulassen.

Wenn also tatsächlich das Ziel darin besteht, beispielsweise im Rahmen einer Wareneingangskontrolle die Provenienz von Chitosan zu prüfen, so sollte der Weg über eine Indizienkette für viele Unternehmen ein gangbarer sein.

bpc specialties GmbH
Dr. Oliver Brabänder

Die bpc specialties unterhält das Kompetenzzentrum bpc laboratories. Dieses ist darauf spezialisiert, sehr praxisnahe Untersuchungen durchzuführen. bpc laboratories hat sich auf die Analyse und auf das Formulieren mit Biopolymeren spezialisiert. Hierbei steht das Formulieren, Forschen und Entwickeln nach biomimetischen, der Natur nachempfundenen, Gesichtspunkten im Vordergrund. Bezüglich Fragen zu bpc specialties oder eigenen Projekten kann zu den auf der Website der bpc specialties genannten Ansprechpartner Kontakt aufgenommen werden: www.bpc-specialties.de