



AUS FORSCHUNG
UND ENTWICKLUNG



**Rheologische Methoden zur
Charakterisierung
von Pektinen in Lösungen und Gelen**

RHEOLOGISCHE METHODEN ZUR *Charakterisierung von Pektinen*

Einleitung

Die Entwicklung neuer rheologischer Messmethoden eröffnet uns eine Vielzahl von Möglichkeiten der Charakterisierung von Pektinen in Lösungen und Gelen. Hierdurch erhalten wir maßgebliche Informationen über

- die Auslegung technologischer Abläufe,
- die Qualitätskontrolle von Rohstoffen und standardisierten Produkten oder
- die Bestimmung von materialspezifischen Merkmalen in Forschung und Entwicklung.

Dieser Artikel soll einen kurzen, jedoch nur bedingt vollständigen Überblick über die rheologische Standardausstattung eines modernen fortschrittlichen Labors der Nahrungsmittelindustrie geben, beginnend mit den empirischen Rheometern wie dem Ridgelimeter, über das Pektinometer von Herbstreith & Fox und Penetrometern bis hin zu anspruchsvolleren Messinstrumenten, die in der Lage sind, grundlegende Daten zu ermitteln.

Das Ridgelimeter

Das Ridgelimeter ist das gebräuchlichste Messinstrument zur Standardisierung hochveresterter Pektine für den kommerziellen Gebrauch (Cox und Higby, 1944). Dieser empirische Sag-Test besteht aus einer zerstörungsfreien Einpunktmessung.

Trotz der exzellenten Reproduzierbarkeit und der einfachen Handhabung hat diese Methode den Nachteil, lediglich die elastischen Teile des Gels zu erfassen. Mitchell (1980) jedoch fand heraus, dass die Bruchfestigkeit eines Gels nicht mit der elastischen Komponente eines Gels im Verhältnis stehen muss. Daher ergeben auf der Bruchfestigkeit basierende Messungen unterschiedlicher Pektine nicht dieselbe Reihenfolge wie die Ergebnisse des Sag-Tests. Der Grund hierfür liegt im Molekulargewicht. Der elastische Anteil bleibt konstant, sobald ein bestimmtes Molekulargewicht erreicht ist, während die Bruchfestigkeit weiter ansteigt. Sag-Messungen sind daher nicht als ausreichendes Qualitätskriterium anzusehen.

Das Herbstreith-Pektinometer

Die Original-Methode wurde von Lüers und Lochmüller im Jahre 1927 mittels Balkenwaage entwickelt. Die Ergebnisse dieser Methode korrelieren mit der Festigkeit und dem sensorischen Eindruck der Gele von Süßwaren und Konfitüren, Marmeladen und Gelees. Die Entwicklung des Herbstreith-Pektinometers basiert auf dieser Methode. Die Bruchfestigkeit des Gels wird hier mittels Dehnungsmessstreifen bestimmt. Die gemessene Bruchfestigkeit ist der Maximalwert, der aus dem Kurvenverlauf der gesamten Messung resultiert. Er entspricht der aufgebrachten Spannung, die benötigt wird, um eine standardisierte Zerreißfigur aus dem Gel herauszuziehen, welches zuvor in einen standardisierten Testbecher gefüllt wurde.

Mittels einer neuen Software ist es möglich, die "Texturkonstante" von Pektinen zu messen. Diese "Texturkonstante" K wird aus dem Verhältnis der Maximalkraft zu der gemessenen Fläche unter der Zeit-Kraftkurve berechnet. Die so erhaltenen "Texturkonstanten" K korrelieren mit der dynamischen Weissenbergzahl, die mit Hilfe oszillierender Messungen bei denselben Pektinungen bestimmt wurden. Ein elastisches, sprödes Gel weist eine relativ hohe Texturkonstante auf.

Verglichen mit den elastischen spröden Gelen bringen die elastischen viskosen Gele bei gleicher maximaler Bruchfestigkeit gegenüber dem Herausziehen der Zerreißfigur einen größeren Widerstand entgegen. Dies erfordert über die Zeit einen größeren Kraftaufwand, d.h. die Fläche unter der Kraft-Zeitkurve wird größer und die Texturkonstante kleiner.

Die sensorische Untersuchung von Gelen, hergestellt mit Pektinen aus verschiedenen Rohstoffen, bestätigt die Testergebnisse. Die sensorische Untersuchung zeigt, dass die Gele, die mit Apfelpektin hergestellt werden und einen kleineren Wert in der Texturkonstante K haben, eine geringere Bruchfestigkeit benötigen als Gele, die mit Citrus- oder Citrus/Apfelpektin hergestellt werden, um als vergleichbar fest bezeichnet zu werden (Kratz, 1994).

Penetrometer alter Bauart

Penetrometer sind einfach in der Handhabung und ergeben verlässliche Ergebnisse, welche mit dem sensorischen Eindruck von Gelen korrelieren. Trotzdem sind mit diesen Instrumenten lediglich empirische Methoden möglich, die auf dem Prinzip der linearen Kompression, Penetration oder Rückextrusion basieren.

Bei den Penetrometern werden die Form und das Gewicht der Messsonde in Abhängigkeit vom Testmaterial ausgewählt. Die Penetrationsgeschwindigkeit oder die Penetrationstiefe können nicht vorgewählt werden. Die Penetrationsmessungen basieren auf der Gravitationskraft, die auf die Probe ausgeübt wird.

Penetrometer neuer Bauart (Texture-Analyser)

Die Texture-Analyser wurden speziell zur Untersuchung der Textur von Lebensmitteln entwickelt. Sie sind multifunktional, ermitteln Werte für die Gelstärke und Penetration sowie Penetrationskurven. Die Messsonde wird mit einer vorgewählten Geschwindigkeit und einer vorgewählten Distanz auf oder in die zu testende Probe gepreßt. Der Beginn der Messung ist erreicht, wenn die Messsonde die Oberfläche der Probe mit einer bestimmten Kraft berührt. Die Bruchfestigkeit von Gelen kann aus den Kraft-Weg-Diagrammen ermittelt werden.

Hochentwickelte Rheometer

Das Fließverhalten eines Materials wird durch das Verhältnis zwischen der Kraft, die auf ein Material wirkt, und der Wirkung dieser Kraft beschrieben. Die Auswirkung kann eine elastische Deformation oder viskoses Fließen sein. Aus technologischen und historischen Gründen besteht die Standardmesstechnik darin, die Probe mit einer vorgewählten Schergeschwindigkeit zu belasten und die hierfür aufgebrauchte Kraft zu messen.

Die Messarten von Rotationsrheometern können wie folgt unterschieden werden:

1. Kontrollierte Schergeschwindigkeit

Die Messungen werden mit vorgewählten Schergeschwindigkeiten ausgeführt. Die somit erhaltenen Werte werden als Fließkurven $t(D)$ oder Viskositätskurven $h(D)$ aufgezeichnet. Man erhält Informationen über die Viskosität einer Substanz bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten und über den rheologischen Charakter, der die Substanzen in Newton'sche und Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten aufteilt.

2. Kontrollierte Schubspannung

Bei dieser Methode wirkt eine konstante Kraft auf die Probe. Die resultierende Deformation wird gemessen und als Funktion der Zeit angezeigt. Dies wird als Kriechversuch bezeichnet. Mit Hilfe des Kriechversuches können die elastischen und die viskosen Anteile einer Substanz unterschieden werden.

3. Kontrollierte Schubspannung – Fließmodus

Bei diesem Test wird die vorgegebene Kraft erhöht und die resultierende Schergeschwindigkeit gemessen. Die Ergebnisse werden in einer Fließkurve aufgezeichnet. Mit diesem Test kann die Fließgrenze von pseudoplastischem Material ermittelt werden.

Methode der kontrollierten Schergeschwindigkeit (Controlled shear rate) – Untersuchung wässriger Pektinlösungen

Pektine sind langkettige Makromoleküle. In wässrigen Lösungen bilden sie mehr oder weniger steife Stäbchen oder Knäuel, was von ihrem Verzweigungs- und Bindungsgrad sowie vom Molekulargewicht abhängt.

Ferner beeinflussen interpartikulare oder intermolekulare physikalisch-chemische Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte, ionische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen das aktive Volumen der Moleküle, deren Festigkeit und die Viskosität.

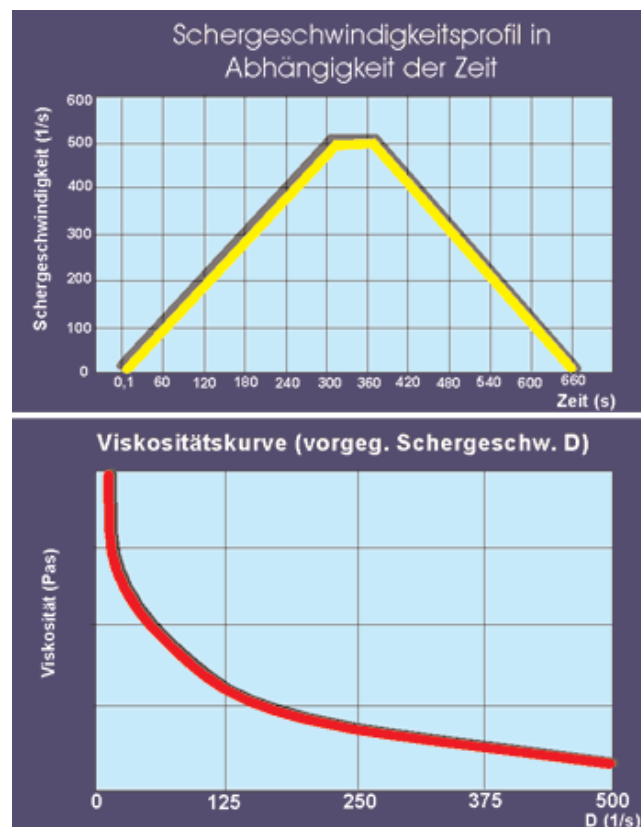


Abb. 1: Viskositätskurve einer 2,5%igen Pektinlösung

Pektine in wässrigen Lösungen weisen, unabhängig ihres Methoxylierungsgrades, ein strukturviskoses, nicht thixotropes Verhalten auf. Das strukturviskose Verhalten, d.h. die Abnahme der Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit wird ausgeprägter, wenn die Polymerkonzentration und das Molekulargewicht steigen. Bei sehr niedrigen Hydrokolloidkonzentrationen ist die Viskosität nahezu unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Abb. 1 zeigt die Viskositätskurve einer 2,5%igen Pektinlösung, die unter Vorgabe des dargestellten Schergeschwindigkeits-Zeit-Profiles gemessen wurde. Die Viskositätskurven bei steigender und sinkender Schergeschwindigkeit sind überlagert.

Die meisten Pektinlösungen verhalten sich bei einer Pektinkonzentration unter 1 % (w/w) wie Newton'sche Flüssigsubstanzen. Onogi (1966) erkannte die kritische Konzentration von Polymerlösungen durch das Aufzeichnen der Viskosität (η) gegenüber der Konzentration im doppelt logarithmischen Maßstab bei konstanter Schergeschwindigkeit. Jede Kurve besteht aus zwei geraden Linien, die sich bei der kritischen Konzentration schneiden. Bei höheren Konzentrationen als diese weisen die Lösungen ein strukturviskoses Verhalten auf. Dieses Verhalten wird auf die Bildung einer Netzwerkstruktur zurückgeführt, die durch die Verwicklung der langkettigen Moleküle in Lösung hervorgerufen wird. Bei Viskositätswerten von Pektinlösungen verschiedener Konzentrationen erhält man dasselbe Verhalten. Dies bestätigt die Beobachtung von Onogi bezüglich der kritischen Pektinkonzentration von ca. 1% (w/w).

Der Wert der kritischen Konzentration ist stark abhängig vom eingesetzten Pektin. Abb. 2 zeigt

die Viskositätskurven zweier verschiedener Pektinlösungen mit derselben Konzentration von 2,5 % (w/w). Die unterschiedlichen Produktionsparameter, unter denen diese Pektine hergestellt wurden, haben großen Einfluss auf ihr Fließverhalten.

Durch enzymatische Reduktion des Molekulargewichts auf ca. 50.000 dalton¹⁾ erhält man ein Pektin mit sehr niedriger Viskosität. Sogar bei dieser höheren Pektinkonzentration zeigt das Pektin nahezu ideales Newton'sches Fließverhalten. Im Vergleich zu diesem Pektin zeigt die Abbildung auch die Viskositätskurve eines Pektins, das unter herkömmlichen Parametern hergestellt wurde. Sein unverändert hohes Molekulargewicht von ca. 100.000 dalton¹⁾ führt zu einer sehr viel höheren Viskosität und strukturviskosem Fließverhalten.

Die Anwendung der rheologischen Daten wässriger Pektinlösungen ist normalerweise in der Lebensmittelindustrie auf einen engen Bereich beschränkt. Der direkte Bezug zu anderen Eigenschaften der Pektine ist eingeschränkt, da das rheologische Verhalten von Pektinen stark von anderen Zusatzstoffen wie Zuckern, Säuren, Salzen etc. abhängt. Auf Viskositätsstandardisierte Pektine finden Anwendung bei Getränken und als lösliche Ballaststoffe.

¹⁾ intrinsische Viskositätsmessung unter Nutzung der Konstanten von Owens et al. (1946)

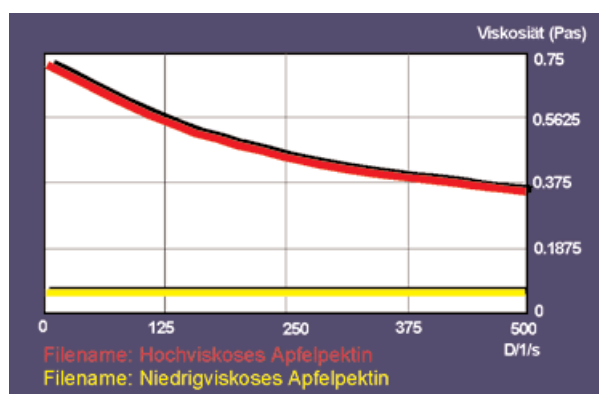


Abb. 2: Viskositätskurven von Pektinen mit unterschiedlichem Molekulargewicht (2,5%ige Lösung)

Der Begriff Thixotropie

In thixotropen Substanzen hängt die Scherverdünnung hauptsächlich von der Partikel- oder Molekülorientierung und der Ausrichtung in Fließrichtung ab. Diese Orientierung ändert sich bei Änderung der Schergeschwindigkeit und in Abhängigkeit der Scherzeit. Ferner zeigen viele Dispersionen Partikel- oder Molekül-Wechselwirkungen, was zu Bindungen führt, die eine dreidimensionale Netzwerkstruktur ausbilden. Diese Bindungen bestehen oft aus relativ schwachen Wasserstoffbrücken- oder ionischen Bindungen. Wenn das Netzwerk durch eine vorgegebene Scherung zerstört wird, brechen diese Bindungen leicht, die Viskosität fällt asymptotisch und erreicht nach einer bestimmten Zeit minimale Werte. Dieser Minimalwert beschreibt den sogenannten "Sol"-Status einer Dispersion. Eine thixotrope Substanz verliert in Abhängigkeit der Zeit ihre Viskosität bis zu einem bestimmten Wert, hat aber die Fähigkeit, ihre Struktur in einer bestimmten Zeit zu regenerieren, wenn die Schergeschwindigkeit gesenkt oder auf "0" gesetzt wird.

In der Viskositäts/Zeit-Kurve von thixotropen Substanzen erkennt man zwei Phasen der Verformung:

- a) vom Gel zum Sol-Status (bei Vorgabe einer bestimmten Schergeschwindigkeit)
- b) vom Sol-Status zum Gel (bei Entfernung der Schergeschwindigkeit).

Thixotropes Verhalten von Pektinen kann mit dem Sinken ihres Veresterungsgrades und mit dem Auftreten einer bestimmten Reaktivität gegenüber divalenten Kationen beobachtet werden. Das allgemeine Messprinzip wird in Abb. 3 dargestellt.

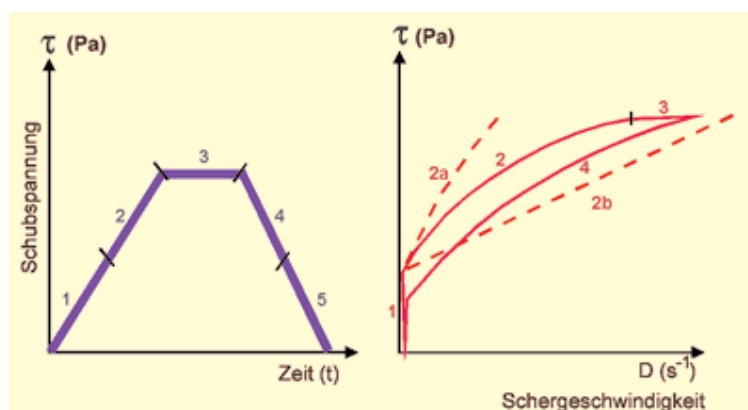


Abb. 3: Schematische Darstellung des Meßverlaufs zur Bestimmung der Fließgrenze und Thixotropie von Fruchtzubereitungen

Das Schubspannungs-Zeit-Profil wird in drei Abschnitte unterteilt:

- die Aufwärtskurve, die Struktur wird durch steigende Schubspannung und in Abhängigkeit der Zeit zerstört,
- das Plateau, die konstante Schubspannung zerstört die Struktur in Abhängigkeit der Zeit,
- die Abwärtskurve, die sinkende Schubspannung führt zur teilweisen Regeneration der Struktur des Materials, z.B. einer Fruchtzubereitung.

Die Hysteresefläche ist die Fläche zwischen der Aufwärtskurve und der Abwärtskurve. Sie ist ein Maß für die Thixotropie des untersuchten Systems. Die Messungen sind einfach durchzuführen und geben einen schnellen Überblick über die thixotropen Eigenschaften verschiedener Pektine in speziellen Zubereitungen. Dennoch sind die erhaltenen Werte nur als Relativmessungen zu verstehen, da sie in hohem Maße von der Vorbereitung der Probe abhängen.

Rheometrie von Fruchtzubereitungen

Fruchtzubereitungen für Joghurt sind ein typisches Beispiel, wie der Einfluß von Pektin auf diese Zubereitungen mit der Hilfe rheologischer Charakterisierung (Kratz und Dengler, 1995) bestimmt werden kann. Dies erfolgt mittels

- der Bestimmung der Fließgrenze,
- der Bestimmung des thixotropen Verhaltens und
- der Viskosität

Um exakte Ergebnisse zu erhalten, sollten die Messungen im kontrollierten Schubspannungsmodus durchgeführt werden. Die Proben werden einem vorbestimmten definierten Schubspannungsprofil unterworfen, was zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

Abb. 3 gibt ein Beispiel eines typischen Schubspannungsprofils. Die Schubspannung wird erhöht und erreicht einen Punkt – am Ende des ersten Teils des Zeitprofils – an dem die Pektinzubereitung zu fließen beginnt. Die sogenannte Fließgrenze ist erreicht. Eine weitere Erhöhung der Schubspannung führt zur kontinuierlichen Zerstörung der inneren Struktur und zu fortschreitender Scherverdünnung.

Die angewandte Schubspannung im dritten Teil des Schubspannungsprofils zerstört die Struktur der Fruchtzubereitungen völlig. Nun wird die Schubspannung bis auf "0" gesenkt, siehe Teil 4 und 5. Die daraus resultierenden Fließkurven 2, 3 und 4 mit der darin eingeschlossenen Hysterese fläche geben Auskunft über das zeitabhängige Abfallen der Viskosität und das Ausmaß der Thixotropie.

Die rheologisch gesehene erwartete völlige Regeneration der Viskosität nach dem Scherversuch ist nicht üblich für diese Fruchtzubereitungen. Der Grund für diesen Viskositätsverlust muss in der Zerstörung des Anteils der Textur liegen, der durch eine Gelierung verursacht wird. Die Fließgrenze ist notwendig, um eine homogene Verteilung der Früchte in den großen Containern zu gewährleisten, in denen Fruchtzubereitungen transportiert werden. Die Scherverdünnung der Zubereitungen ist ein wichtiger Aspekt für ihre Pump- und Mischfähigkeit.

Der Viskositätsverlust aufgrund der Scherung sollte groß genug sein, um ein Produkt zu erhalten, das ohne negative Wirkung auf die Fruchtteile leicht pumpbar ist und leicht mit Joghurt verrührt werden kann. Die Viskosität muss sich jedoch danach in einem Maße regenerieren, um eine angenehm cremige Textur im Endprodukt auszubilden.

Die zu Beginn (1. Abschnitt) und Ende (5. Abschnitt) der Messung erhaltenen Fließgrenzen können als ein Kriterium für die Textur angesehen werden. Ein großer Unterschied der beiden Fließgrenzen ist ein Zeichen für einen höheren Gelierungsgrad und eine erhöhte Neigung zu Synärese.

Die Vorteile von Pektinen in Fruchtzubereitungen sind offensichtlich:

Plastisches Fließen: Pektine bauen eine Fließgrenze auf, ohne dem Produkt einen schleimigen Charakter zu verleihen.

Die thixotrope Textur hat den Vorteil, dass die Viskosität der Pektinzubereitungen mit steigender Schubspannung sinkt, jedoch zum größten Teil rasch regeneriert, wenn die Schubspannung gesenkt wird.

Die Fließgrenze regeneriert sich innerhalb kurzer Zeit wieder.

Pektine verfügen über eine gute Stabilität gegenüber Scherung.

Die speziellen Anforderungen an Pektine für deren Einsatz in Joghurt Fruchtzubereitungen belegen die Notwendigkeit rheologischer Messungen. Abb. 4 und 5 erläutern den Unterschied im rheologischen Verhalten von Fruchtzubereitungen, hergestellt mit

- zwei niederveresterten Apfelpektinen (Classic AY 901 und Classic AY 905)
- zwei amidierten Pektinen (Amid AY 015-A und Amid AF 015-A) und
- dem amidierten Pektin (Amid AF 015-A) in Kombination mit Johannisbrotkernmehl (JBKM)

Die Fließgrenzen vor und nach der Scherung der Joghurt Fruchtzubereitungen werden bei 20° C und verschiedenen Gehalten an Trockensubstanz (35 % und 50 %) gemessen. Das Verhältnis Fließgrenze vor Scherung und nach Scherung hängt vom Trockensubstanzgehalt ab. Das Apfelpektin Classic AY 905 hat vor der Scherung die höchste Fließgrenze von diesen Pektinen bei einem TS-Gehalt von 35 %. Wie man jedoch von der regenerierten Fließgrenze (nach der Scherung) ableiten kann, ist dieser hohe Wert hauptsächlich auf die Gelierung zurückzuführen (Abb. 4). Bei dem Apfelpektin Classic AY 901 ist das Verhältnis der Fließgrenzen viel kleiner, die Textur besitzt einen weniger ausgeprägten Gelcharakter.

Fruchtzubereitungen mit den amidierten Pektinen – mit oder ohne Johannisbrotkernmehl – verfügen bei 35 % TS über keine ausreichende Fließgrenze, um Floating zu verhindern.

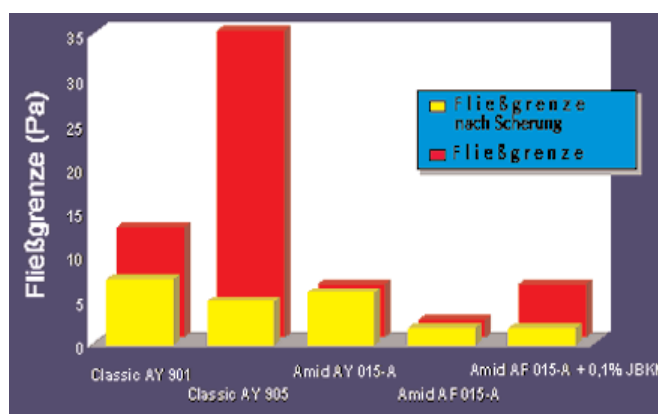


Abb. 4: Vergleich der Fließgrenze vor und nach der Scherung von Joghurtfruchtzubereitungen mit 35% TS bei 20°C

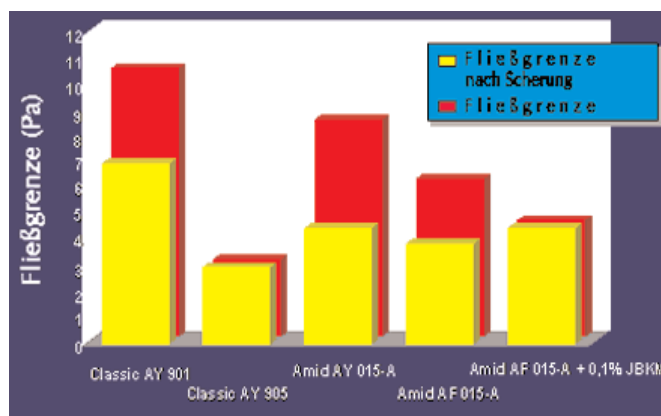


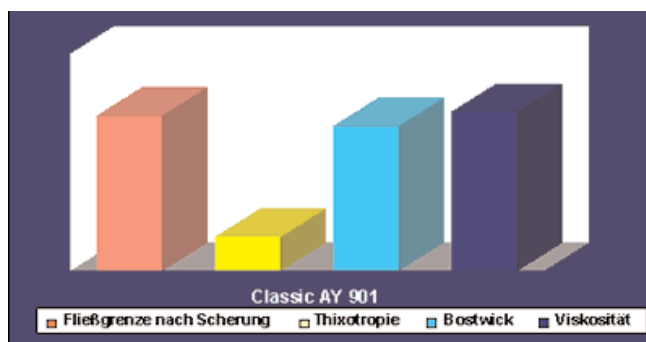
Abb. 5: Vergleich der Fließgrenze vor und nach der Scherung von Joghurtfruchtzubereitungen mit 50% TS bei 20°C

Bei einem Trockensubstanzgehalt von 50 % weisen die amidierten Pektine – vor und nach der Scherung – eine Fließgrenze auf, die ausreichend hoch ist, um Floating zu vermeiden. Für weitere Einzelheiten der sensorischen Eigenschaften von Pektinzubereitungen mit einem Trockensubstanzgehalt von 35 % wird auf weitere Parameter wie Thixotropie und Viskosität verwiesen (Abb. 6). Fruchtzubereitungen mit dem Apfelpektin Classic AY 901 verfügen nach der Scherung über eine relativ hohe Fließgrenze, eine geringe Thixotropiefläche und eine relativ hohe Viskosität. Dies belegt die Aussage, dass die Textur der Zubereitung schwach elastisch und hoch reversibel ist.

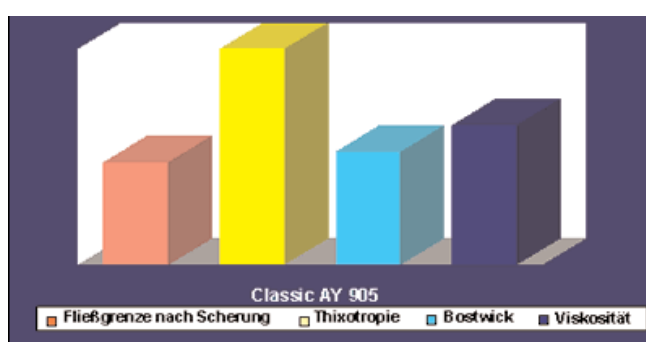
Das Apfelpektin Classic AY 905 ergibt Produkte mit ausreichend hoher Fließgrenze bei 35 % TS und einer entsprechend hohen Thixotropiefläche. Die elastischen Komponenten der Textur werden zerstört und im Laufe der Messung nur teilweise regeneriert, wie aus dem großen Unterschied der Fließgrenzen ersichtlich wird. Die erreichte Viskosität ist für das Produkt ausreichend.

Die Textur der Zubereitungen mit dem amidierten Pektin ist nur schwach elastisch, wie durch die geringen Unterschiede der beiden Fließgrenzen angezeigt wird. Trotzdem ist die Thixotropiefläche sehr groß, was auf die zeitabhängige Scherverdünnung zurückzuführen ist. Die niedrigen Viskositäten verursachen ein wässriges Mundgefühl. Der Zusatz von Johannisbrotkernmehl steigert die Viskositäten merklich, führt jedoch nicht zu einer ausreichend hohen Fließgrenze (nach der Scherung), um Floating zu vermeiden.

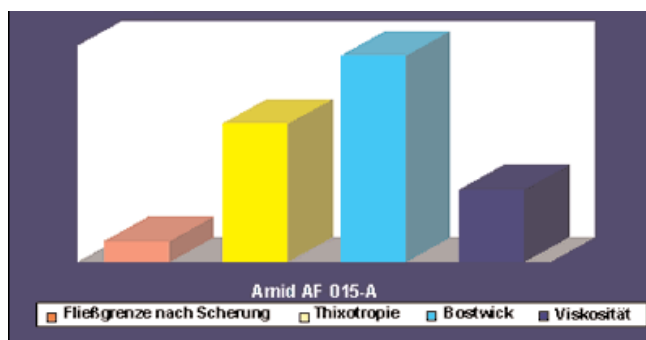
Abb. 6:
Vergleich der gemessenen Werte bei 35 % TS



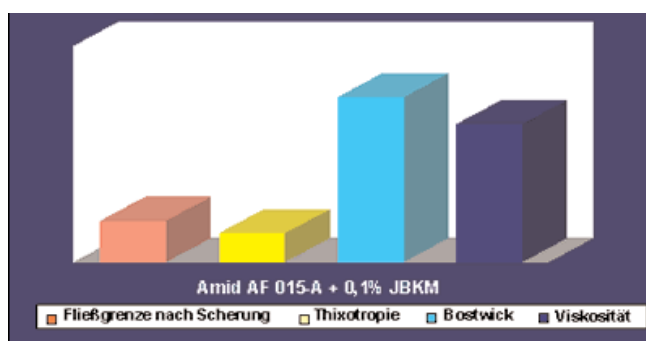
Gegenüberstellung der Meßwerte von Classic AY 901 (35% TS)



Gegenüberstellung der Meßwerte von Classic AY 905 (35% TS)



Gegenüberstellung der Meßwerte von Amid AF 015-A (35% TS)



Gegenüberstellung der Meßwerte von Amid AF 015-A + JBKM (35% TS)

Der Oszillationsmodus – ein weiteres rheometrisches Verfahren

Viskoelastische Substanzen wie Pektingele verhalten sich sowohl wie elastische Feststoffe als auch wie viskose Flüssigkeiten und können nur durch einen Oszillationstest genau charakterisiert werden. In diesen Tests wird die zu untersuchende Probe einer harmonisch oszillierenden Deformation unterworfen. Diese Deformation g wird beschrieben durch eine Sinusfunktion, $[g = g_0 \sin(\omega t)]$, wobei g_0 die Deformationsamplitude und ω die Winkelgeschwindigkeit darstellt. Das Ergebnis des Versuchs ist eine ebenfalls oszillierende Schubspannung t mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit ω .

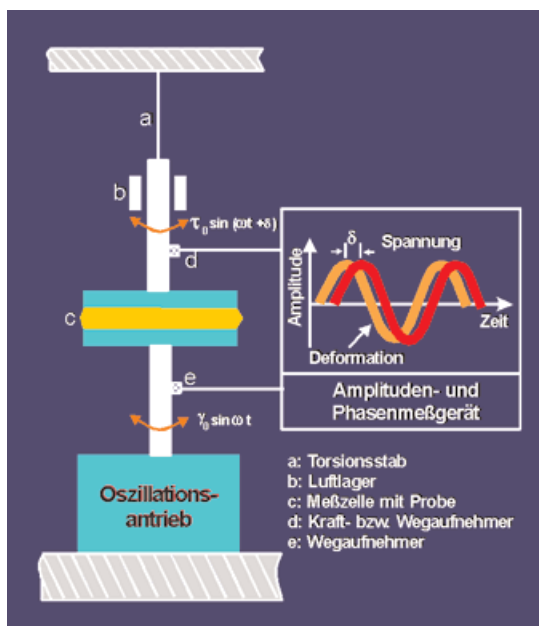


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines Schwingungsrheometers

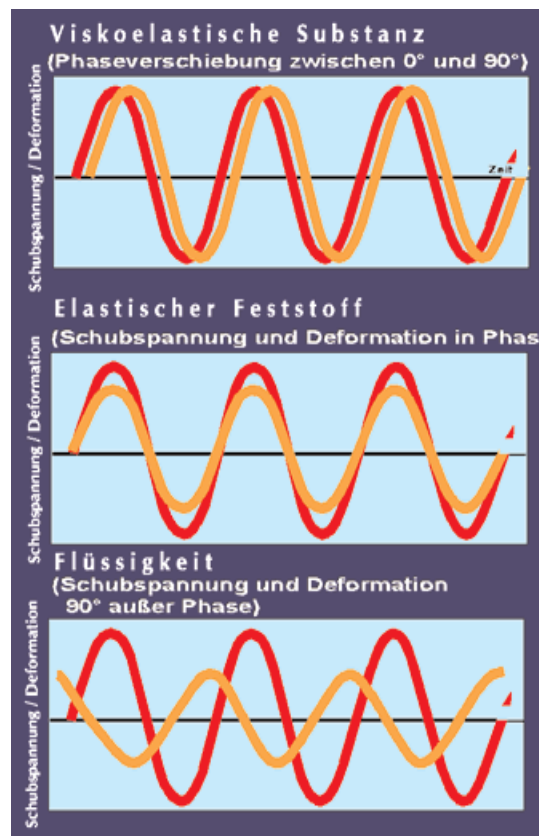


Abb. 8: Schematische Darstellung möglicher Reaktionen, Phasenverschiebung zwischen Schubspannung und Deformation

Die mathematische Berechnung der Ergebnisgrößen aus Messdaten kann lediglich im sogenannten linear viskoelastischen Bereich angewendet werden. Innerhalb dieses Bereiches kann die Probe bis hin zu einer Maximaldeformation (g_0, \max) deformiert werden, ohne die Struktur der Probe zu zerstören.

Eine rein elastische Substanz (Modell: Feder) reagiert auf die oszillierende Deformation entsprechend dem Hooke'schen Gesetz mit einem Phasenverschiebungswinkel δ von 0° (Abb. 8).

Die Deformation der Feder wird durch Energie verursacht, diese Energie wird gespeichert und vollständig zurückgewonnen, wenn die zugeführte Kraft entfernt wird. Ideale viskose Substanzen können mit Hilfe des Dämpfermodells von Newton beschrieben werden. Die dem viskosen Körper zugeführte Energie wird vollständig in Deformationsenergie umgewandelt oder wird in Form von Wärme dissipiert. Die mathematische Beschreibung dieses Problems zeigt, dass hier die Schubspannungs- und die Schergeschwindigkeitskurven in Phase verlaufen. Im Gegensatz dazu resultiert für die Deformationskurve $[g(t)]$ ein Phasenverschiebungswinkel d von 90° (Abb. 8).

Viskoelastische Substanzen können mittels dem Feder-Dämpfer-Modell von Kelvin und Voigt beschrieben werden. Sie haben einen Phasenverschiebungswinkel zwischen 0° und 90° . Analog zu anderen zeitabhängigen Abläufen in der Physik werden die Oszillationstests mit komplexen arithmetischen Gleichungen ausgewertet. Somit erhält man folgende komplexe Größen:

- die komplexe Viskosität (h^*)
- den komplexen Schubmodul (G^*)
- den Speichermodul (G'), als Maß für die reversibel gespeicherte Energie (dies entspricht dem elastischen Anteil des komplexen Schubmoduls)
- den Verlustmodul (G''), der die irreversibel gespeicherte Energie darstellt (dies entspricht dem viskosen Anteil des komplexen Schubmoduls)
- den Verlustfaktor ($\tan d$), der das Verhältnis zwischen viskosen und elastischen Anteilen (G''/G') wiedergibt.

Verschiedene Tests und deren Anwendung

Deformations Sweep (Strain amplitude sweep)

Die Deformationsamplitude wird bei einer konstanten Winkelgeschwindigkeit variiert $[g(t) = g_0 \sin(\omega t)]$. Der daraus resultierende Speichermodul (G') wird über der Deformation aufgetragen.

Der Test kann verwendet werden zur

- Bestimmung der Stabilität eines Systems
- Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs (wichtig für weitere Messungen).

Der linear viskoelastische Bereich endet, sobald der Speichermodul G' mit weiterem Ansteigen der Deformationsamplitude zu fallen beginnt. Diese Deformation wird als kritische Amplitude g_1 bezeichnet. Dies ist die Maximalamplitude, die für nicht-zerstörende dynamische Oszillationsmessungen verwendet werden kann.

Abb. 9 gibt den viskoelastischen Bereich von Gelen dreier verschiedener Pektine mit demselben Veresterungsgrad wieder, die unter gleichen Bedingungen hergestellt und gemessen wurden. Die Gele mit Citruspektin weisen den höchsten Speichermodul auf und den kürzesten linear viskoelastischen Bereich der drei Pektine. Im allgemeinen bilden Citruspektine hochelastische, spröde Gele, die nicht sehr gut streichfähig sind und hohe Synäreseneigung zeigen. Den niedrigsten Speichermodul sieht man bei den Gelen mit Classic Apfelpektin. Sie verfügen über einen weiten linear viskoelastischen Bereich, der mit der sensorischen Beurteilung einer exzellenten Streichfähigkeit und nur geringer Neigung zu Synärese korreliert, was bei Konfitüren, Marmeladen und Gelees sowie bei Haushaltsgeliermitteln geschätzt wird.

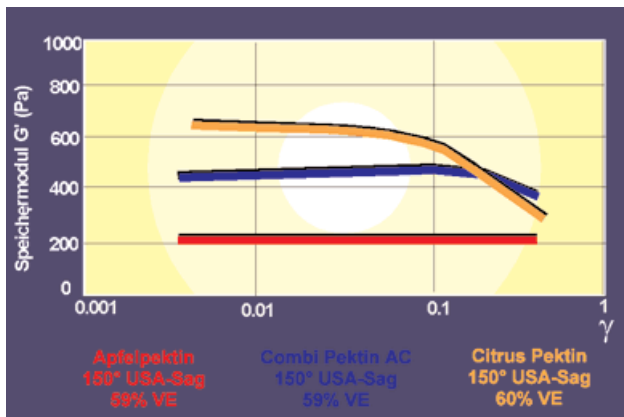


Abb. 9: Viskoelastischer Bereich von Pektin-Gelen hergestellt mit Pektinen von unterschiedlichen Rohmaterialien

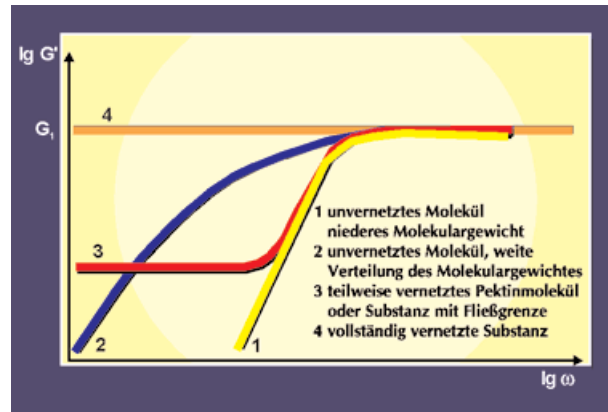


Abb. 10: Speichermodul-Kurve: Graphische Darstellung von Frequenz Sweep-Messung, die an verschiedenen Substanzen durchgeführt wurden.

Frequenz Sweep (Strain frequency sweep)

Die Messung im Frequenz Sweep kann die Fragen bezüglich der Stabilität oder der Struktur von viskoelastischem Material beantworten. Die Messung wird bei einer voreingestellten Deformationsamplitude durchgeführt, während die Oszillationsfrequenz in Abhängigkeit der Zeit erhöht wird. Die daraus resultierende doppellogarithmische Aufzeichnung des Speichermoduls G' über der Winkelgeschwindigkeit ω zeigt charakteristische Spektren auf, die von den gemessenen Substanzen abhängen. In Abb. 10 sind die vier Typen von Spektren dargestellt:

- Kurve 1: Substanz mit niedrigem Molekulargewicht, kein Netzwerk
- Kurve 2: Substanz mit breiter Molekulargewichtsverteilung, kein Netzwerk
- Kurve 3: Substanz mit teilweisem Netzwerk oder Fließgrenze
- Kurve 4: Substanz mit vollständigem Netzwerk

Kurzkettige lineare Moleküle, die kein Netzwerk bilden können, gehen direkt von der Fließzone in den Glasbereich (Plateau G_1) über. Eine Plateauzone zeigt immer eine Netzwerkstruktur an, ihre Ausdehnung hängt vom Molekulargewicht ab. In der Übergangszone sinkt die Mobilität der Kettenmoleküle, die Kettensegmente sind nur noch beschränkt fließfähig. Bei noch höheren Oszillationsfrequenzen sind die Kettensegmente nicht mehr bewegungsfähig, hier handelt es sich um den Glasbereich (G_1).

Die von Pektin Gelen aufgezeichneten Spektren folgen der allgemeinen Regel für Gele aus Polysacchariden, die durch eine nur geringe Abhängigkeit des Speichermoduls G' über einen weiten Bereich der untersuchten Frequenzen gekennzeichnet sind. Dieses Verhalten spiegelt das Vorkommen eines dreidimensionalen Netzwerks wider. Die Werte für G' sind von den Parametern des Gels abhängig.

Aus den Daten aus der Frequenz Sweep-Messung kann die dynamische Weissenbergzahl W' berechnet werden. Sie beschreibt das Verhältnis

der elastischen zu den viskosen Anteile im untersuchten Gel und führt zu einer objektiven Beschreibung der sensorischen Eigenschaften der Gele (Windhab, 1990), was die Basis zur Standardisierung von Pektinen darstellt. Die elastischen Eigenschaften und somit die dynamische Weissenbergzahl von Pektin Gelen wird durch den zur Pektinextraktion eingesetzten Rohstoff, die Herstellungsbedingungen und durch den Veresterungsgrad des eingesetzten Pektins beeinflusst. Mit sinkendem Veresterungsgrad bei HV-Pektinen sinken die elastischen Anteile im Gel und somit auch die dynamische Weissenbergzahl.

Das Verhältnis von elastischen zu viskosen Anteilen in einem viskoelastischen Gel beeinflusst die Textur wie folgt:

Hohe elastische und geringe viskose Anteile – was eine hohe dynamische Weissenbergzahl bedeutet – ergeben ein sehr sprödes Gel mit hoher Bruchfestigkeit. Das Gel ist empfindlich gegenüber mechanischer Belastung und zeigt starke Tendenz zu Synärese.

Gele mit geringer dynamischer Weissenbergzahl – d.h. mit hohen elastischen und steigenden viskosen Anteilen – sind weich und weisen eine bessere Streichfähigkeit auf. Sie sind gegenüber mechanischer Behandlung stabiler und neigen weniger zu Synärese.

Es gibt einen eindeutigen Bezug zu den sensorischen Eigenschaften:

Gele, die mit Citruspektin hergestellt werden, verfügen über einen kleineren linearen viskoelastischen Bereich und haben eine relativ hohe dynamische Weissenbergzahl. Das Zerstreichen der Gele erfordert einen großen, jedoch nur kurzzeitigen Kraftaufwand. Das Gel zerbricht sofort in kleine Klumpen.

Das Gel hinterläßt im Mund einen rauhen Eindruck, es zerfließt nicht auf der Zunge, die Gele haben nur wenig "body". Gele mit höherer dynamischer Weissenberg Zahl benötigen größere Bruchfestigkeitswerte – hier beschrieben in Herbstreith-Pektinometer-Einheiten (HPE) – um als sensorisch vergleichbar fest zu gelten wie Gele, die eine geringere dynamische Weissenbergzahl haben.

Gele, die mit Apfelpektin hergestellt werden, haben einen weiteren linearen viskoelastischen Bereich und eine geringe dynamische Weissenbergzahl. Daher ist ein größerer Aufwand nötig, das Gel zu zerstören. Beim Zerstreichen des Gels bleibt der innere Zusammenhalt bestehen, das Gel bricht nicht in kleine Klumpen und zeigt eine glatte und glänzende Oberfläche. Das Gel verursacht ein geschmeidiges und glattes Gefühl im Mund, der süße Fruchtgeschmack bleibt lange Zeit erhalten. Die Gele haben "body".

Temperatur Sweep (Strain Temperature Sweep)

Die Messung eines Temperatursweeps wird unter Vorgabe einer konstanten Deformation (g) und einer konstanten Frequenz (f) durchgeführt. Die Temperatur T ist der veränderliche Parameter, welcher in einem Temperatur-Zeit-Profil $[T = T(t)]$ vorgegeben ist. Diese Testmethode dient zur Beurteilung des Strukturaufbaus, des Erweichens, des Schmelzens und der Gelierung von Pektinen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Geliertemperatur ist ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung und Anwendung von Pektinen. Der Verbraucher benötigt ein Pektin, das seine speziellen Anforderungen erfüllt, d.h. dies kann Arbeiten mit oder ohne Vorgelierung

bedeuten. Eine Vorgelierung, d.h. eine Schwächung der Gelstruktur, tritt auf, wenn Pektinzubereitungen bei Temperaturen unterhalb ihrer Geliertemperatur belastet werden. Die mechanische Behandlung führt dann zu einer irreversiblen Zerstörung des dreidimensionalen Netzwerks.

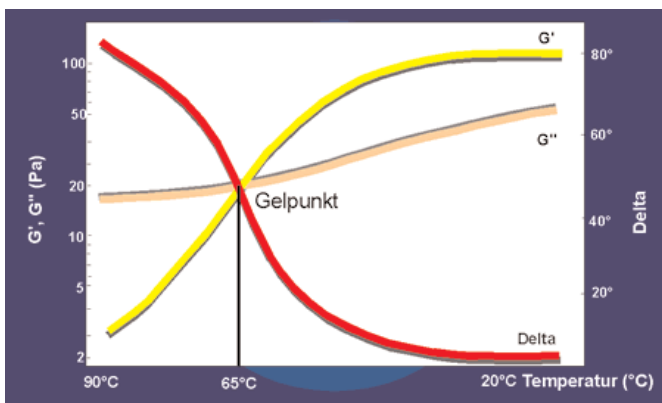


Abb. 11: Messung eines Temperatur Sweeps, Messkurve – Geliertemperatur

Die Pektinzubereitung wird vorbereitet und das Sol bei Temperaturen überhalb der Geliertemperatur in das Messsystem gefüllt. Das System wird nach der vorgegebenen Abkühlrate gekühlt. Der Übergang zur Gelierung ist erreicht, wenn der Verlustmodul G'' und der Speichermodul G' gleich groß sind, d.h. wenn gleich viele elastische und viskose Anteile vorliegen und der Phasenverschiebungswinkel δ 45° beträgt (Abb. 11). Bei diesem Punkt wird die Geliertemperatur abgelesen. Die Geliertemperatur ist ein wichtiges Kriterium zur Herstellung von Geleerfrüchten und bei der Herstellung von Konfitüren muss je nach gewünschter Verpackungsgröße ausgewählt werden.

Messung eines Temperatursweeps

Abb. 12 zeigt das unterschiedliche Gelierverhalten von drei Apfelpektinen, die verschiedene Veresterungsgrade besitzen. Das Gel wird jeweils aus Pektin, Wasser, Zucker, Säure und Fruchtkonzentrat hergestellt. Die Geliertemperaturen bei einem Phasenverschiebungswinkel von 45° wurden mit der sensorischen Auswertung verglichen. Das Muster mit dem höchsten Veresterungsgrad erreicht die höchste Geliertemperatur (Muster 1, ca. 72°C), die kürzeste Gelierzeit und eine sehr spröde Geltexur, während das Muster 3 einen tieferen Veresterungsgrad, eine tiefere Geliertemperatur und eine geschmeidigere Geltexur aufweist. Muster 2 liegt mit den Eigenschaften zwischen Muster 1 und Muster 3.

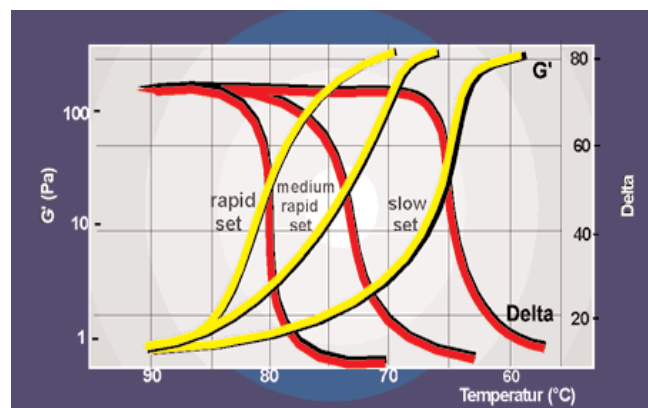


Abb. 12: Bestimmung der Geliertemperatur von Pektin-Gelen

Die Geliervorgänge sind nicht nur von der vorgegebenen Temperatur sondern auch von der Zeit abhängig. Die Bestimmung der Geliertemperatur ist daher vom vorgegebenen Temperaturprofil abhängig. Ergebnisse können nur verglichen werden, wenn die Pektinzubereitungen mit den exakt gleichen Parametern vorbehandelt und gemessen werden.

Zeit sweep

Bei diesem Test wird mit einer vorgewählten konstanten Deformation (g) bei einer konstanten Frequenz (f) und einer konstanten Temperatur (T) gearbeitet.

Die Methode wird angewandt zur Ermittlung der Stabilität von Substanzen mit zeitweisen physikalischen Strukturveränderungen oder zur Ermittlung des Verlaufs von chemischen Reaktionen wie z.B. der Gelierung bei einer gegebenen Temperatur. Wieder werden die Pektinsole bei Temperaturen überhalb ihrer Geliertemperatur in das Messsystem gefüllt und anschließend sofort auf die gewünschte Messtemperatur abgekühlt. Das Kriterium für die Gelierung ist ebenfalls ein Phasenverschiebungswinkel von 45° .

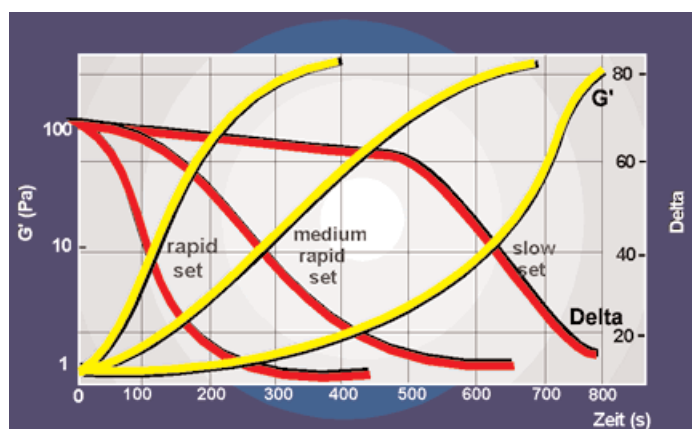


Abb. 13: Bestimmung der Geliertemperatur von Pektin-Gelen

In Abb. 13 sind der Speichermodul und der Phasenverschiebungswinkel über der Zeit aufgetragen. Sie zeigt ein typisches Verhalten der o.g. Pektinmuster. Muster 1, welches die höchste Geliertemperatur besitzt, baut – verglichen mit Muster 3 – in kürzerer Zeit eine Netzwerkstruktur auf. Es besitzt somit eine kürzere Geliertzeit als Muster 3. Muster 2 liegt mit der Geliertzeit zwischen Muster 1 und Muster 3.

Durch die Bestimmung der Geliertzeit ist es möglich, HV-Pektine in die Klassen schnellgelierend (rapid set), mittelschnellgelierend (medium rapid set) und langsam gelierend (slow set) einzuteilen und somit die Pektine für die jeweils spezielle Anforderung gezielt einzusetzen. In der Industrie haben exakt eingestellte Geliertzeiten den Vorteil, dass die Produkte ihre endgültige Gelstruktur nach einer vorbestimmten Geliertzeit erreichen, was einen konstanten Produktionsprozeß ermöglicht.

Schlußwort

Mit diesen rheologischen Methoden verfügen Laboratorien für Qualitätskontrolle und Forschung und Entwicklung über geeignete Mittel zur Charakterisierung von Pektinen in Gelen und Lösungen. Die wichtigsten Punkte sind reproduzierbare Vorgehensweisen hinsichtlich Vorbehandlung und Messung der Proben und das Wissen, welche Informationen von den gemessenen Werten bzgl. der Textur, den Produktionsparametern und der sensorischen Auswertung des Produktes ableitbar sind.

FORSCHUNG & ENTWICKLUNG
HERBSTREITH & FOX UNTERNEHMENSGRUPPE

Referenzen:

1. Cox R.E., Higby R.H.: Food Ind. 16 (1994) 441-442 and 505-507
2. Kratz E.: Gums and Stabilisers for the Food Ind., 7 (1994) 403-411
3. Kratz R., Dengler K.: DMZ, Lebensmittelindustrie und Milchwirtschaft, 14 (1995) 640-651
4. Lüers H., Lochmüller K.: Kolloid Zeitschrift, 42 (1927) 154-163
5. Mitchell J.R.: Journal of Texture Studies, 11 (1980) 315-337
6. Onogi S., Kimura S., Kato T., Masuda T., Miyanaga N.: J. Polymer Soc., Part C, 15 (1966) 381
7. Owens H.S., Lotzkar H., Merrill R.C., Peterson M.: J. Am. Chem. Soc., 66 (1946) 1178-1182
8. Windhab E., Lebensmitteltechnik (1990), 404-414