

# Wenn die Temperatur schwankt

## Texturveränderungen beim Lagern von Eiskrem

Verschiedene Gründe gibt es, warum Eiskristalle beim Lagern wachsen und sich dadurch die Textur von Eiskrem verändert. Wie es dazu kommt und was dagegen wirkt haben Wissenschaftler in Karlsruhe genauer untersucht.

Untersuchungen von Min u. a. /1/2/3/ haben ergeben, daß Eiskristalle in einer Eiskrem-Matrix ab einem mittleren Durchmesser von ca. 50 µm einen sandigen bzw. eisigen Geschmackseindruck erzeugen. Texturveränderungen in Eiskrem sind weitgehend auf die Rekristallisation der Eiskristalle zurückzuführen. Darunter sind alle Prozesse zu verstehen, die nach der Kristallbildung zu einer Änderung in Anzahl, Größe, Form und Ausrichtung der Kristalle führen. Der Grund für diese Änderungen liegt im Bestreben des Systems, den Zustand niedrigster Energie sowie Gleichheit der chemischen Potentiale zu erreichen /4/. Durch die Rekristallisation wird die Kristallanzahl verringert, die mittlere Kristallgröße erhöht und die Anzahlgrößenverteilung verbreitert. Bei der Rekristallisation von Eiskristallen spielen die diffusionskontrollierte Ostwald-Reifung (DOR), die Koaleszenz und die bei Temperaturschwankungen zusätzlich auftretende Gefrier-Tau-Rekristallisation die entscheidende Rolle.

### Rekristallisationsmechanismen

Die Ostwald-Reifung wird durch die Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben. Es gilt in erster Näherung /5/:

$$\text{Gleichung 1} \\ c_r = c_\infty + \frac{\alpha}{r} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m \cdot c_\infty}{R \cdot T}$$

Hierin ist  $c_r$  die Wasserkonzentration, mit der ein Eiskristall vom Radius  $r$  in der ihn umgebenden Lösung im Gleichgewicht steht,  $c_\infty$  ist die Gleichgewichtskonzentration für einen Kristall mit unendlich ausgehnter Oberfläche,  $\sigma$  ist die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Eis,  $V_m$  ist das Molvolumen des Eises,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration  $c_r$  vom Kristallradius resultiert aus den Dampfdruckunterschieden an der Oberfläche unterschiedlich gekrümmter Kristalle. Zwischen Kristallen verschiedener Größe herrscht daher ein Konzentrationsgefälle, und die Wassermoleküle diffundieren von den kleineren zu den größeren Kristallen. In einer multidispersen Eiskristallsuspension ist die Eiskristallgröße um einen mittleren Radius  $\bar{r}$  verteilt. Nur Kristalle mit dem kritischen Radius  $r_k$  befinden sich im momentanen Gleichgewicht mit der mittleren Konzentration der Lösung /6/. Alle Kristalle, deren Radius kleiner ist als  $r_k$ , werden kleiner bis sie ganz verschwinden; alle Kristalle deren Radius größer als  $r_k$

ist, wachsen. Da einige Kristalle verschwinden und wegen der geringen Unterkühlung keine Neubildung eintritt, führt dies zu einer Verringerung der Gesamtanzahl der Kristalle und zu einer Vergrößerung des mittleren Radius. Berühren sich zwei Kristalle, so beginnt der Koaleszenzprozeß. An der konkaven Kontaktstelle entsteht ein hohes treibendes Konzentrationsgefälle zur umgebenden Lösung. Dadurch wächst der sich ausbildende Hals vergleichsweise schnell an und verbreitert sich, bis beide Kristalle

zu einem einzigen zusammengewachsen (koalesziert) sind /7/. Gefrier-Tau-Prozesse treten bei schwankenden Temperaturen auf. Aus Gleichung 1 folgt die Schmelztemperatur eines Kristalls mit dem Radius  $r$  /8/9/:

$$\text{Gleichung 2} \\ T_r = T_\infty - \frac{2 \cdot \sigma \cdot T_\infty}{\rho_{\text{Eis}} \cdot \Delta H_f \cdot r}$$

Hierin ist  $T_\infty$  die Schmelztemperatur eines Kristalls mit ebener Oberfläche und  $\Delta H_f$  die Schmelzenthalpie des Eises. Aus Gleichung 2 folgt, daß kleinere Kristalle eine niedrigere Schmelztemperatur haben als größere Kristalle. Nimmt die Temperatur in der Lösung zu, werden aufgrund der Abnahme des Eisanteils alle Kristalle kleiner. Einige der kleinen Kristalle verschwinden. Wenn die Temperatur wieder sinkt, lagert sich das ausfrierende Wasser wieder an die verbliebenen Eiskristalle an. Das Resultat ist eine Abnahme der Eiskristallanzahl und eine Zunahme der mittleren Eiskristallgröße. Da die Schmelztemperatur für kleine Kristalle niedriger ist als die für große Kristalle, folgt, daß bei einem Temperaturanstieg in der Lösung ( $T_{\text{Lsg}} > T_r$ ) die treibende Kraft für das Schmelzen ( $T_{\text{Lsg}} - T_r$ ) für kleine Kristalle

größer ist als für große Kristalle. Sinkt die Temperatur in der Lösung wieder ( $T_{\text{Lsg}} < T_r$ ), ist jetzt die treibende Kraft für das Wachstum ( $T_r - T_{\text{Lsg}}$ ) für große Kristalle größer als für kleine Kristalle. Daraus folgt eine Beschleunigung der Rekristallisationsvorgänge durch Temperaturschwankungen /10/. Zur Beschreibung der Rekristallisationsprozesse wurde von Lifshitz und Slyozov /11/ und Wagner /5/ die LSW-Theorie entwickelt. Für die Abhängigkeit des mittleren Radius sowie der Zeit  $t$  folgt:

$$\text{Gleichung 3} \\ \bar{r}^n = \bar{r}_0^n + \frac{t}{\tau}$$

Hierbei sind  $n$  und  $\tau$  abhängig vom geschwindigkeitslimitierenden Mechanismus /5/6/12/,  $\bar{r}_0$  ist der mittlere Radius zu Beginn der Reifung. Für DOR folgt nach der LSW-Theorie:  $n = 3$ . Der Faktor  $\tau$  ist außerdem abhängig vom Eisvolumenanteil  $\phi$  und wird mit steigendem Volumenanteil kleiner. Für DOR existieren verschiedene Ableitungen für den Zusammenhang zwischen  $\tau$  und  $\phi$  /13/14/15/16/. Die Rekristallisationsgeschwindigkeit aufgrund von Koaleszenz kann ebenfalls mit Gleichung 3 und  $n = 3$  berechnet werden /17/.

### Material und Methoden

Zur Untersuchung der Rekristallisationsvorgänge wurden Saccharoselösungen mit Zusatz von Hydrokolloiden als Modelllösungen verwendet. Es wurden 8 µl der jeweiligen Lösung auf Objektträger aufgebracht, mit Deckgläsern verschlossen und eine Probenhöhe von 0,1 mm eingestellt. Die Proben wurden durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff glasartig eingefroren und anschließend in einer speziellen Tempe-

rierkammer zwischen 7 und 20 Tagen gelagert. Die Temperaturschwankungen wurden sinusförmig um eine Mitteltemperatur von -12 °C aufgeprägt. Mit Hilfe eines in eine Tiefkühlkammer eingebauten Kryo-Polarisationsmikroskopsystems wurden Bilder der Eiskristalle während der Lagerung aufgenommen. Zur Auswertung der Bilder wurde die Eiskristallverteilung und der daraus mittlere Eiskristalldurchmesser mit Hilfe eines halbautomatischen Bildanalyseystems bestimmt.

Zur mathematischen Beschreibung der Meßwerte eignet sich der Ansatz nach Gleichung 3 mit  $n \approx 3$ , da die DOR und die Koaleszenzmechanismen die die Rekristallisationsgeschwindigkeit bestimmenden Mechanismen sind. Beim Einfrieren in flüssigem Stickstoff erstarren die Proben im Glaszustand. Bei der anschließenden Erwärmung auf die Versuchstemperatur bilden sich die Kristallisationskeime, deren Größe  $\bar{r}_0$  vernachlässigbar ist. Unter Verwendung des mittleren Kristalldurchmessers  $x_{1,0}$  als charakteristische Länge ergibt sich mit  $\bar{r} = x_{1,0}/2$ :

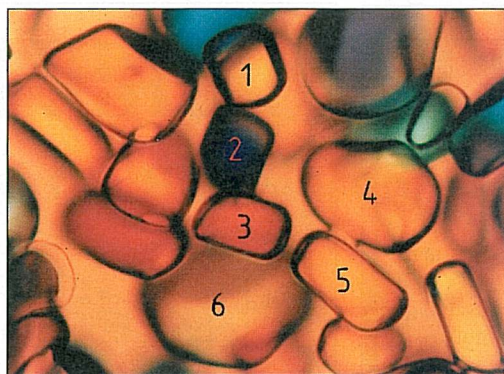
**Gleichung 4**

$$x_{1,0} = K \cdot t^{1/n} \quad \text{mit} \quad K = \frac{2}{\tau^{1/n}}$$

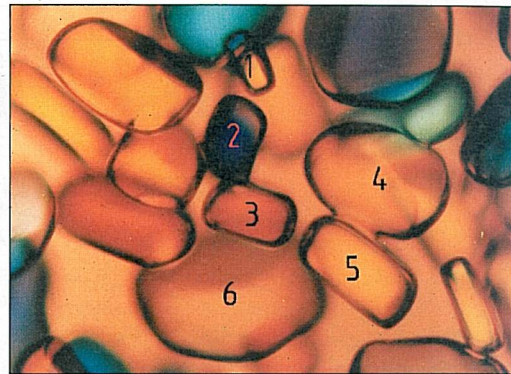
Eine gute Approximation der Meßwerte wurde mit einem Exponenten  $n$  zwischen 2,3 und 3,3 sowie  $K = 11$  ( $\mu\text{m}/\text{h}^{(1/n)}$ ) erzielt. Dies stimmt auch mit Beobachtungen anderer Autoren überein /1/18/.

### Veränderung der Eiskristalle

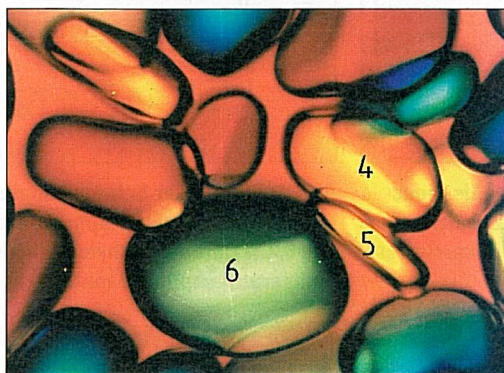
Während der Lagerung wurden bei allen Proben typische Rekristallisationserscheinungen beobachtet. Die in Abbildung 1 dargestellten Bilder zeigen beispielhaft die Veränderung der Eiskristalle während der Lagerung. Die nach 74 h Lagerung relativ kleinen Kristalle 1, 2 und 3 werden im Verlauf der Lagerung kleiner und sind nach 240 h verschwunden. Der relativ große Kristall 6 wächst kontinuierlich. Außerdem erkennt man die Ausbildung und das Wachstum ei-



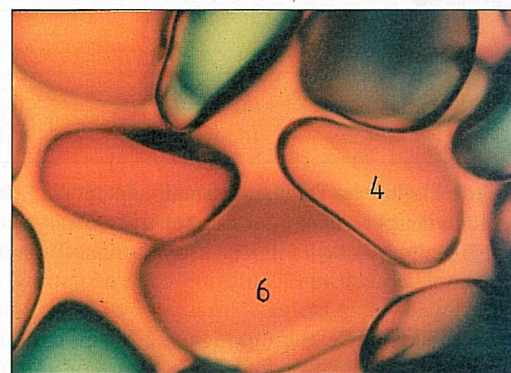
74 h



94 h



168 h



240 h

**Abb. 1: Vergrößerung des Eiskristallgefüges mit der Lagerzeit durch Eiskristallisation in der Modelllösung mit 40 % Saccharose und 0,2 % Carboxymethylcellulose (CMC) bei einer Temperaturamplitude  $A = 4$  °C um -12 °C und einer Schwankungszeit von 1,5 h**

nes Halses zwischen Kristall 4 und 5. Nach 168 h ist deutlich ein Hineinwachsen des kleineren Kristalls 5 in den größeren Kristall 4 zu erkennen. Nach einer Lagerzeit von 240 h sind

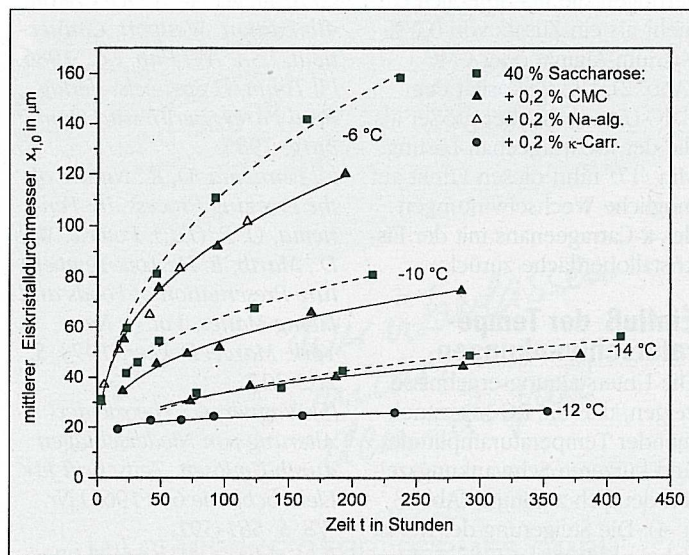
beide Kristalle zu einem Kristall koalesziert. Die beschriebenen Phänomene treten bei allen Versuchsbedingungen auf. Sie sind jedoch bei großen Temperaturamplituden und kleinen Schwankungszeiten durch die Gefrier-Tauprozesse besonders ausgeprägt.

### Einfluß von Temperatur und Hydrokolloiden

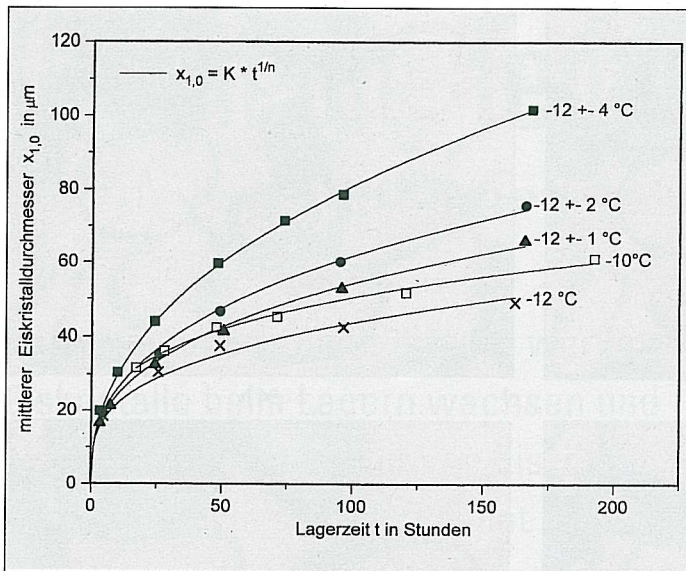
Nach Gleichung 1 ist das Konzentrationsgefälle zwischen zwei Kristallen mit unterschiedlichen Radien bei höheren Temperaturen größer als bei niedrigen Temperaturen. Damit wird die Rekristallisationsgeschwindigkeit (RG), das heißt die Vergrößerung des mittleren Eiskristalldurchmessers pro Zeiteinheit, bei sinkenden Temperaturen langsamer. Abbildung 2 zeigt die starke Abhängigkeit der RG von

der Lagertemperatur am Beispiel von 40 %-igen Saccharoselösungen. Durch Zusatz von Hydrokolloiden wird die RG deutlich verringert. Der rekristallisationshemmende Effekt der Hydrokolloide nimmt jedoch mit sinkender Temperatur ab. Zum Beispiel ist bei -14 °C die RG in ei-

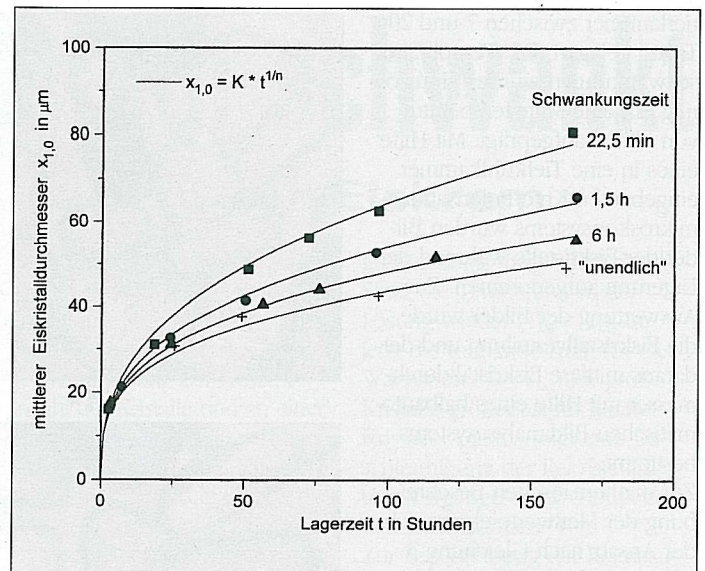
ner Lösung mit Hydrokolloiden nur wenig langsamer im Vergleich zu einer Lösung ohne Hydrokolloide. Ein signifikanter Einfluß der Hydrokolloidkonzentration (zwischen 0,2 und 1 %) konnte ebenfalls nur bei höheren Temperaturen (-6 °C, -10 °C) gemessen werden. Dies gilt für ▶



**Abb. 2: Kristallwachstum bei konstanten Lagertemperaturen in 40 %igen Saccharoselösungen mit und ohne Zusatz der Hydrokolloide Carboxymethylcellulose, Natrium-Alginat sowie κ-Carrageenan**



**Abb. 3:** Einfluß der Temperaturamplitude auf die Rekristallisationsgeschwindigkeit in 40 %igen Saccharoselösungen mit Zusatz von 0,2 % Carboxymethylcellulose bzw. Natrium-Alginat bei einer Schwankungszeit von 1,5 h



**Abb. 4:** Einfluß der Schwankungszeit auf die Rekristallisationsgeschwindigkeit in 40 %igen Saccharoselösungen mit Zusatz von 0,2 % Carboxymethylcellulose bzw. Natrium-Alginat bei einer Temperaturamplitude von 1 °C

Hydrokolloide wie Natrium-Alginat, Carboxymethylcellulose (CMC), Gelatine und Pektin /1/. Natrium-Alginat und CMC erhöhen die Viskosität der Lösung und damit den Diffusionskoeffizienten für die Wassermoleküle gleichermaßen. Sie zeigen auch beide die gleichen Eigenschaften bezüglich der Verminderung der RG. Die Wirkung von Hydrokolloiden kann aber nicht in jedem Fall auf die Erhöhung der Viskosität der Lösung zurückgeführt werden. Ein Zusatz von 0,2 %  $\kappa$ -Carrageenan verringert die RG erheblich mehr als ein Zusatz von 0,2 % Natrium-Alginat oder CMC (Abb. 2). Die Viskosität der CMC-Lösung ist aber größer als die der  $\kappa$ -Carrageenan-Lösung. Min /17/ führt diesen Effekt auf mögliche Wechselwirkungen des  $\kappa$ -Carrageenans mit der Eiskristalloberfläche zurück.

### Einfluß der Temperaturschwankungen

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die RG mit zunehmender Temperaturamplitude und kürzeren Schwankungszeiten deutlich zunimmt (Abb. 3 u. 4). Die Steigerung der RG ist dabei eindeutig auf die Gefrier-Tauprozesse zurückzuführen, wie der Vergleich der RG bei einer Temperaturamplitude von

2 °C um die mittlere Temperatur von -12 °C (•, Abb. 3) und der RG bei konst. -10 °C (□, Abb. 3) zeigt. Obwohl die Temperatur während der Temperaturschwankungen nicht größer als -10 °C war, ist die RG deutlich größer als bei konst. -10 °C.

### Literatur

[1] Min, S. G.: Untersuchungen zur Rekristallisation von Eis in gefrorenen Lebensmitteln. Dissertation Universität Hohenheim (1994).  
 [2] Arbuckle, W. S.: Ice Cream. 4th Edition. Westport, Connecticut, USA: AVI Pub. Co., 1986.  
 [3] Timm, F. Speiseeis. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, 1985.  
 [4] Fennema, O. R.: Nature of the Freezing Process. In: Fennema, O. R. (Ed.), Powrie, W. D., Marth, E. H.: Low-Temperature Preservation of Foods and Living Matter, Vol. 3. New York: Marcel Dekker, 1973, S. 202-207.  
 [5] Wagner, C.: Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen. Zeitschrift für Elektrochemie 65 (1961) Nr. 7/8, S. 581-591.  
 [6] Kablweit, M.: Ostwald Ripening of Precipitates. Advances Colloid and Interface Science 5 (1975), S. 1-35.

[7] Kuczynski, G. C.: Towards the Understanding of the Process of Sintering. In: Kuczynski, G. C., Uskokovic, D. P., Palmour, H., Ristic, M. M. (Ed.): Sintering, 85. New York: Plenum Press, 1987, S. 3.  
 [8] Mazur, P.: Physical and Chemical Basis of Injury in Single-Celled Microorganisms Subjected to Freezing and Thawing. In: Meryman, H. T. (Ed.): Cryobiology. London: Academic Press, 1966, S. 213.  
 [9] Schwartzberg, H. G.: Food Freeze Concentration. In: Schwartzberg, H. G., Rao, M. A. (Ed.): Biotechnology and Food Process Engineering. New York: Marcel Dekker, 1990, S. 127.  
 [10] Donbrow, P. D.: Ice Recrystallization in Ice Cream and Ice Milk. Dissertation University of Wisconsin-Madison (1993).  
 [11] Lifshitz, I. M., Slyozov, V. V.: The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions. J. Phys. Chem. Solids 19 (1961), Nr. 1/2, S. 35-50.  
 [12] Jain, S. C., Hughes, A. E.: Ostwald Ripening and its Application to Precipitates and Colloids in Ionic Crystals and Glasses. Journal of Materials Science 13 (1978), S. 1611-1631.  
 [13] Brailsford, A. D., Wynblatt, P.: The Dependence of Ost-

wald-Ripening Kinetics on Particle Volume Fraction. Acta Metallurgica 27 (1979), S. 489-497.  
 [14] Ardell, A. J.: The Effect of Volume Fraction on Particle Coarsening: Theoretical Considerations. Acta Metallurgica 20 (1972), S. 61-71.  
 [15] Ham, F. S.: Theory of Diffusion-Limited Precipitation. J. Phys. Chem. Solids 6 (1958), S. 335-351.  
 [16] Asimov, R.: Clustering Kinetics in Binary Alloys. Acta Metallurgica 11 (1963), S. 72-73.  
 [17] Min, S. G., Wolf, W., Morton, I., Spieß, W. E. L.: Changes in crystal-size distribution during recrystallization of ice in a hydrocolloid matrix. Food Ingredients Europe, Conference Proceedings (1994), S. 126-132.  
 [18] Burke, J. E., Turnbull, D.: Recrystallisation and grain growth. In: Process in Metal Physics, Vol. 3, Chalmers, B. (Ed.), Pergamon Press, London, New York.

Unser Autor, Dipl.-Ing. Volker Gaukel, ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Bundesforschungsanstalt für Ernährung in Karlsruhe (Institutsleitung Prof. Dr.-Ing. Walter Ernst Ludwig Spieß).