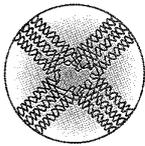


Zum Quellen und Auflösen im Stoffsystem Agar/Wasser/Zucker

Swelling and Dissolution in the Agar/Water/Sugar System

Chr. Sievering und
F. H. Schneider,
Essen,
Germany



Das Auflösen von Agar-Granulat als erste Stufe der Produktion von Geleeartikeln bestimmt wesentlich die Qualität des Süßwarenproduktes. Berichtet wird über Versuchsergebnisse zum System Agar/Wasser/Zucker, die den Auflösungsvergang unter Einfluß der Temperatur als Abfolge der Schritte Quellen und Solvatablösung in einer wasseraktiven äußeren Phase verständlich machen.

1 Einleitung

Das Hydrokolloid Agar hat in der Lebensmittelproduktion und speziell als gelbildende Komponente in der Süßwarenproduktion wegen seiner wasserstrukturierenden und rheologischen Eigenschaften als Verdickungsmittel breite Anwendung gefunden. Zuckergelée auf Basis von Agar unterscheiden sich deutlich von Gelatine-basierten Produkten: sie verhalten sich charakteristisch plastoviskos mit lediglich geringen elastischen Anteilen und zeigen ein muschel-förmiges Bruchbild.

Agar wird als natürliches Polysaccharid extraktiv aus den Zellwänden einiger Rotalgenarten gewonnen. Aus der Extraktlösung entsteht ein wäßriges Gel, das zu einem Xero-Gel getrocknet und vermahlen wird. Für die industrielle Herstellung von Zuckergelen wird der Rohstoff Agar zunächst separat in Wasser zu einem vernetzungsfähigen Sol aufgelöst und durch Eindampfen konzentriert. Erst danach entsteht durch Zugabe der übrigen Rezepturbestandteile (Zucker, Glukosesirup, Farb- und Aromastoffe) die fertige Gießmasse. Mit den folgenden Betrachtungen wird versucht, das Auflösen von Agar anhand eines Analogiemodells für die molekularen Strukturumwandlungen verständlich zu machen.

As the first step in producing gelled substances, the dissolution of agar granulate plays a key role in determining the quality of the foods produced. This paper presents results of experiments with an agar/water/sugar system. From the experimental results the dissolution process can be better understood. This temperature dependent process consists of several steps, beginning with particle swelling followed by separation of solvate molecules into a water-active solvent phase.

1 Introduction

The hydrocolloid agar has found wide application as a thickening agent in foodstuff production, in particular as a gelatinizer for sweets and candies. Its rheological properties and water-structuring characteristics are the primary reasons for its widespread use. Sugar gels based on agar are considerably different from gelatin-based products: they are plasto-viscous with only a small elastic component and they exhibit a conchoidal fracture pattern.

Agar is a natural polysaccharide extracted from the cell walls of several types of red alga. From the extract solution one obtains an aqueous gel that is dried and ground to a xero-gel. For industrial production of sugar gels, agar is first dissolved in water to form a cross-linkable sol and then concentrated via evaporation. Afterwards, the addition of the balance of ingredients (sugar, glucose syrup, colorants, and flavoring) yields the finished castable product. In the following, we attempt to understand how agar dissolves by considering a model that describes molecular/structural changes that occur in this process.

2 Molecular Structural Changes

To understand how the gel structures dissolve, one must first visualize how such structures originate (see Fig. 1). During cooling of a colloidal agar solution, there are three distinct steps in forming a gel. The first is the coil/helix transition, which was observed by Hayashi et al. [1] to occur at ~50°C. This change in the polymer structure is limited, however, to individual polymer chains. The second step includes formation of double helices between 37°C and 32°C, which leads to crosslinking between polymer chains. It is here that one can first consider the material to have a "gel" structure [2]. According to Arnott et al. [3] completion of gelation in the third step involves packing of the double helices into large aggregates, termed "super helices". The result is a heterogeneous network with regions of high and low polymer concentration.

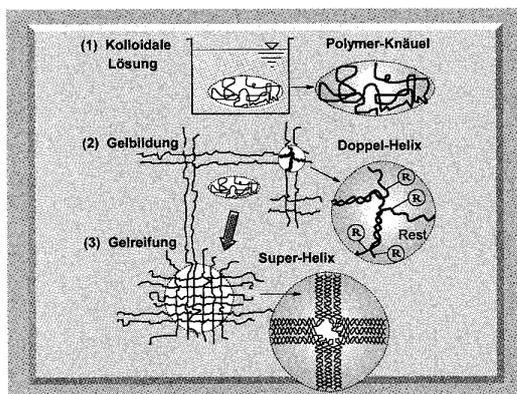
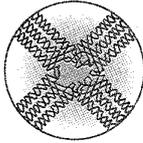


Abb. 1
Entstehungsstufen gereifter
Gelnetzwerke aus der
kolloidalen Lösung
Fig. 1
Genesis of the gelnetwork
out of a colloidal solution

Abb. 4
spezifische Quellvolumina von Agar
 V_Q – Quellvolumen der dispersen Phase
 V_{sp} – spezifisches Quellvolumen
 M_A – Masse des trockenen Agars

Fig. 4
Specific swelling volume
 V_Q – swelling volume of the disperse phase
 V_{sp} – specific swelling volume
 M_A – mass of agar (dry matter)



Gelöste Zuckermoleküle dringen nicht in das Netzwerk des Agarpartikels ein. Die wasseraktive äußere Phase vermindert die Triebkraft zur Solvation. Der Einfluß der Saccharose auf das spezifische Quellvolumen kompensiert zum Teil die Wirkung der Temperatur. Dieser Befund stützt das osmotische Modell zumindest qualitativ.

4.2 Kinetik des Quellens und AuflöSENS (Abb. 5)

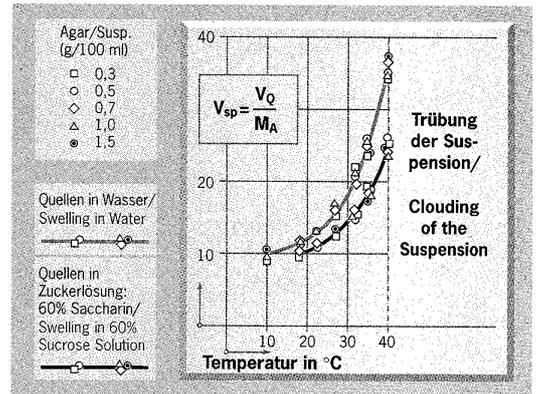
Der zeitliche Verlauf der Viskosität einer 1,5%igen Agarlösung mit Zuckergehalten bis zu 60 % wurde im Rührkessel-Experiment untersucht. Die Aufheizkinetik wird vom Zuckergehalt beeinflusst, liegt jedoch für alle Versuchsvarianten zwischen den beiden T-Kurven. Vom Einfluß des Zuckers auf die Quell- und Auflösungsvorgänge des Agars ist der Einfluß des Zuckers auf die Viskosität der Suspension durch Referenzversuche ohne Agar zu eliminieren: die Drehmomente der Agar-suspensionen sind auf jene der korrespondierenden agarfreien Zuckerlösungen bezogen und als relative Drehmomente M_{rel} aufgetragen.

Auflösen von Agar in reinem Wasser liefert den Drehmomentverlauf entsprechend der Abb. 2: Anstieg aus dem Partikel-Quellen und Abfall aus dem Ablösen der Solvate. Mit zunehmendem Saccharosegehalt werden jedoch die Maxima erniedrigt und zu größeren Zeiten verschoben, und der Kurvenabfall flacht insgesamt deutlich ab. Bei einem Zuckergehalt von 50 % tritt im betrachteten Zeitraum ein Maximum nicht mehr auf, und bei 60 % ist der Kurven-Anstieg signifikant verzögert.

5 Diskussion

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß der Vorgang des AuflöSENS von Agar mit Hilfe der postulierten fiktiven Membran als osmotischer Triebkraftmechanismus der Solvation beschrieben werden kann. Das Diaphragma verhindert unterhalb der Lösetemperatur ein Austreten der Agarmoleküle aus dem Partikelverband, und seine mechanische Stabilität ist maßgebend für den Aufbau des intrapartikulären Druckes. Die Wasseraktivität des Partikelnetzwerkes ist Ursache für dessen Bestreben, Wasser aufzunehmen. Die Solvation der Polymerketten ist notwendige Voraussetzung für das Auflösen der Netzwerkstrukturen. Um sich einer Modellvorstellung über das Quellen und Lösen eines Agarpartikels zu nähern, sind zwei alternative Grundannahmen denkbar.

Bei **diskontinuierlicher** Betrachtung wird eine wiederkehrende Abfolge aus drei konsekutiven Schritten zugrundegelegt: Permeieren von Wasser/Solvatbilden und Quellen/Solvatablösen/ usw. Die fiktive Membran erfordert eine Unterscheidung nach ihrer Funktion an der Partikeloberfläche: einerseits als Grenze zwischen noch nicht solvatisiertem Xero-Gel und äußerer Phase („Xero-Grenze“) und andererseits als Diaphragma zwi-



5 Discussion

These results support the proposed model for the dissolution of agar in which a postulated semipermeable membrane is used to describe the osmotic driving force of solvation. Below the solubility temperature, the membrane prevents escape of the agar molecules from the particle. The mechanical stability of the membrane is a measure of the pressure built up between particles. The water activity of the particle network accounts for its tendency to take up water. Solvation of the polymer chains is necessary for the dissolution of the macromolecular network structure. To come up with a model of swelling and dissolution of an agar particle, two different basic assumptions can be made.

Assuming a **discontinuous** process three consecutive steps are taken into account: permeation of water, followed by solvate formation and swelling, and then separation of the solvate from the particle. The postulated membrane has two distinct functions on the particle surface: on one hand it serves as an interface between the yet to be solvated xero gel and the solvent phase (the xero-interface), and on the other it acts as a diaphragm between the solvated outer surface of the particle and the surrounding solution (the solvate-membrane). As water permeates the membrane and a solvated outer shell forms on the particle, the xero gel is drawn inwards; correspondingly, the growth of the solvated zone causes the solvate membrane to extend centrifugally outwards. The membrane allows water to permeate, but holds the solvate zone in place at the xero gel core. This stepwise process can be described as an onion-skin model. The plausibility of a functional change of the membrane will next be examined.

For a **continuous** model one may likewise consider the xero gel surface as a membrane, although the xero gel will be totally solvated throughout. The growing solvate layer expands the solvate membrane permanently, until it no longer functions as a diaphragm and the solvate dissolves into the solvent phase. This type of model, which may be termed a "spiral-model", provides a better explanation for the sharp increase and high value of the torque following the swelling step for the case of agar dissolved in pure water.

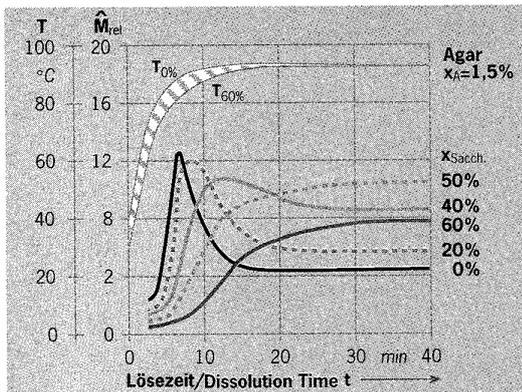


Abb. 5
Quell- und Auflöseverhalten von Agar in Saccharoselösungen
 M_{rel} – Drehmoment der Agarsuspension bezogen auf das Drehmoment des reinen Lösemittels
 T – Temperatur der Suspension
 $T_{0\%}$ – Aufheizkinetik für reines Wasser
 $T_{60\%}$ – Aufheizkinetik für eine 60 % ige Saccharoselösung

Fig. 5
Swelling and dissolution of agar in saccharose solution
 M_{rel} – torque for the agarsuspension divided by the torque for pure solution
 T – temperature
 $T_{0\%}$ – heat-up kinetic for pure water
 $T_{60\%}$ – heat-up kinetic for a 60% saccharose solution

schen solvatisierter Randzone und Umgebung („Solvat-Membran“). Mit dem Eintreten von Wasser und dem Entstehen einer solvatisierten Randzone zieht sich die Xero-Grenze zentripetal zurück; mit dem Wachsen der solvatisierten Zone weitet sich die Solvat-Membran zentrifugal auf. Sie läßt Wasser eindringen, hält aber die Solvat-Zone am Xero-Gelkern. Das schrittweise Wandern der fiktiven Membran bedeutet einen konsekutiven Funktionswechsel zwischen Xero-Grenze und Solvat-Membran. Die schichtweise Abfolge könnte eine Bezeichnung als „Zwiebel-Modell“ rechtfertigen. Die Plausibilität des Funktionswechsels der Membran sei zunächst dahingestellt.

Für ein **kontinuierliches** Modell ist ebenfalls die Wirkung der Oberfläche des Xero-Gels als fiktive Membran zugrundezulegen, aber das Xero-Gel wird permanent bis zum Zentrum durchsolvatisiert. Die wachsende Solvatschicht weitet die Solvat-Membran permanent auf, bis diese als Diaphragma versagt und das Solvat in die äußere Phase entläßt. Ein so zu bezeichnendes „Schnecken-Modell“ könnte den steilen Anstieg und das hohe Niveau des Drehmoments als Abschluß der Quell-Stufe im Falle einer rein-wäßrigen Umgebung besser erklären und käme ohne Funktionswechsel aus. Werden Auswirkungen des Zuckers der äußeren Phase auf den Drehmomentverlauf einbezogen, so ließen sich allerdings auch Argumente für ein Zwiebel-Modell finden. Eine vertiefte Modelldiskussion erfordert weitere Befunde, insbesondere zum Drehmomentverlauf bei höheren Temperaturen, weil der Widerstand gegen die Membranweitung und die Diffusion beeinflußt werden. Geklärt werden muß, ob sich bei Zuckergehalten über 50 % ein Maximum findet und ob sich Zuckeranreicherung über der Membran auswirken kann.

Als gesichert kann gelten, daß das Auflösen von Agar insgesamt als ein konsekutiver Vorgang mit einer Quellstufe (Solvatisieren) und einer anschließenden Solvat-Ablösestufe (Entstehen einer kolloidalen Lösung) anzusehen ist, der einerseits vom Temperaturniveau und damit von der Aufheizkinetik, andererseits von der Wasseraktivität der äußeren Phase bestimmt wird.

Die Verfasser danken Herrn Dipl.-Ing. U. Rütte für wertvolle Ratschläge zur Versuchstechnik. Die experimentellen Untersuchungen wurden von der Firma WISSOLL in Mülheim an der Ruhr in großzügiger Weise gefördert.



Also, the function of the membrane doesn't change in this model. However, one can produce arguments for the „onion-skin“ model when one considers the effects of the solvent phase sugar on the torque behavior. A more comprehensive analysis of the models would require additional data. In particular, one could measure the torque curve at higher temperatures, because the resistance to membrane expansion and the diffusion would both be affected. Further work is required to determine if a maximum in the torque is obtained at sugar contents greater than 50%, and whether sugar enrichment can have an effect across the membrane.

One conclusion is definite: the dissolution of agar proceeds in consecutive steps, including swelling (solvation) followed by separation of the solvate (the formation of a colloidal solution). The dissolution process is controlled by the temperature (which in turn controls the heat-up kinetics) and by the water activity of the solvent phase.

The authors thank Dipl.-Ing. U. Rütte for important recommendations concerning experimental applications. The company WISSOLL in Mülheim an der Ruhr has given a generous support for these investigations.



- [1] Hayashi, A., Kinoshita, K., Kuwano, M., and Nose, A. Polymer J. 11 (1977) No. 5, p. 485.
- [2] Rees, D. A. Carbohydrate Chem. and Biochem. 24 (1996), p. 267.
- [3] Arnott, S. A. et al., Molecular Biology 90 (1974), p. 269.
- [4] Vollmert, B., „Grundriß der molekularen Chemie“, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1980.
- [5] Sievering, C., „Zur Rheologie kolloidaler Dispersionen - Entwicklung von Strukturmodellen am Stoffbeispiel Agar/Wasser/Zucker“, Dissertation, Universität GH Essen, Essen 1993.