

Gummibärchen – Bunt, temperamentvoll und anspruchsvoll in ihren mechanisch-dynamischen Eigenschaften

Dr.-Ing. Herbert Mucha und Dr. Horst Deckmann, NGB Ahlden



Einleitung

Fruchtgummis sind lecker und schmecken das ganze Jahr, ob im Sommer oder Winter, ob in der Wüste bei 50 °C oder am Nordpol bei -40 °C. Unangenehm wäre es, wenn die „süßen Leckereien“ bei hohen Temperaturen zusammenklebten und „gewissermaßen“ eine zusammenhängende, klebrige Masse bildeten oder beim „Draufbeißen“ in der Kälte ein Zahn auf der Strecke bliebe. Daraus wird bereits klar:

Fruchtgummis scheinen ein breites elastisches Eigenschaftsspektrum aufzuweisen, das zwischen weich und hart variiert und außerdem von der Temperatur und Luftfeuchtigkeit stark beeinflusst wird. Für die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften wird hier die dynamisch-mechanische Analyse eingesetzt. Bei der Kopplung mit einer Feuchtekammer lassen sich auch die Einflüsse von Trocknung und Befeuchtung auf ihr mechanisches Verhalten erfassen.

Wie verhalten sich Fruchtgummis in unterschiedlichen Klimazonen?

Zur Verfügung stehen Fruchtgummis aus

- Deutschland
- Niederlande
- Australien
- Neuseeland
- Russland

In die Untersuchungen werden neben den klassischen, gelatinebasierten Fruchtgummis auch vegane Typen mit in die Untersuchungen einbezogen.

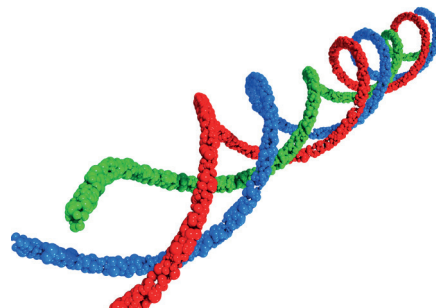
Das dynamisch mechanische Verhalten wird bei unterschiedlichen Temperaturen und Luftfeuchten für alle Arten erfasst und miteinander verglichen. Die DMA-Messungen werden in einem NETZSCH DMA EPLEXOR® mit angeschlossenem Hygromator (optionaler Feuchtgenerator) durchgeführt.

Gelatine, ihr Ursprung, ihre funktionellen Eigenschaften und Alternativen

Traditionell ist Gelatine [1, 2] der Hauptbestandteil von Fruchtgummis. Sie verdickt im Wesentlichen die geschmacksgebenden flüssigen Bestandteile und sorgt bei sachgerechter Anwendung für den richtigen Schmelz und Biss, aber auch für eine für den Verzehr geeignete Schmelztemperatur. In der Regel werden die „Gummitierchen“ gegossen und liegen vor dem Übergang in die viskoelastische Festkörperphase am Ende des Formgebungsprozesses in geschmolzener Form vor.

Gelatine findet sich nicht nur in Fruchtgummis, sondern auch in vielen anderen Lebensmittelprodukten wieder, z.B. in kalorienreduzierten Nahrungsmitteln, Joghurt, Mayonnaisen, Sülzen, Aspik, Streichwurst und vielen Süßigkeiten. Historisch gesehen wurde Gelatine bereits seit tausenden von Jahren auch als Kleber eingesetzt.

Gelatine ist ein natürliches Lebensmittel, das zum größten Teil aus kollagenem Eiweiß besteht. Proteine übernehmen bei den Lebewesen drei sehr unterschiedliche Funktionen, als a) Gerüstproteine (= Skleroproteine), b) Membranproteine und c) globuläre Proteine (= Sphäroproteine). Die kollagene Version gehört zu den Skleroproteinen und besteht aus 3 miteinander verflochtenen Polypeptidketten (Tripelhelix). Wenn sich diese Ketten aneinander lagern, entstehen Kollagenfibrillen, die durch entstehende Querverbindungen zwischen den Tripelhelices sogar ein 3-dimensionales Netzwerk bilden und sich so mechanisch stabilisieren.



APPLICATIONNOTE Gummibärchen – bunt, temperamentvoll und anspruchsvoll in ihren dynamisch-mechanischen Eigenschaften



Der Aufschluss des Kollagens in einzelne Polypeptidketten ist für die Gelatineherstellung notwendig. Durch die Wasserunlöslichkeit der Vernetzung handelt es sich um einen aufwendigen Prozess, der den Einsatz von Chemikalien erfordert.

Die Herstellung von Gelatine beginnt mit Kollagen tierischen Ursprungs. Die tierischen Proteine entstammen Knochen oder sie sind unteren Hautschichten entnommen. Auf mikroskopischer Ebene betrachtet verfügt das Kollagen über die helixartigen Strukturen, die in einem chemisch-thermischen Verfahren aufgeweicht werden, um sie dann trennen zu können (sog. Mazeration). Das Ergebnis ist ein „entmineralisierter“ Schrott, der den Namen Ossein trägt und den eigentlichen Rohstoff der Gelatine darstellt.

Die Gelatineherstellung erlaubt es, unterschiedliche Gelierstärken für unterschiedliche Anwendungen zu verwirklichen. Die Gelierstärke wird durch die Bloomzahl* beschrieben. Da die Gelierstärke und damit die Bloomzahl von der Temperatur abhängt, kann für unterschiedliche Produkte die jeweils am besten geeignete Gelatine ausgewählt werden. Für festere Fruchtgummis kommt Gelatine mit einem höheren Bloom-Wert zum Einsatz als für weichere Typen, die „niederbloomige“ Gelatine enthalten.

Gelatine ist ein Hydrokolloid und kann sowohl Wasser binden als auch in Wasser quellen. Es verdickt, geliert, stabilisiert, ist extrem elastisch und verhält sich thermoreversibel, d.h. Gelatine geliert bei Abkühlung und schmilzt bei Erwärmung. Diese Eigenschaft wird auch bei der Herstellung von „Gummibären“ genutzt und in den hier durchgeführten Messungen untersucht und bewertet. Von besonderer Bedeutung für den Verbraucher ist ebenfalls der Schmelzpunkt. Schließlich muss das „Gummitier“ im Mund zerschmelzen und dabei noch Biss haben.

Die Suche nach Alternativen, rein pflanzlichen Bindern, die ähnliche günstige Eigenschaften besitzen wie Gelatine, hat begonnen, aber ein vollumfänglicher Ersatz dafür ist noch nicht gefunden. Es besteht ein Bedarf an routinetauglichen Prüfmethode, um die alternativen Binder und ihre Wirkung im Material besser beschreiben zu können. [1], [2]

Als rein pflanzliche Binder finden derzeit u.a. folgende Materialien Einsatz mit dem Ziel, Gelatine zu ersetzen [3]:

- Agar-Agar: Gelatineersatz
- Aquafaba: Dickflüssiges Kochwasser von Kichererbsen, Bohnen sowie weiteren Hülsenfrüchten, Eierersatz
- Pektin: Lösliche Ballaststoffe und pflanzliches Gelmittel Kartoffelstärke: Bindemittel
- Maisstärke: Ersatz für Speisestärke, in der Regel gluten- und laktosefrei
- Flohsamenschalen: Pflanzliches Quellmittel
- Sago: Granulierte Stärke aus Maniok und Kartoffeln, geschmacksneutrales Verdickungsmittel
- Johannisbrotkernmehl: Natürliches Verdickungsmittel
- Guarkernmehl: Verdickungs- und Bindemittel (E 412)
- Carrageen: Pflanzliches Gelier- und Verdickungsmittel (E407), gewonnen aus Rotalgen
- Alginat: Verdickungs- Gelier- und Überzugsmittel (E 400 bis E 405), gewonnen aus Algen
- Xanthan: Natürlich vorkommendes Polysaccharid, von Bakterien produzierter Zusatzstoff (E 4015) zum Einsatz als Gelier- und Verdickungsmittel
- Pfeilwurzelsstärke: Glutenfreies Bindemittel, Ei-Ersatz

Bei diesen Alternativen handelt es sich auch um Hydrokolloide, wie bei der Gelatine. Sie werden in der Lebensmittelindustrie wegen ihrer funktionellen Eigenschaften eingesetzt. Die funktionellen Eigenschaften sind jedoch nicht so umfassend, dass eine generelle Substitution der Gelatine mit ihnen möglich ist [2].

Da vegane Fruchtgummis auch bislang unübliche Binder nutzen und deren Wirkung noch nicht so gut verstanden ist wie die der Gelatine, besteht in diesem Bereich die Notwendigkeit, Produkte mit veganen Bindern mit in die Untersuchungen einzubeziehen.

Ergebnisse der dynamisch mechanischen Prüfung mit dem NETZSCH GABO EPLEXOR® 500 N

Es wurden solche Fruchtgummiformen gewählt, die sich gut für einen Zugversuch eignen sowie solche Formen, die sich durch Stanzen im gekühlten Zustand in eine geeignete Form bringen ließen.

*Bloomzahl beschreibt in der Lebensmitteltechnologie die Gallertfestigkeit beziehungsweise Gelierkraft von Gelatine. Die Kennzahl ist dabei die Masse [g], die nach einer Alterung von 17 h bei 10 °C benötigt wird, damit ein Stempel mit einem Ø von 0,5 Zoll die Oberfläche einer 6,67 % Gelatine/Wasser-Mischung 4 mm tief verformt, ohne sie zu zerreißen.

APPLICATIONNOTE Gummibärchen – bunt, temperamentvoll und anspruchsvoll in ihren dynamisch-mechanischen Eigenschaften



Querschnittsänderungen während der Untersuchungen und nicht genau erfassbare Querschnittsflächen bei unregelmäßig geformten Proben beeinflussen nicht die Dämpfung und damit die Erweichungstemperatur.

Messparameter

Im ersten Versuchsteil werden an sämtlichen Fruchtgummiprüben im DMA EPLEXOR® Temperatursweeps im Bereich von etwa -60 °C bis +40 °C ausgeführt, um die temperaturabhängige Festigkeit (komplexer Elastizitäts- oder nur E-Modul) und die zugehörigen viskoelastischen Eigenschaften der verschiedenen Fruchtgummis vergleichen zu können. Dazu werden die Proben zunächst im Testgerät auf ca. -60 °C abgekühlt. Zur Einstellung einer konstanten Temperatur in der Probe wird vor Messstart jeweils eine Isothermphase von 15 min eingestellt, auf die die Messung mit einer Heizrate von 0,5 K/min folgt. Die Temperaturmessungen erfolgen in der Nähe zur Probe mit dem Kammerthermometer, das sich in einer Probenkammer mit intensiver Luftumwälzung befindet.

In zweiten Versuchsteil wird das dynamisch mechanische Verhalten einer veganen deutschen Probe und einer

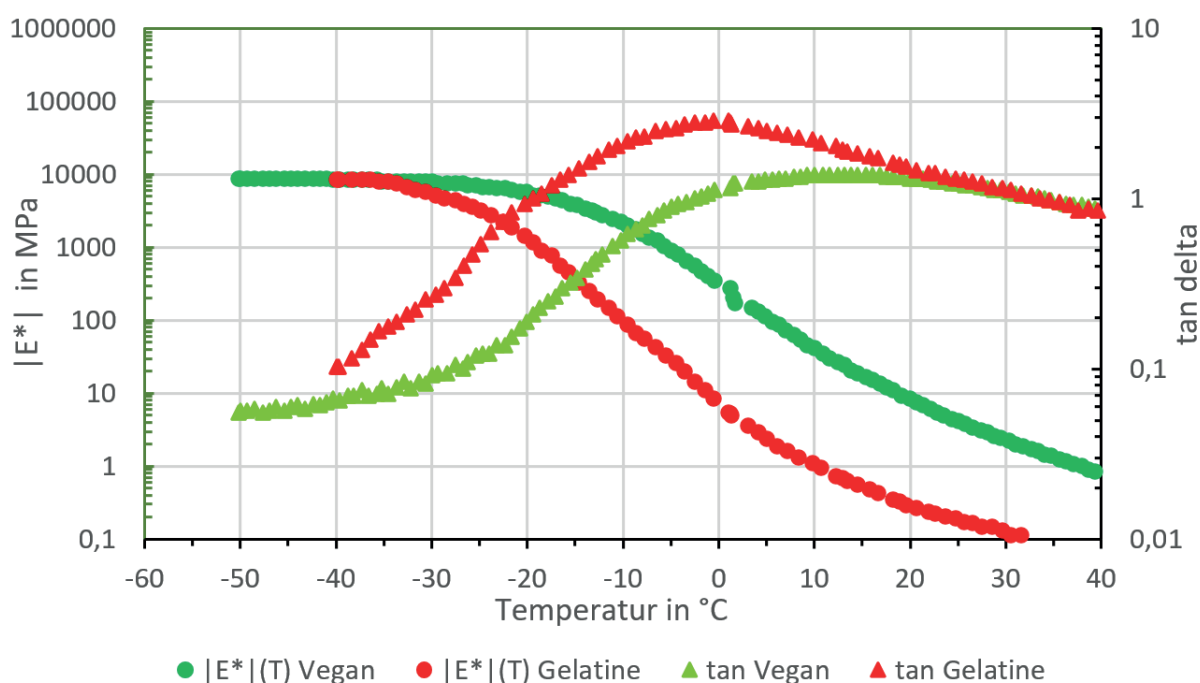
gelatinebasierten niederländischen Probe bei Trocknung und unter Feuchtaufnahme im EPLEXOR® mit Hygromator (Feuchteammer) untersucht.

Temperaturabhängiges Verhalten von Fruchtgummis

Die deutschen Gummibärchen stehen zum einen als vegane (grün, als Streifen bezeichnet) als auch gelatinehaltige (rot, als Pommes bezeichnet) Produkte für DMA-Messungen zur Verfügung.

Es fällt auf (Abbildung 1), dass die veganen Fruchtgummis bei allen Temperaturen einen höheren E-Modul aufweisen, also steifer sind, als die gelatinebasierten Gummis. Die Erweichung der veganen Streifen (grüne Kurve, $T_g = 11,6$ °C) erfolgt zudem bei höheren Temperaturen als bei den gelatinebasierten Pommes (rote Kurve, $T_g = -0,4$ °C).

Diesem objektiven Befund entspricht auch das Biss- und Geschmackempfinden: die veganen Proben sind bissfester, während gelatinehaltigen Proben geschmolzen intensiver schmecken.



1 Dynamisch mechanisches Verhalten von deutschen Fruchtgummis in veganer (grüne Kurven, Streifen) und gelatinehaltiger Ausführung (rote Kurven, Pommes)



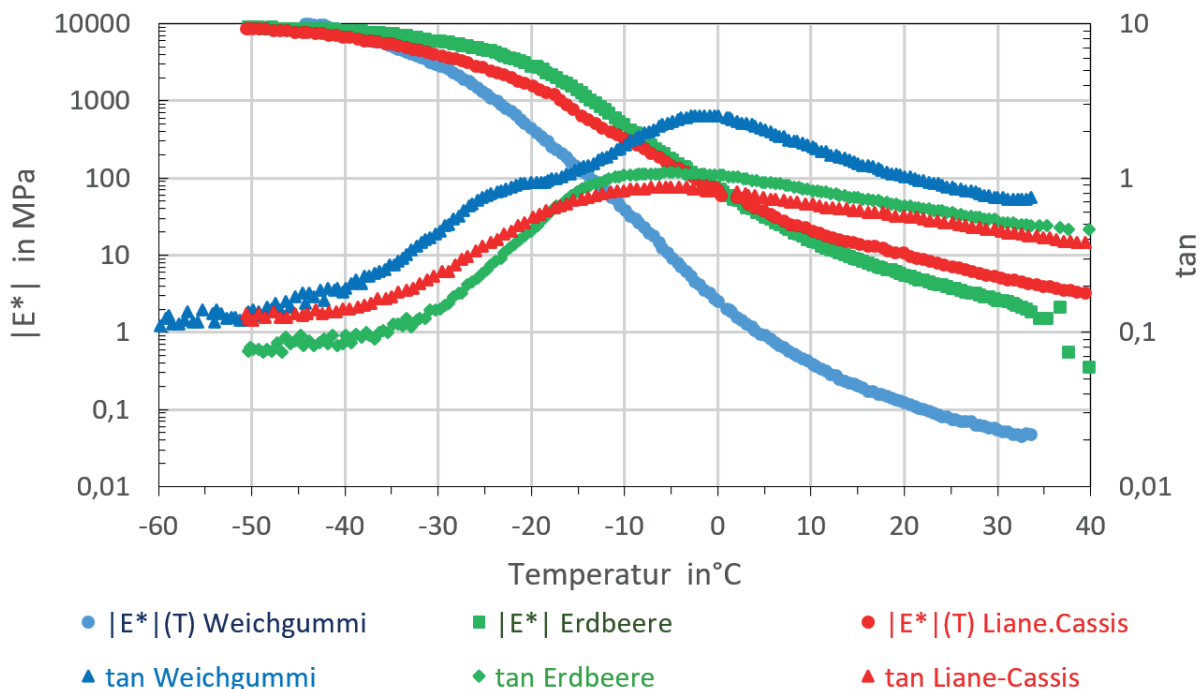
Niederländische Gummibärchen

Aus den Niederlanden stehen relativ steife, gelatinebasierte Gummibärchen zum Test bereit, die durch Stanzen im gekühlten Zustand in Probenform gebracht wurden. Die gemessenen Erweichungstemperaturen liegen im Bereich von -6 °C bis 0 °C.

Abbildung 2 zeigt die unterschiedlichen Messkurven von $|E^*|$ -Modul und Dämpfung. Das Weichgummi (blaue Kurven) weist Unterschiede in der Erweichungstemperatur (-2,4 °C) zu den beiden anderen Fruchtgummitypen Liane-Cassis (-5,1 °C, rote Kurven) und Erdbeere (-4,9 °C, grüne Kurven) auf. So besitzt die Weichgummiprobe die weitaus breiteste Dämpfungskurve und den in der Temperatur frühesten E-Modulabfall. Dadurch verfügt die Weichgummiprobe im Raumtemperaturbereich über die niedrigste Dämpfung der Vergleichsproben und das Material erscheint dem Konsumenten weicher als Erdbeere und Liane-Cassis.

Während die Dämpfung für die Typen Liane-Cassis und Erdbeere sehr ähnlich ist, liegt der E-Modul der Erdbeere stets über dem Liane-Cassis, was sich auch im Bissverhalten widerspiegelt.

Die geringere Dämpfung ($\tan \delta$) der Liane-Cassis Probe (rote Kurven) macht sich in der Praxis durch einen länger anhaltenden Schmelz- und Verformungsvorgang im Vergleich zur Erdbeere (grüne Kurve) bemerkbar. Außerdem zeigt Liane-Cassis eine intensivere Klebwirkung an den Zähnen.



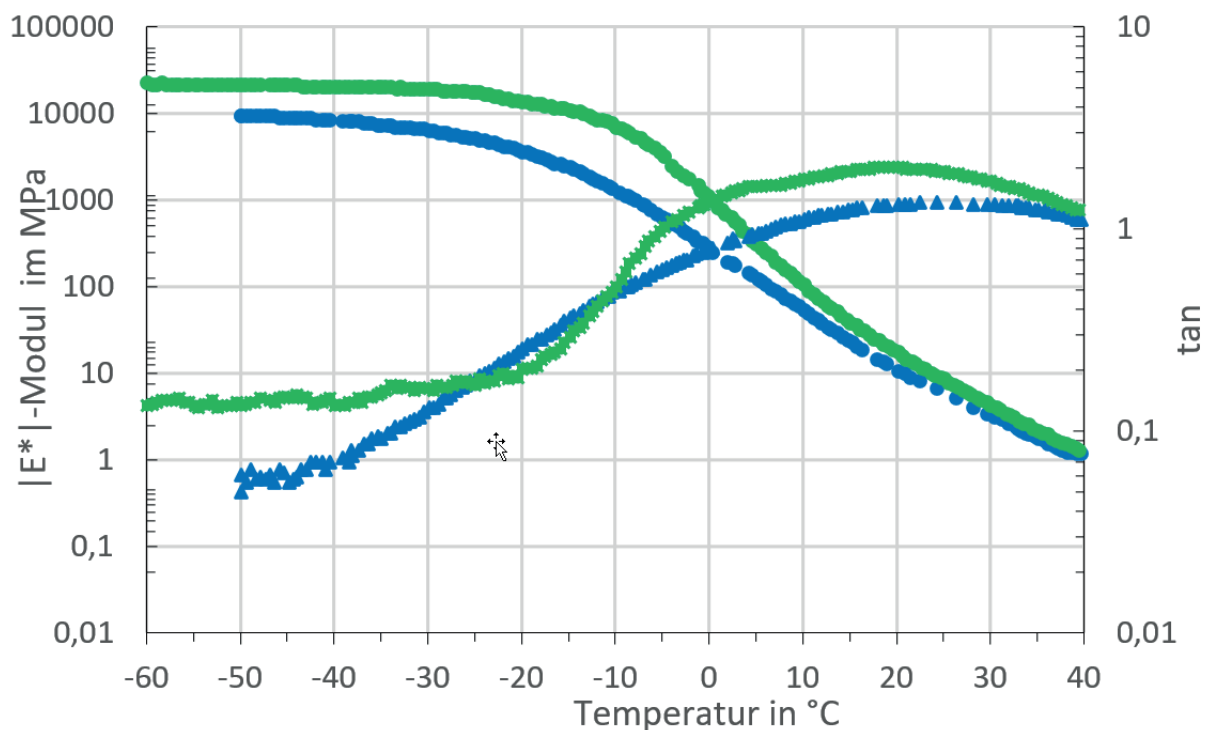
2 Dynamisch mechanisches Verhalten von ausgewählten gelatinebasierten Fruchtgummis aus den Niederlanden



Australische und neuseeländische vegane Proben

Die beiden Proben werden auf einem Markt mit hohen durchschnittlichen Außentemperaturen angeboten, was besondere Anforderungen an die Formstabilität und Klebrigkeit der Fruchtgummis stellt. Beide Proben liegen in einer für den Zugversuch bereits geeigneten Quader- oder Folienform vor, die für die Versuchsdurchführung nur noch zugeschnitten bzw. noch gefaltet werden müssen, um die Probendicke zu erhöhen. Während eine Probe (grüne Kurven) explizit als vegan ausgewiesen ist, erhebt die zweite Probe (blaue Kurven) nicht ausdrücklich diesen Anspruch.

Es fällt auf (Abbildung 3), dass die ozeanischen Produkte die höchsten Erweichungstemperaturen (19,6 °C bzw. 24,3 °C) aller hier untersuchten Fruchtgummis aufweisen und insbesondere die quaderförmigen Proben bis zum Gefrierpunkt relativ steif sind und die höchsten E-Moduli besitzen.



3 Dynamisch mechanisches Verhalten der Fruchtgummis aus Ozeanien

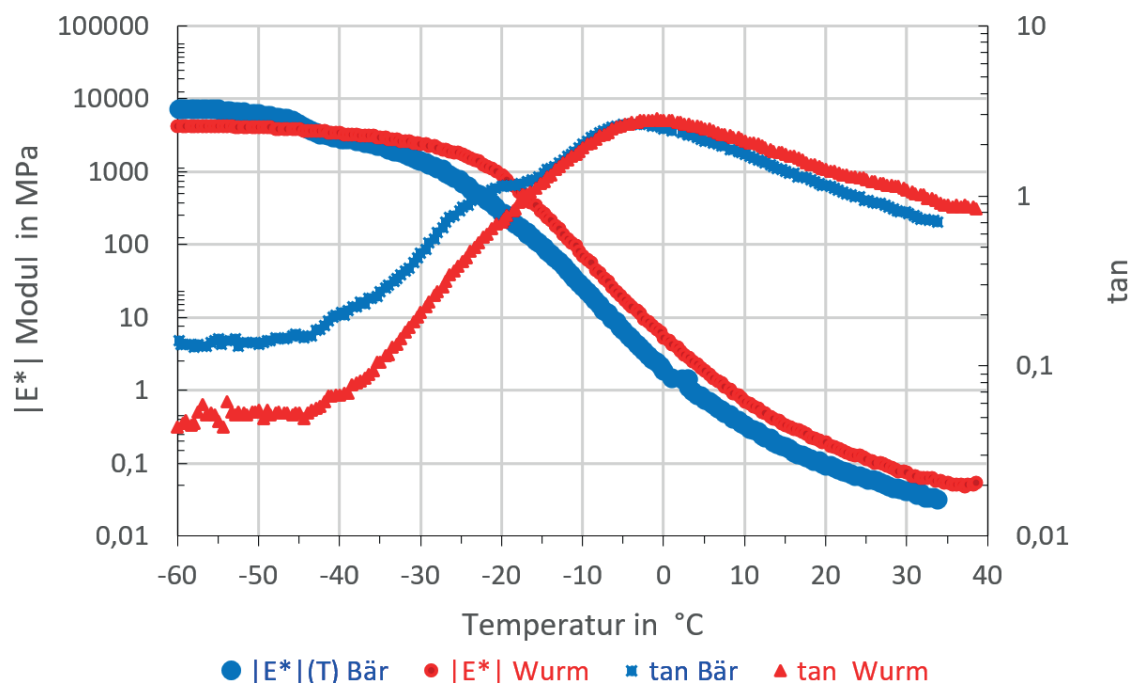
APPLICATIONNOTE Gummibärchen – bunt, temperamentvoll und anspruchsvoll in ihren dynamisch-mechanischen Eigenschaften



Russische gelatinehaltige Fruchtgummi für die kalten Klimaregionen

Die beiden hier untersuchten russischen gelatinebasierten Fruchtgummi liegen in Form von Bären (blaue Kurven) und Würmern (rote Kurven) vor. Die Bärenform erforderte ein Stanzen, während sich die Würmer zum direkten Einbau in die DMA eignen. Obwohl die Erweichung der Würmer erst bei etwas höheren ($T_g = -0,9\text{ °C}$, rote Kurve) Temperaturen beginnt als die der Bären ($T_g = -4,4\text{ °C}$, blaue Kurve), haben beide zum Zeitpunkt der Erweichung eine ähnliche Steifigkeit.

Der E-Modul der Bären liegt bei den Serviertemperaturen materialbedingt unter dem der Würmer (blaue Kurven, Abbildung 4). Die Würmer erweichen bei um etwa $3,5\text{ °C}$ erhöhten Temperaturen (rote Kurven) als die Bären. Dementsprechend sind auch die Genusseigenschaften beider Fruchtgummitypen einander sehr ähnlich.



4 Dynamisch mechanisches Verhalten der russischen Fruchtgummi



Feuchteabhängiges Verhalten von Fruchtgummis

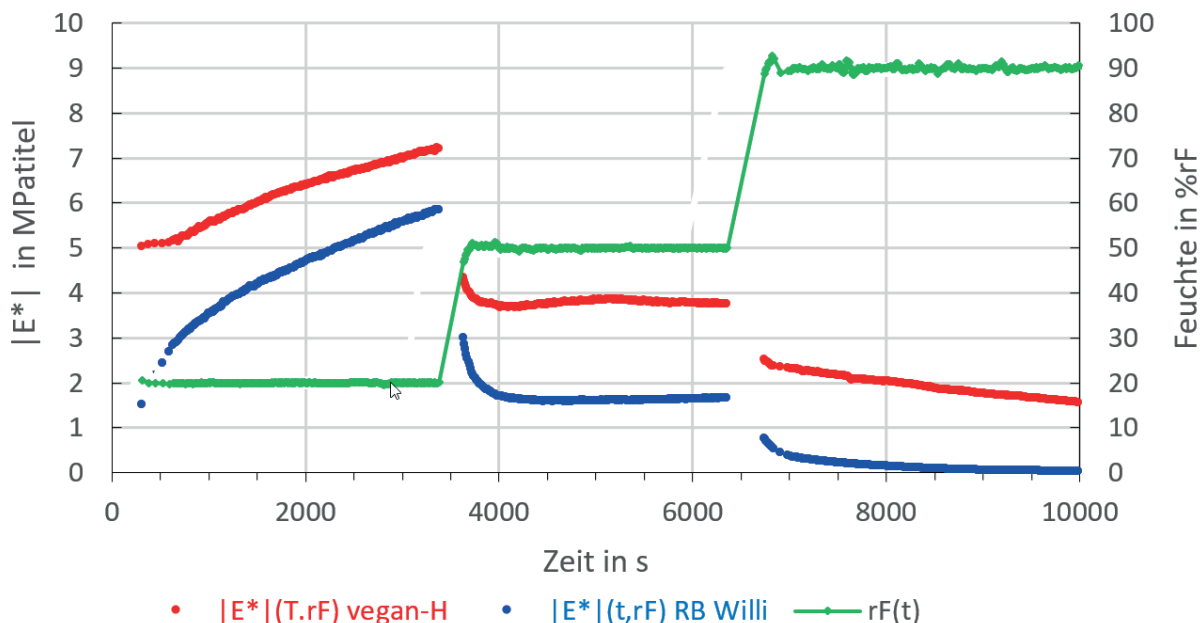
Die Feuchteabhängigkeit der Proben wird wie bei den Temperatursweeps im Zugmodus bei 35 °C untersucht. Die Feuchteabhängigkeit der Proben wird wie bei den Temperatursweeps im Zugmodus bei 35 °C untersucht. Die Temperatur wird während der gesamten Versuchsdauer konstant gehalten.

Im ersten Versuchsschritt werden die veganen deutschen und gelatinehaltigen niederländischen Proben einer Kammerluftfeuchte von 20 % rF ausgesetzt, die der NETZSCH GABO Hygromator (Feuchtegenerator) erzeugt und konstant hält.

Dieser Schritt entspricht einem Trocknungsprozess, um von einer Umgebungsfeuchte, die in diesen Ländern jahreszeitbedingt etwa 50 % bis 60% rF % beträgt, auf einen „quasi“ getrockneten Zustand bei 20 % rF zu gelangen. Für diese Testreihe sollten zu Vergleichszwecken die zu untersuchenden Fruchtgummis in einem getrockneten, identischen Feuchtezustand vorliegen.

Dazu wurden beide Proben werden für etwa 1 h getrocknet und der zeitliche E-Modulverlauf aufgezeichnet. Die so angetrockneten Proben werden danach ebenfalls für etwa eine Stunde einer 50 %-igen und im Anschluss eine weitere Stunde einer 90 %-igen Kammerluftfeuchte ausgesetzt. Die sich daraus ergebenden zeitabhängigen Veränderungen des E-Moduls und die zu jedem Zeitpunkt herrschende Kammerluftfeuchte sind in Abbildung 5 für eine vegane (rote Kurven) und eine gelatinehaltige Probe (blaue Kurven) dargestellt.

Abbildung 5 zeigt ein für vegane und gelatinebasierte Fruchtgummis ähnliches Zeitverhalten, wobei die veganen Typen in den vorliegenden Untersuchungen stets höhere E-Module und eine geringere Feuchteempfindlichkeit aufweisen. Gemeinsam ist beiden ein E-Modulanstieg beim Trocknen (hier bei 20 % rF) sowie ein Abfall unter Feuchteinwirkung (hier bei 50 % und 90 % rF). Für die bei 20 % getrockneten Proben stellt die Auslagerung bei 50 % rF bereits eine Befeuchtung dar, wie der E-Modulverlauf zeigt.



5 Zeitlicher E-Modulverlauf bei Trocknungs- und Befeuchtungsphasen für ein veganes (rote Kurve) und ein gelatinebasiertes Fruchtgummi (blaue Kurve) sowie der zugehörige zeitliche Kammerluftfeuchteverlauf (rF, grüne Kurve) mit Stufen bei 20 %, 50 % und 90 %

APPLICATIONNOTE Gummibärchen – bunt, temperamentvoll und anspruchsvoll in ihren dynamisch-mechanischen Eigenschaften



Fazit

Der NETZSCH DMA EPLEXOR® bietet ein routinetaugliches Verfahren zur Bewertung verbraucherrelevanter Produkteigenschaften von Lebensmitteln wie z.B. Fruchtgummis, die der Produktverbesserung und Neuentwicklung dienen.

Die Temperaturabhängigkeiten von E-Modul (Steifigkeit) und Dämpfung stehen in einer sehr engen Beziehung zum Biss- und Schmelzverhalten der Fruchtgummis. Die Kenntnis der Feuchteabhängigkeiten ist dagegen von größerem Wert für die Bewertung von Lagerungsbedingungen.

Zur Entwicklung weiterer Fruchtgummitypen, insbesondere mit neuen Bindemitteln für vegane Kunden, bietet die dynamisch mechanische Analyse die Möglichkeit, sowohl thermische als auch mechanische Eigenschaften im Labormaßstab vorab zu erfassen und so die Produkte gezielter und schneller auf den Markt zu bringen. Außerdem lassen sich Lagerungs- und Verarbeitungsbedingungen mit den Parametern Feuchte und Temperatur mittels DMA-Messungen simulieren.

Literatur

- [1] Reinhard Schrieber, Herbert Gareis; Gelatine Handbook – Theory and Industrial Practice, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007; ISBN: 978-3-527-31548-2
- [2] Funktionelle Eigenschaften der Gelatine; Firmenschrift der Firma Gelita, Eberbach:
[https://www.gelita.com/de/funktionelle-eigenschaften\[3\]](https://www.gelita.com/de/funktionelle-eigenschaften[3])
- [3] Vegane Gelier- und Bindemittel – 13 vegane Alternativen; Artikel vom 17.5.2016 der PETA-Zwei Organisation:
<https://www.petazwei.de/veganer-lifestyle/13-vegane-gelier-und-bindemittel/>