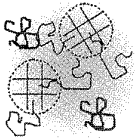


Bedeutung der Fließeigenschaften von Agar/Wasser/Zucker-Suspensionen bei der Herstellung von Geleeartikeln

Significance of Agar/Water/Sugar Suspension Flow Properties during Production of Jellies

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



Bei der Herstellung von Zuckergelee auf der Basis von Agar als Geliermittel wird üblicherweise zunächst der Agar in reinem Wasser aufgelöst, um eine vollständige Auflösung sicherzustellen. In dieser Arbeit wird anhand experimenteller Befunde belegt, daß Agar bei Einhaltung definierter Randbedingungen auch in einer Zuckerlösung vollständig auflösbar ist. Damit ist eine Vereinfachung des Herstellungsprozesses der Geleegießmassen möglich. Auf der Basis eines osmotischen Triebkraftmodells wird der Zusammenhang zwischen stofflichen und prozeßtechnischen Parametern diskutiert.

1. Einleitung

In der Süßwarenbranche kommt den Agar/Wasser/Zucker-Suspensionen bei der Herstellung von Gelee-Artikeln eine zentrale Bedeutung zu. Sie bilden die Grundlage der Gießmassen und bestimmen wesentlich die rheologischen und damit die sensorischen Eigenschaften des Endproduktes. Die Qualität der Gießmasse ist sowohl vom molekularen Aufbau des Agars und damit von der Agarsorte als auch vom Strukturzustand des Agars abhängig. Auswahl der Rohstoffe und Aufbereitung des eingesetzten Agarpulvers sind somit qualitätsbestimmende Merkmale für die Gießmasse und für das Endprodukt. Voraussetzung für die Ausbildung eines homogenen Gelnetzwerkes mit maximaler Gelfestigkeit sind in der Gießmasse vollständig gelöste Agarpartikel. Nach Behrens [1] beeinflussen sowohl hohe Agarkonzentrationen als auch die Anwesenheit von Zucker die Auflösung des Agars negativ. Daher ist es üblich, bei der Herstellung der Gießmassen das Agarpulver zunächst mit Wasserüberschuß aufzulösen und durch Eindampfen zu konzentrieren, bevor Saccharose und Glukosesirup eingearbeitet werden.

In einer Arbeit der Verfasser [2] wurde dargelegt, daß beim Auflösen des Agarpulvers in wäßriger Umgebung zwei Teilschritte zu unterscheiden sind: beim Quellen dringt Wasser in die zunächst trockenen Agarpartikel

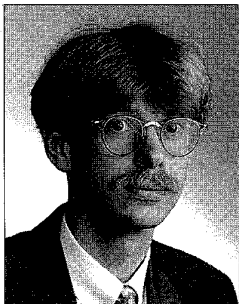
When producing jellies using agar as the gelling agent, usually the agar is first dissolved in pure water to insure its complete dissolution. This work presents experimental evidence that under certain conditions agar can also be completely dissolved in a sugar solution. This makes it possible to simplify the production process for making pourable liquid jellies. The relationship between material and process parameters are discussed in terms of an osmotic driving force model.

1 Introduction

Agar/water/sugar suspensions are extremely significant in jelly production. They are the basis of the castable mixture and in large part determine the rheology and ensuing sensory properties of the end product. The quality of the castable mixture depends on the agar molecular structure, type and structural conditions. To obtain a homogeneously formed gel network with maximum gel strength, it is essential that the agar particles be fully dissolved in the solution. According to Behrens [1] agar dissolution is negatively influenced by high agar concentrations or the presence of sugar. When preparing the castable fluid, it is thus common practice to first dissolve agar powder in an excess of water and then to concentrate it by evaporation before adding sucrose and glucose syrup.

In a previous publication [2] we showed that there are two distinct steps in dissolving agar powder in water. First, during swelling water penetrates into the initially dry agar particles and solvates the molecules. Afterwards, the solvated macromolecules detach from the particle and diffuse as molecular coils into the increasingly concentrated colloidal outer phase. The detachment of the polymer chains results ultimately in the dissolution of the particle.

The objective of this work was to characterize the transition from the particle suspension (in which agar particles are not yet dissolved) to the colloidal molecular suspension of completely dissolved agar, and, in particular, to determine, via analysis of the suspension's flow properties, the influence of sugar on this process. If a suitable method can be found to determine if complete dissolution of agar in sugar solution occurs, the jelly production process could be simplified by eliminating the need to dissolve agar in pure water.



Dr.-Ing. Christoph Sievering

Jahrgang 1962, Studium Maschinenbau/Verfahrenstechnik an der Universität GH Essen, 1993 Promotion auf dem Gebiet der Rheologie kolloidaler Systeme im Fachgebiet Lebensmittel-Verfahrenstechnik. Anschließend Industrietätigkeit bei der VEB-AG.

born in 1962, studied mechanical engineering at the University GH Essen, where he received his doctorate in 1993 with a dissertation on the rheology of colloidal systems with an emphasis on foodstuff processing. He is presently employed at Veba-Oel AG.

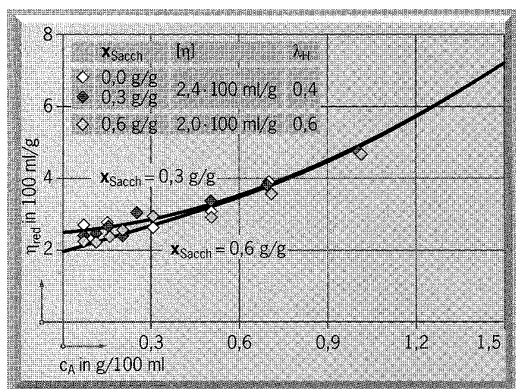


Abb. 9:

Fließverhalten zuckerhaltiger Agarsuspensionen in Abhängigkeit vom Zuckergehalt
 $[\eta]$: Staudinger-Index in 100 ml/g
 λ_H : Hugginsparameter (dimensionslos)

Fig. 9:

Flow behavior of agar suspensions in sugar solution as a function of sugar concentration.
 $[\eta]$: Staudinger Index in 100 ml/g
 λ_H : Huggins parameter (dimensionless)

Im Falle zuckerhaltiger Agarsuspensionen hält die fiktive Membran während der Quellung die gelöste Komponente in der äußeren Zuckerlösung zurück, deren Konzentration sich somit erhöht. Das steigende osmotische Potential der äußeren Phase wirkt dem osmotischen Potential des Agarpartikels entgegen; die Triebkraft zur Solvation wird reduziert. Um die gleichen Quellvolumina als Folge gleicher Solvationsgrade zu erhalten, macht ein steigender Zuckergehalt der äußeren Phase eine höhere Temperatur notwendig.

Während der Solvation makromolekularer Substanzen verschieben sich die zuvor dominierenden Wechselwirkungen zwischen zwei Polymerketten zu einer Dominanz der Wechselwirkung zwischen Polymerkette und Lösemittel. Bei vollständiger Solvation der Ketten treten die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten in den Hintergrund; die geknäulten Ketten sind frei im Lösemittel beweglich. Form und Größe der Knäuel hängen ab vom Verhältnis der beiden Wechselwirkungsarten Polymerkette/Lösemittel und Polymerkette/Polymerkette. Bei Dominanz der ersten Art nimmt das Knäuelvolumen der Kette zu, was auch ihre hydrodynamische Wirksamkeit auf das Ansteigen der Viskosität der Suspension vergrößert.

Darüber hinaus sind in der äußeren Phase auch Wechselwirkungen zwischen dem Zucker und dem reinem Lösemittel zu berücksichtigen, die zu einer Verschiebung der Wechselwirkungen zwischen der Polymerkette und dem Lösemittel führen. Dies wirkt sich, wie in Abb. 9 dargestellt, auf das Knäuelvolumen der gelösten Polymerkette aus. Es zeigt sich, daß bei einem Anstieg des Zuckergehaltes auf 60 % das Knäuelvolumen (repräsentiert durch den Staudinger-Index) um ca. 15 % reduziert wird. Gleichzeitig ergibt sich ein Anstieg des Huggins-Parameters. Das bedeutet, daß der Zucker aufgrund seiner wasserstrukturierenden Eigenschaften den Polymerknäueln einen Teil des Wassers entzieht, was durch einen Anstieg der Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten kompensiert wird.

Die eingangs gestellte Frage, ob bei der Herstellung von Gießmassen der Agar in Zuckerlösungen vollständig zu lösen ist, kann prinzipiell positiv beantwortet werden. Die Ergebnisse belegen, daß sich die Fließeigenschaften eines in einer 60 %igen Zuckerlösung bei 120 °C gelösten Agar von denen eines bei 100 °C rein wässrig gelösten Agars nicht unterscheiden. Bemühungen, stärker konzentrierte Zuckerlösungen

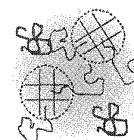
6 Discussion and Conclusions

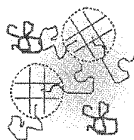
This study shows that the swelling and dissolution processes can be qualitatively described with an osmotic model. An essential element of this model is the fictitious semi-permeable membrane that prevents detachment of the agar molecule from the particle aggregate below the solvation temperature; this membrane causes the build up of osmotic pressure within the particle. The osmotic pressure is a measure of the nonequilibrium thermodynamic conditions during swelling of the particle. It is also the driving force of the solvation process. The solvation of polymer chains and their subsequent detachment from the particle surface are necessary sub-steps for the dissolution of the xerogel network structure.

For the agar suspension in sugar solution, as the particles swell the fictitious membrane holds the dissolved components in the outer phase, causing the sugar concentration in this phase to rise. The rising osmotic potential of the outer phase counteracts the osmotic potential of the agar particle and the driving force for solvation is thus reduced. To obtain the same swell volume (i.e., the same degree of solvation) it is necessary to increase the temperature as the sugar concentration of the outer phase increases.

During solvation of the macromolecules, the dominant mechanism transitions from interactions between polymer chains to interactions between chains and solvent. When the chains are fully solvated, chain interactions are no longer significant and the coiled chains are freely mobile in the solution. The shape and size of the coils depend on the ratio of the two types of interactions (i.e., chain-solvent and chain-chain). When the first type of interaction dominates, the chain's coil volume increases, causing it to have a larger hydrodynamic influence on the suspension's viscosity.

One must also consider interactions in the outer phase between sugar and the pure solvent, which can cause a shift in the interactions between the polymer chain and solvent. As shown in Fig. 9, this effects the coil volume of the dissolved polymer chain. An increase in the sugar content to 60 % causes a decrease of ~15 % in the coil volume (represented by the Staudinger Index). Likewise, the Huggins parameter decreases with increasing sugar content. This means that the sugar pulls water from the solution in the volume enclosed by the polymer coil, causing an increase in interactions between the polymer chains.



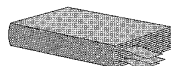


bei noch höherer Temperatur einzusetzen, sind einsichtig begrenzt: bei 150 °C deuten die Ergebnisse auf irreversible Schädigungen durch Denaturieren der Polymerketten hin, die sowohl das Viskositätsverhalten der Gießmasse als auch die Eigenschaften des Gelnetzwerkes negativ beeinflussen. Mit höheren Zuckergehalten bei der Auflösung verkleinert sich das „Betriebsfenster“ für das Auflösen mehr und mehr, bis schließlich ein vollständiges Auflösen ohne Schädigung der Agarmoleküle nicht mehr möglich ist.

Dem an einer unmittelbaren Übertragung auf praktische Anwendungen interessierten Leser mögen die mitgeteilten experimentellen Ergebnisse als wenig quantifiziert und die Aussagen der Diskussion eher als tendenziell erscheinen. Solchen Einwänden wäre mit dem Hinweis auf die breite Varianz der Eigenschaften der Xerogele standzuhalten. Ihre Abhängigkeit von der Provinienz der Agarsorten ist in der zitierten Literatur erwähnt und auch durch Befunde der Verfasser bestätigt worden. Insofern ist bei allen experimentellen Ergebnissen zum Themenkreis Agar stets deren Sortenbedingtheit zu berücksichtigen.

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

■Rh



- [1] Behrens, K. H.: Süßwarentechnik (1980) No. 10, p. 45
- [2] Sievering, C. und F. H. Schneider; Applied Rheology 7 (1996), p.166
- [3] zitiert bei Rha, C. K. and P. Pradispaena: „Viscosity of Proteins“ in Mitchell, J. R. and D. A. Ledward: „Functional properties of food macromolecules“; Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1986
- [4] Hirai, N. and N. Nishimura; Pure Chem. Soc. (Nippon Kagaku Zasshi) 75 (1954), p. 248
- [5] Watase, M. and K. Nishinari; Rheol. Acta 22(1983), p. 580
- [6] Kojima, Y., S. Tagawa and Y. Yamada; J. Shimonoseki Univ. Fish., 10 (1960), p. 4
- [7] Huggins, L.; J. Am. Chem. Soc. 64(1942), p. 2716
- [8] Launay, B., J. L. Doublier and G. Cuvelier: „Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides“ in Mitchell, J. R. and D. A. Ledward: „Functional properties of food macromolecules“; Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1986

Gleichungen/Equations

Ansatz nach Einstein/Einstein equations

$$\eta_{rel} = 1 + \beta \cdot \Phi_p \quad (T. 1a)$$

$$\eta_{rel} = 1 + [\beta v_p] \cdot cp \quad (T. 1b)$$

Spezifisches Knäuelvolumen statistischer Knäuel
Specific coil volume of statistical coils

$$v = \left(\frac{V_{Knäuel}}{M} \right) \text{ mit/with: } V_{Knäuel} = \frac{\pi}{6} d_{aqu}^3 \sim (\overline{M})^3 \quad (T. 1c)$$

$$v = k_{GM} M^3 \quad \text{allg. nach Guth und Mark/Guth and Mark formula} \quad (T. 1d)$$

Staudinger-Index nach Mark und Houwink/Mark-Houwink equation

$$[\eta] = \lim (\beta v) \rightarrow [\eta] = k_{MH} M^3 \quad (T. 1e)$$

Ansatz nach Huggins/Huggins equations

$$\eta_{rel} = 1 + [\eta] \cdot c_A + [\eta]^2 \lambda_{11} \cdot c_A^2 + \dots \quad (T. 1f)$$

$$\eta_{red} = [\eta] + [\eta]^2 \lambda_{11} \cdot c_A + \dots \quad (T. 1g)$$

The original question – whether one can completely dissolve agar in a sugar solution when producing a castable liquid – has been answered positively. The results show that the flow properties of a 60% solution of completely dissolved agar at 120 °C are essentially indistinguishable from agar dissolved in pure water at 100 °C. Efforts to obtain more highly concentrated sugar solutions at higher temperatures are limited however; the results indicate that at 150 °C irreversible decomposition of the polymer chains occurs, negatively influencing both the viscosity behavior of the castable liquid and the properties of the gelled network. At higher sugar concentrations the window for solvation of agar becomes ever smaller, until finally it becomes impossible to achieve complete dissolution without degrading the agar molecules.

Readers interested in immediate practical applications may regard the experimental results presented here as lacking quantification and consider the conclusions to be less than definitive. Such objections are countered by considering the wide variance in the properties of the xerogels. Their dependence on agar type has been documented in the literature as well as by studies in our laboratory. One must therefore recognize that all experimental results using agar may be extremely batch dependent.

The authors thank Dipl.-Ing. U. Rütte for valuable advice on experimental techniques. The experimental effort was generously supported by WISSOL in Mülheim on the Ruhr.

■Rh