Nr. in Liste und in Sammelbau

Wulfsdorf, d. 11.2.1970

Bau / Sp.

Nr. 665

Aus dem Max-Planck-Institut für Kulturpflanzenzüchtung

Hamburg - Volksdorf

Eine Gefriertrocknungs-Versuchsanlage zum Studium qualitativer Veränderungen und technologischer Prozesse während der Gefriertrocknung.

Edeltraud BAUMUNK, G.KALLISTRATOS, R.v.SENGBUSCH

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gefriertrocknungsversuchsanlage besteht aus einer Versuchskammer und 3 Kondensatoren. Es wurden alle Möglichkeiten der Variation des Druckes, der Stellflächen- und Kondensatortemperatur berücksichtigt.

Ablaßstutzen an den Kondensatoren ermöglichen die Entnahme des flüssigen Kondensats und der Gasphase.

Erste Untersuchungen des flüssigen Kondensats bei der Gefriertrocknung von Erdbeeren geben Aufschluß über den Verlust leichtflüchtiger Inhaltsstoffe.

SUMMARY

The freeze-drying "pilot-plant" consists of a test chamber, three condensors and electronic instruments. In this all kinds of variation of pressure, and temperature of stands and condensors are included.

Connecting pipes for draining at the condensors allow to take out the liquid condensates and the sublimate.

Preliminary tests of the liquid condensate gained from strawberries give information about the loss of volatile

ingredients during lyophilisation.

RÉSUMÉ

L' appareil-pilot pour la lyophilisation se compose d'une chambre d'essais et trois condenseurs. On a tenu compte de toutes les possibilités concernant la modification de la pression et de la temperature de la chambre et des condenseurs.

Par des robinets d'écoulement aux condenseurs c'est possible d'y tirer ou les condensations liquides ou la phase gazeuse.

Les premières analyses des condensations liquides obtenues pendant la lyophilisation de fraises indiquent une perte en substances volatiles des fruit.

Die schnelle Entwicklung der Gefriertrocknung in den letzten Jahren führte auch zu verfahrenstechnischen Verbesserungen des Trocknungsprozesses und damit zur Verbesserung der Qualität der Produkte.

Zu wenig Beachtung wird hingegen noch der Verarbeitung von für die Gefriertrocknung geeigneter Sorten beigemessen (9)

Untersuchungen über qualitative Veränderungen sowie optimale technologische Bedingungen erfordern Versuchsanlagen, die den vielfältigen ~~Aufwendungen~~ Anforderungen gerecht werden können. (10)

Die bisherigen Gefriertrocknungsversuche mit Obst und Gemüse in Verbindung mit der Züchtung (4,5,6) und Untersuchungen im Zusammenhang mit der Rekonstitution gefriergetrockneter Erdbeeren (7) wurden mit einer älteren Versuchsanlage durchgeführt, deren technische Möglichkeit nicht mehr ausreichen, um solche Fragen, wie die Untersuchung über den Verlust leichtflüchtiger Inhaltsstoffe bei der Gefriertrocknung, das Studium optimaler Gefriertrocknungsbedingungen oder die Feststellung quantitativer Veränderungen bei der Gefriertrocknung klären zu können.

Um untersuchen zu können, welche Inhaltsstoffe während der Gefriertrocknung verloren gehen und wie hoch die Verluste sind, sind Untersuchungen der Gasphase im Kondensatoren und der bei verschiedenen Temperaturen sublimierenden Bestandteile notwendig. Das ist mit einem in die Trockenkammer eingebauten Kondensator, wie ihn diese Anlage hat, nicht durchzuführen.

Um Zuchtmaterial im Hinblick auf bestimmte Qualitätsmerkmale zu unter~~brechen~~suchen, sind gleiche Gefriertrocknungsbedingungen notwendig. Die technischen Daten müssen reproduzierbar sein. Das ist aber nicht möglich, wenn die Temperatur der elektrisch beheizten Stellflächen um $\pm$ 10°C schwankt und der Druck je nach Trocknung von 8×10^{-1} bis 4×10^{-2} Torr betragen kann.

Zur Bestimmung des Endpunktes der Trocknung wird heute auch schon bei kleineren Laboranlagen eine Druckanstiegsmessung durchgeführt. Diese kann aber nur dort angewendet werden, wo Trockenkammer und Kondensator durch ein schnellschließendes Schieberventil von einander getrennt sind.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde gemeinsam mit der Firma Leybold-Heraeus GmbH. & Co. ,Köln Bayental ,eine neue Gefriertrocknungsversuchsanlage entwickelt, bei deren Sonderanfertigung alle Möglichkeiten der Variation des Druckes, der Stellflächen und Kondensatortemperatur berücksichtigt wurden.

In der vorliegenden Mitteilung wird diese Anlage, ihre Arbeitsweise und Besonderheiten und die ersten Ergebnisse beschrieben.

1. Beschreibung der Anlage

Erste Gedanken zum Bau einer solchen Anlage wurden bereits im Jahr 1964 gefaßt, aber erst 1965 mit deren Verwirklichung begonnen. Die Anlage war im Dezember 1966 fertiggestellt und kam zur Erprobung für 4 Wochen auf das Prüffeld des Werkes. Im Februar 1967 wurde sie im Institut aufgestellt, war aber erst im Juni 1967, nach dem Einbau verschiedener Zusatzeinrichtungen, einsatzfähig.

Abb.1 zeigt eine Gesamtansicht der Gefriertrocknungsanlage. Sie steht in einem Arbeitsraum von 32m^2 Fläche und nimmt eine Gesamtfläche von 12,6 m^2 ein.

1.1. Aufbau der Anlage

Die schematische Darstellung (Abb.2) zeigt die Grundkonzeption der Anlage. Diese besteht aus der Trockenkammer, 3 Kondensatoren, 3 Kältemaschinen und einem Vakuumpumpsatz. In 2 getrennten Schaltschränken sind die Meß- und Regelinstrumente enthalten.

Die Anlage ist nicht, wie es bei Laboranlagen oft üblich ist, in einem Schrank eingebaut, sondern so angeordnet,daß alle

wichtigen Teile gut zu erreichen sind. Die Trockenkammer und die Kondensatoren ruhen auf einem offenen Gestell mit den Abmessungen 12o - 152 cm.

1.1.1. Trockenkammer

Die Trockenkammer besteht aus V 2 A und ist mit einem Handschuhkasten, der gleichzeitig als Tür dient, ausgerüstet (Abb.3). Die Handschuhe werden während der Evakuierung mit zwei Metallklappen aus Aluminium abgedeckt (Abb.4). Die Trockenkammer hat die Abmessungen 4oo x 3oo x 3oo mm (Tiefe x Breite x Höhe) und die Verlängerung (Handschuhkasten) beträgt 25o x 67o x 25o mm. In die Kammer sind 3 Platten aus verchromtem Messing eingebaut, deren Tiefe 3oo mm und deren Breite 25o mm betragen. Die oberste Platte sorgt für den Temperaturausgleich, die beiden darunter befindlichen dienen als Stellflächen für die Schalen mit den

zu trocknenden Produkten. Jede Platte ist am Boden mit einem Doppelrohrschlangensystem ausgerüstet. Die Temperierung der Platten erfolgt entweder durch die Umwälzung einer Sole (Glysanthin und H_2O, 1:1), die bis - 28°C gekühlt und bis +80°C erhitzt werden kann, oder durch Direkteinspritzung des Kältemittels R 13 (erreichbare Temperatur von - 70°C). Durch ein Schauglas kann der Trocknungsprozess beobachtet werden (Abb.3). Die Trockenkammer ist außerdem mit vier vakuumdichten Stromdurchführungen zum Anschluß der Meßköpfe zur Widerstands- und Thermoelementenmessung mit 3 Stutzen NW 150 zum Anschluß der Kondensatoren, einem Stutzen NW 10 zum Anschluß des Belüftungseckventiles, einem Vakuumstutzen NW 70 zum Anschluß der ~~Thermotron-II-Meßröhre ausgerüstet.~~ Penning- u. Thermotron-I-Meßröhre und einem Vakuumstutzen NW 32 zum Anschluß der Thermotron-II-Meßröhre ausgerüstet. Für Zusatzgeräte wie z.B. einer Waage oder Ventilator befinden sich in der rechten Kammerwand noch 2 Blindverschlüsse.

1.1.2. Kondensatoren

An die Trockenkammer sind drei Kondensatoren angeschlossen. Ihr Innendurchmesser beträgt 270 mm, die Höhe innen 360 mm, der Rauminhalt ca. 0,206m³. Die äußeren Abmessungen sind: Durchmesser 470 mm, äußere Höhe 440 mm, der Rauminhalt ca. 0,760m Die Wandstärke beträgt 100 mm.
Die Kondensatoren und die in ihrer Mitte eingebauten Verdampfschlangen bestehen aus Stahl (V 2 A). Diese sind bei den Kondensatoren 1 und 2 an die bei dem Kältemittelkreislauf der Kältemaschinen I und II angeschlossen. Die eine Verdampferschlange dient dem R 22 Kreislauf mit einer erreichbaren Verdampfungstemperatur im Kondensator von - 50°C und die andere dem R 13 Kreislauf mit einer maximalen Temperatur von - 90°C. Sie sind so miteinander verbunden, daß ein guter Wärmeübergang gewährleistet ist. Sie sind für 2 kg Eis ausgelegt. (Abb.5, Schemazeichnung der verschiedenen Kreisläufe). Beim Kondensator 3 erfolgt die Kühlung durch flüssigen Stickstoff, der mit Hilfe einer Minivakuumpumpe durch die Verdampferschlangen (ebenfalls für 2 kg Eis) gepumpt wird.

Jeder Kondensator kann durch ein handbetätigtes Vakuumschieberventil zur Kammer hin geschlossen oder geöffnet werden. Dadurch ist ein wechselweiser oder gleichzeitiger Gebrauch der Kondensatoren möglich. Bei wechselweisem Betrieb wird der eine Kondensator nach einer im Versuchsprogramm festgelegten Zeit durch das Schieberventil zur Kammer geschlossen und das Eis an den Verdampferschlangen abgetaut, während der andere, nun zur Kammer geöffnete Kondensator den restlichen Wasserdampf aufnehmen kann. So könnte entweder bei gleicher Kondensatortemperatur die Haupttrocknung über einen und die Nachtrocknung über den anderen Kondensator verlaufen oder die Temperatur der Kondensatoren variiert werden. Beides würde bei der Aromauntersuchung zur Aufteilung im Kondensat dienen.

Jeder Kondensator kann bis ± 0°C stufenlos regelbar aufgeheizt werden. Das Eis an den Verdampferschlangen wird durch Stickstoff abgetaut, der von einer Heizmatte von 100 W (stufenweise bis 400 W regelbar) die sich zwischen äußerer Kondensatorwand und Isolierung befindet, erwärmt und durch einen Ventilator in den abnehmbaren Kondensatordeckel umgewälzt wird

Soll die erste Gasentnahme aus dem Kondensator noch vor dem Aufheizen erfolgen, muß der Stickstoff bis zur Kondensatortemperatur heruntergekühlt werden, ehe er zum Druckausgleich in den Kondensator geflutet wird. Dazu wird zwischen Stickstoff-Flasche und Kondensator eine tauchsiederähnliche Kupferschlange gesetzt, die sich in einem Kältebad aus flüssigem N_2 befindet. Stutzen an den Kondensatoren ermöglichen die Entnahme des flüssigen Kondensates und der Gasphase (Abb.1) Zur Entnahme der Gasphase wurde von der ~~chemischen~~ ehemaligen Firma Dr. Virus-Vertriebsgesellschaft mbH ein Gas-Sammelgefäß für ca. 100 ml Inhalt aus rostfreiem Stahl hergestellt, das an jedem Ende ein lecksicheres Ventil und einen Anschlußflansch NW 10 hat.

1.1.3. Kältemaschinen

Die Kondensatoren 1 und 2 sind an zwei Kältemaschinen angeschlossen (Abb.6), die als Kaskade geschaltet und für eine Leistung von je 110 kcal/h. bei einer Kältemittelverdampfungstemperatur von - 100°C ausgelegt sind. Die Kaskade arbeitet in 2 Stufen, Stufe 1 bis - 50°C (R 22) und Stufe 2 bis - 90°C (R 13). Von der Kältemaschine I (Stufe 2) aus erfolgt außerdem die Temperierung der Stellflächen bis - 70°C.

Die Sole, die zur Temperierung der Stellflächen dient, wird über eine getrennte einstufige Kältemaschine gekühlt (Abb.6). In den Thermostaten sind eingebaut:

- eine Elektrostabheizung mit einer Heizleistung von 1 kW/h,
- eine Kühlschlange, die an das oben aufgeführte Kälteaggregat angeschlossen ist und
- eine Solepumpe, mit der die Sole durch die Rohrschlangen der Platten gepumpt wird.

1.1.4. Vakuumpumpsatz

Zum Evakuieren der Anlage dient ein Vakuumpumpsatz, der aus einer Gasballastpumpe D 6 mit einem Saugvermögen von 6 m^3/h bei Atm und einer Öldiffusionspumpe OT 1000 mit einem Saugvermögen von 950 l/sec. bei einem Druck von 1 x 10^{-3} Torr besteht. Die Kammer und ein Kondensator werden in 13 Min. bis zu einem Druck von 1 Torr evakuiert. Mit einer stärkeren Gasballastpumpe könnte diese Zeit verkürzt werden; für die von uns durchgeführten Versuche erweist sich jedoch die Leistung der D 6 als ausreichend. Wir erzielen mit dieser Pumpe einen Enddruck in der Kammer von 4 x 10^{-4} Torr und mit der Diffusionspumpe 1 x 10^{-4} Torr. Bei der vakuumtechnischen Überprüfung im Werk wurde eine Gesamtdichtigkeit der Anlage von 3,3 x 10^{-3} Torr l/sec. festgestellt. Ein automatisches Ventil, wurde zwischen Gasballastpumpe und Vakuumleitung ge-

setzt, das sich bei Stromausfall schließt und das Belüften der Anlage verhindert.

1.2. Schalt- und Regelinstrumente

Die Schalt- und Regelinstrumente befinden sich in Schaltschränken, deren Leuchttransparente den jeweiligen Betriebszustand anzeigen (Abb. 4 und 7).

1.2.1. Regelung und Messung der Kondensatortemperatur

Die Kondensatortemperatur wird durch Getrosist-Regler geregelt und kann durch ein- und zweistufigen Betrieb der Kaskade und das Einstellen der Sollwertzeiger gesteuert werden. Die erreichbare Temperatur bei einstufigem Betrieb ist - 50°C und bei zweistufigem Betrieb - 90°C.

Die Steuerung der Heizung der Kondensatoren verläuft ebenfalls über die Getrosist-Regler und ~~kann~~ über die Sollwertzeiger der Kondensatortemperatur ~~gesteuert werden~~. Beim Erreichen einer vorher eingestellten Temperatur oder von ± 0°C schaltet sich die Heizung aus.

1.2.2. Regelung und Messung der Stellflächentemperatur

Die Soletemperatur wird in dem schon erwähnten Temperaturbereich von - 28°C stufenlos durch einen Getrosist-Regler gesteuert. Die Temperaturkonstanz beträgt ± 1°C. Mit Hilfe des Sollwertzeigers kann jede Temperatur dieses Bereiches eingestellt werden. Die Sole kann aber bereits im Solebehälter in dem oben erwähnten Temperaturbereich vortemperiert und dann mit der vorgegebenen Temperatur durch die Rohrschlangen der Platten gepumpt werden. Bei dem Betriebszustand - Stellflächen einfrieren - werden die Stellflächen durch Direktein-

spritzung von R 13 durch die Kältemaschine I gekühlt und erreichen eine Temperatur von - 70°C. Die Produktentemperatur wird mit 2 Thermoelementen aus Eisenkonstantan, die eine Schützhülle aus V 2 A (Ø kleiner als 2 mm) haben, gemessen.

1.2.3. Messung und Steuerung des Druckes

Der Druck in der Kammer und in den Kondensatoren wird bis zu 1 Torr mit Hilfe von Membranvakuumetern gemessen. Für den Meßbereich von 1 Torr bis 1×10^{-5} Torr erfolgt die Druckmessung über ein Combitron, das die beiden Vakuummeter Thermotron I und Penning I zu einem Gerät vereinigt.

Die Steuerung des Druckes erfolgt für den Meßbereich von 70 Torr bis 1×10^{-2} Torr über einen Getrosist-Regler. Der durch einen Sollwertzeiger vorgewählte Druck regelt danach die Temperatur im Kondensator und die Leistung der Kältemaschine.

Für den Meßbereich von 1×10^{-2} Torr bis zu 1×10^{-4} Torr wird der Druck durch die Temperatur im Kondensator gesteuert. Durch das Einstellen einer bestimmten Kondensatortemperatur wird der Druck in Abhängigkeit von der Temperatur im Kondensator geregelt. Das trifft auch für den Meßbereich 70 Torr bis 1×10^{-2} Torr zu.

1.3. Die Registrierung der technischen Daten

Für die Registrierung der Daten stehen zwei in einem Schaltschrank eingebaute Schreiber zur Verfügung. Ein Sechsfarbenpunktschreiber, Typ "Insist" für 3 Meßbereiche mit je 2 Meßstellen und eingebauter Konstantspannungsquelle, registriert die Temperatur im Produkt (Thermoelemente 1 und 2), den Druck, den Widerstand im Produkt (auf diese Meßmethode wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen) und die Kondensatortemperatur von Kondensator 1 oder 2. Da für die beiden Kondensatoren nur eine Meßstelle des Schreibers zur Verfügung steht, kann diese

mit Hilfe eines am Schaltschrank eingebauten Schalters von einem Kondensator zum anderen umgestellt werden. Ein Linienschreiber registriert den Druck im Meßbereich 70 Torr bis 1 x 10^{-2} Torr (Drucksteuerung) ~~während der Drucksteuerung~~. Er ist vor allem zur Aufzeichnung der Druckveränderungen während der barometrischen Messung notwendig.

1.4. Versuchsdurchführung

Durch Einschalten des Hauptschalters wird die Anlage in Betriebsbereitschaft versetzt, mit den ersten Vorarbeiten wie Evakuierung der Vakuumleitung und dem Herunterkühlen der Stellflächen kann begonnen werden. Soll der Trocknungsprozeß über den Druck gesteuert werden, wird das gewünschte Vakuum mit dem Sollwertzeiger vorgewählt. Die Ventile zwischen Kammer und Kondensatoren bleiben noch geschlossen. Der für den Trocknungsprozeß vorgesehene Kondensator wird vorgekühlt, seine Temperatur wird entweder bei der Drucksteuerung nach dem vorgegebenen Druck oder bei der Temperatursteuerung nach den festgelegten Temperaturwerten eingestellt. Ist die Temperatur im Kondensator und auf den Stellflächen erreicht, kann die Anlage beschickt werden. Die gefrorenen und bei - 20°C gelagerten Produkte werden vor dem Beschicken gewogen, in die vorgekühlten Schalen geschüttet und diese ~~sodann~~ werden auf die vorgekühlten Stellflächen gestellt.

In zwei Produkte wird je ein 1 mm starkes Loch für die Thermofühler gebohrt. Die Kammer wird geschlossen und das Schieberventil zum Kondensator geöffnet. Ist der vorgegebene Druck erreicht, wird die Stellflächentemperierung von "Kühlen" auf "Heizen" umgestellt und die festgelegte Temperatur eingestellt. Die Stellfläche erwärmt sich pro Minute um 1°C. Beim Einstellen einer Heiztemperatur von + 35°C (Ausgangswert - 28°C) dauert es ca. 60 Minuten, bis die Platten diese Temperatur erreicht haben.

Durch das Schauglas wird der Trocknungsvorgang beobachtet. Nähert sich die Gutstemperatur der Stellflächentemperatur, werden barometrische Messungen durchgeführt, um das Ende des Gefriertrocknungsprozesses zu bestimmen. Ist das Produkt trocken, fällt kein Wasserdampf mehr an und der Druck bleibt konstant. Das Schieberventil zwischen Kammer und Kondensator wird geschlossen, die Kältemaschine abgestellt und die Kammer mit N_2 belüftet. Durch die Handschuhe in der Tür können die trockenen Produkte abgefüllt werden (Abb. 8). Der Kondensator wird ebenfalls belüftet und abgetaut.

3. Schlußbetrachtungen

Mit dieser neuen Gefriertrocknungsanlage können vielfältige Probleme studiert werden. Da die Parameter Druck, Stellflächen- und Kondensatorentemperatur variiert werden können, können optimale Gefriertrocknungsbedingungen für verschiedene Produkte, besonders heile Früchte und Gemüse, ermittelt werden und sowohl qualitative als auch quantitative Veränderungen in den Produkten festgestellt werden.

Bei Kenntnis der optimalen Trocknungsbedingungen für eine bestimmte Art kann das Zuchtmaterial auf seine Eignung für die Gefriertrocknung überprüft und untersucht werden. Auch für das Einfrieren (wenn es nicht in der Anlage geschieht) stehen spezielle Truhen zur Verfügung, die bereits in einer anderen Arbeit des einen Autors (BAUMUNK/ HONDELMANN 1968) beschrieben wurden.

3.1. Erste Ergebnisse

3.1.1 Untersuchungen über den Verlust leichtflüchtiger Inhaltsstoffe von Erdbeeren bei der Gefriertrocknung

Erste Untersuchungen über den Verlust von leichtflüchtigen Inhaltsstoffen bei der Trocknung durch Sublimation wurden mit

Erdbeeren der Sorte Senga Sengana aus dem Jahre 1967 durchgeführt. Die frischen Früchte wurden sortiert, gewaschen und entkelcht und einer größeren Probe 2 kg entnommen. Die so vorbereiteten Beeren wurden in der Anlage (Stellflächentemperatur durch Direkteinspritzung von R 13, - 70°C) eingefroren und erreichten in drei Stunden die Einfrierungstemperatur von - 30°C. Anschließend erfolgte die Trocknung bei einer Stellflächentemperatur von + 30°C, einem Kammerdruck von 4×10^{-3} Torr und einer Temperatur im Kondensator von -90°C. Aus ebenfalls 2 kg der Probe frischer Erdbeeren wurden durch Vakuumdestillation und anschließender Perforation des Destillates für 12 Stunden mit n-Petan leichtflüchte Inhaltsstoffe abgetrennt. Die gefriergetrockneten Erdbeeren dieses Versuches, deren Gewicht 205 g betrug, sind mit destilliertem Wasser von Raumtemperatur rehydriert worden. Aus den rekonstituierten Beeren wurden in der gleichen Weise leichtflüchtige Inhaltsstoffe gewonnen wie aus den frischen Erdbeeren.

Nach Beendigung des Gefriertrocknungsprozesses wurde der Druck im Kondensator mit Stickstoff auf 1 at gebracht. Untersuchungen der Gasphase im Kondensator bei verschiedenen Temperaturen während des Aufheisens konnten bei diesem Versuch nicht durchgeführt werden, da der Gaschromatograph, mit dem die Auftrennung der leichtflüchtigen Inhaltsstoffe vorgenommen wurde, keine Vorrichtung zum Einschleusen von Gasproben besaß. Das wässrige Kondensat (1,8 l), das bei der Gefriertrocknung der Erdbeeren angefallen war, wurde aus dem Kondensator unter Pentan abgelassen und ebenfalls wie die Destillate aus frischen und gefriergetrockneten Erdbeeren mit n-Pentan für 12 Stunden perforiert.

Die Kohlenwasserstoff-Phase der 3 Proben wurde im Stickstoffstrom jeweils auf 2 ml eingeengt. Zur gaschromatographischen Auftrennung der in dem Pentan angereicherten leichtflüchtigen Stoffe wurden 10 µl der Probe in den Gaschromatographen eingespritzt. Die gaschromatographische Untersuchung der Proben erfolgte im Zentrallaboratorium der GEG, Hamburg, mit einem

Gerät der Firma Beckman Instruments, Modell GC-2, das mit einem Doppelflammenionisationsdetektor und Thermotrac ausgerüstet worden war. Die Trennungen wurden an einer Säule durchgeführt, die aus Chromosorb W (aw) 45/60 belegt mit 5% Reoplex bestand, 180 cm lang war, einen Durchmesser von 1/4 Zoll hatte und mit einer Aufheizrate von 2°C/min. von + 35°C auf + 155°C aufgeheizt wurde. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einem Durchfluß von 70 ml/min. verwendet.

Wie die Chromatogramme der 3 Proben in Abb. 9 zeigen, konnte aus den rekonstituierten gefriergetrockneten Erdbeeren nur noch ganz wenig der aus frischen Erdbeeren nach demselben Verfahren extrahierten leichtflüchtigen Substanzen gewonnen werden. Dafür wurde aber aus dem Kondensat eine beträchtliche Anzahl von Substanzen durch Perforation mit Pentan extrahiert, die während der Trocknung durch Sublimation den Erdbeeren entzogen worden sind. Die den einzelnen Piks der Chromatogramme entsprechenden Substanzen sind bisher nicht identifiziert worden, da uns ein Gaschromatograph fehlt, mit dem derartige Untersuchungen durchgeführt werden können. So war es bisher lediglich möglich, den direkten Beweis dafür zu erbringen, daß bei der Gefriertrocknung dem zu trocknenden Gut außer Wasser auch leichtflüchtige Substanzen entzogen werden.

Die Abtrennung von leichtflüchtigen Substanzen sowie ihre gaschromatographische Untersuchung wurden von Frau Dr. Erna Richter durchgeführt und aufgezeichnet. Herrn Dr. A.S.Kovacs, dem Leiter des Zentrallaboratoriums der GEG, Hamburg, und seinem Mitarbeiter Herrn Dr.H.O. Wolf möchten wir auch an dieser Stelle für das freundliche Entgegenkommen danken, die gaschromatographischen Untersuchungen in ihrem Laboratorium ermöglicht zu haben.

3.2. Untersuchungen zur Feststellung optimaler Gefriertrocknungsbedingungen von heilen Erdbeeren

Vier Sorten Erdbeeren der Ernte 1967 wurden bei verschiedenen Temperaturen eingefroren, unter gleichen Bedingungen gelagert und unter gleichen Bedingungen gefriergetrocknet. Die Parameter wurden willkürlich festgelegt und betrugen bei allen Wiederholungen:
Druck: 4×10^{-2} Torr, Stellflächentemperatur + 35°C.
Kondensatortemperatur: entsprechend dem Druck - 60°C.
Die vier Sorten unterscheiden sich nach Zeit und Menge der Wiederaufnahme von Wasser. Je tiefer die Einfriertemperatur, desto höher die Rehydrationszeit und desto geringer die Wasseraufnahme. Die kürzeste Rehydrationszeit und die höchste Wasseraufnahme fanden wir bei Einfriertemperaturen von - 20°C. Bei variierten Nachtrocknungszeiten hat die Länge der Nachtrocknung nur bei der Einfriertemperatur von - 20°C Einfluß auf die Rehydrationszeit und die Wasseraufnahme. Je kürzer die Nachtrocknung desto rascher wird wieder Wasser aufgenommen und desto höher ist die Wassermenge. Bei tieferen Einfriertemperaturen sind diese Werte bei den verschiedenen Nachtrocknungszeiten nahezu gleich.

Mit Erdbeeren der Ernte 1968 wurde diese Versuchsreihe fortgeführt und die Fähigkeit zur Rehydrierung in Abhängigkeit zur Gefriergeschwindigkeit beim Einfrieren und zur Stellflächentemperatur und Druck gebracht.

~~Diese Ergebnisse erscheinen in einer gesonderten Arbeit.~~
Über diese Ergebnisse wurde in einer gesonderten Arbeit berichtet (BAUMUNK, HONDELMANN 1969).

3.3. Organoleptische Prüfungen

Es ergibt sich die Frage, ob man ausschließlich chemische Untersuchungsverfahren zur Feststellung des Aromaverlustes benutzen, oder ob man auch organoleptische Prüfungen hierzu verwenden kann.

Wir stellten bei der Gefriertrocknung eines 3o% Kaffeedekoktes fest, daß das verflüssigte Kondensat stark sauer schmeckte, d.h.,daß das gefriergetrocknete Produkt säurearmer ist als das Ausgangsmaterial. Gleiche Prüfungen kann man auch in der Gasphase durch entsprechende Riechproben vornehmen.

Wir gewinnen aus dem Ausgangsmaterial quantitativ die gesamte Wassermenge, so daß man durch Prüfung des verflüssigten Kondensats von einer gleichen Konzentration ausgeht, wie es das Frischmaterial aufweist.

Auch bei dieser Konservierungsart wird die Sensorik in Zukunft eine immer größere Rolle spielen. Außer dem Endprodukt wird auch das flüssige Kondensat und die Gasphase im Kondensator untersucht werden (3).

LITERATUR

1. BAUMUNK, Edeltraud — Methoden zur Beurteilung von Zuchtmaterial im Hinblick auf seine Eignung für die Gefrierkonservierung und Gefriertrocknung. Vortrag, gehalten anläßlich der Emeritierung von Prof.Dr.R.v.Sengbusch 1968, Hamburg

2. BAUMUNK, Edeltraud u. W.HONDELMANN — Untersuchung zur Eignung von Erdbeerklonen für die Gefrierkonservierung, dargestellt an den Merkmalen Saftabgabe und Konsistenz Die Gartenbauwissenschaft, 33 (1968) S. 477 - 492

3. FLORIN, U. — Sensorische Analysen gefriergetrockneter Produkte Die Ind.Obst- u. Gemüseverwertung, 55, (1970) S. 12 - 16

4. KALLISTRATOS, G. Erna RICHTER und R.v.SENGBUSCH — Grundlagen für die industrielle Verwendung der Gefriertrocknung zur "Konservierung" von Obst u.Gemüse. Die Ind.Obst- u.Gemüseverwertung 50, (1965), S. 127 - 130

5. KALLISTRATOS, G. u. R.V.SENGBUSCH — Probleme um die Gefriertrocknung von Lebensmitteln. Z. Lebensm.- Unters. u.Forsch. 126 (1965), S. 344 - 356

6. KALLISTRATOS, G., R.V.SENGBUSCH u. K. GOERGEN — Anwendung von Versuchsanlagen im Zusammenhang mit Problemen der Gefriertrocknung von Lebensmitteln. Z. Lebensm.- Unters. u.Forsch. 127 (1965), S. 22 - 32

7. RICHTER, Erna — Chemische und physikalische Untersuchungen im Zusammenhang mit der Rekonstitution gefriergetrockneter Erdbeeren. Kältetechnik-Klimatisierung 21 (1969) S. 165 - 172 und S. 202 - 206

8. SENGBUSCH, R.v. — Probleme der Gefriertrocknung in Verbindung mit der Züchtung von Beerenobst, Gemüse u. Kartoffeln. Vortrag, gehalten auf der 5. Gefriertrocknungstagung 1962, Köln

9. SPIESS, W. — Die Qualität industriell gefriergetrockneter Lebensmittel. Die Ind. Obst- u. Gemüseverwertung 51 (1966), S. 489 - 498

10. WILLEMER, Hanna — Apparaturen zur Gefriertrocknung in Labor und Produktion. Vortrag, gehalten auf der 6. Gefriertrocknungstagung 1965, Köln.

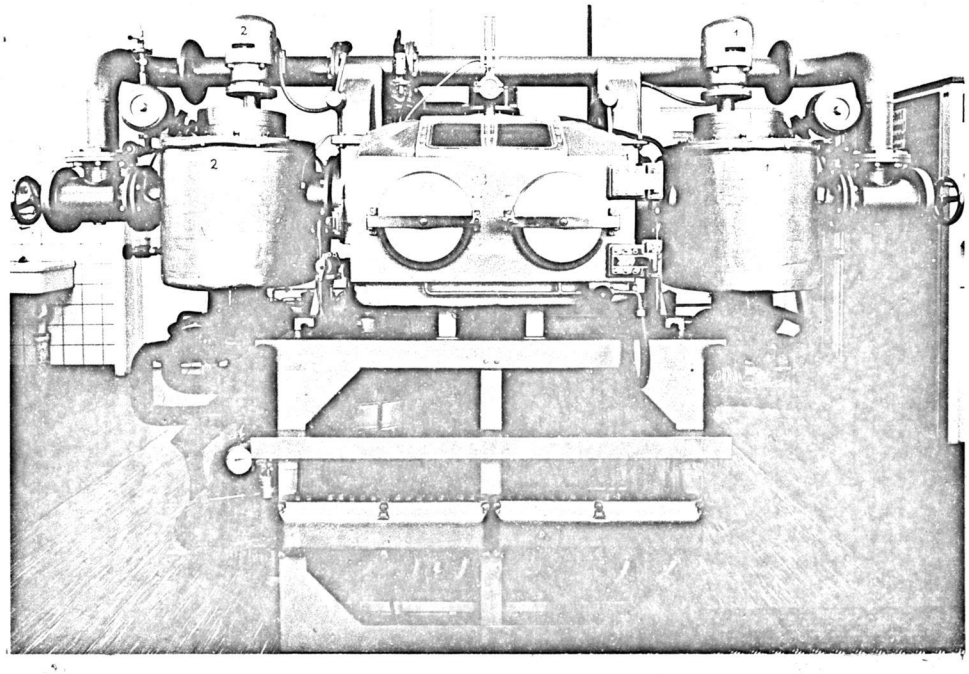


Abb. 1 **Ansicht der Gefriertrocknungsanlage mit 3 Kondensatoren (2 davon im Bild) und Trockenkammer.**

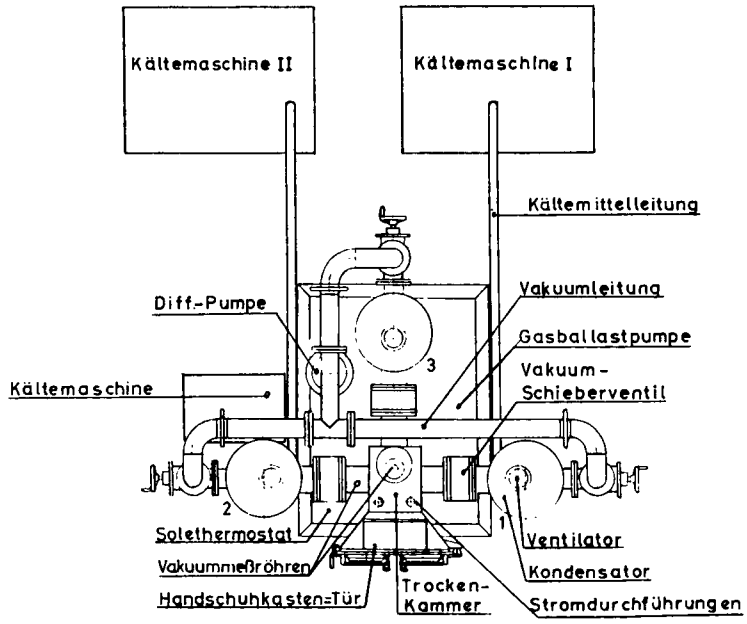


Abb. 2 **Schematische Darstellung**

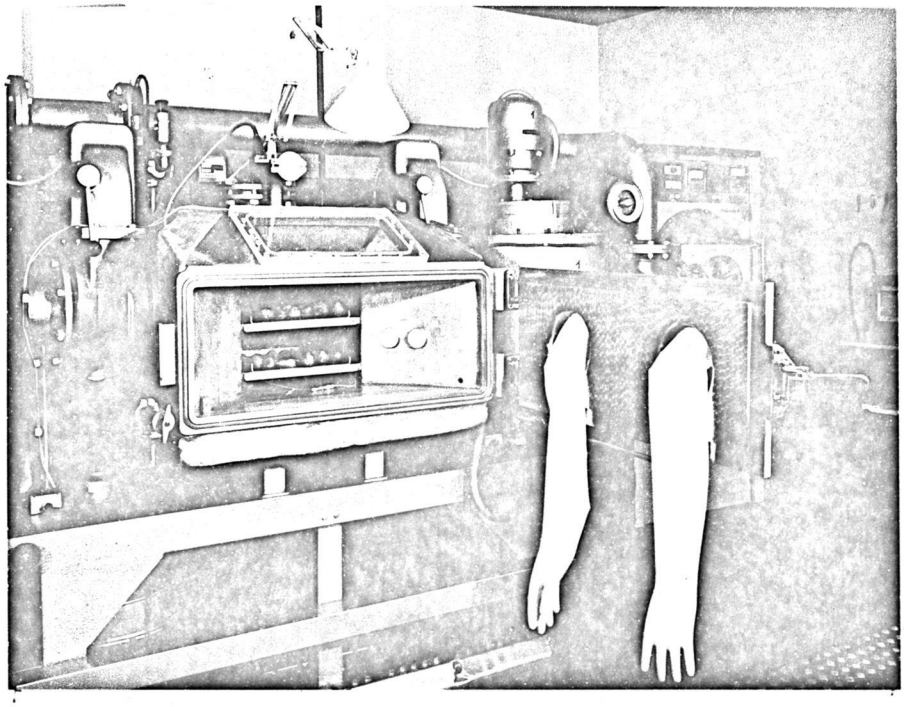


Abb. 3 Blick in die Trockenkammer und auf die Handschuhe in der Tür.
Von den 3 Platten sind nur die beiden Stellflächen zu sehen. Rechts in der Kammerwand die beiden Blindverschlüsse.

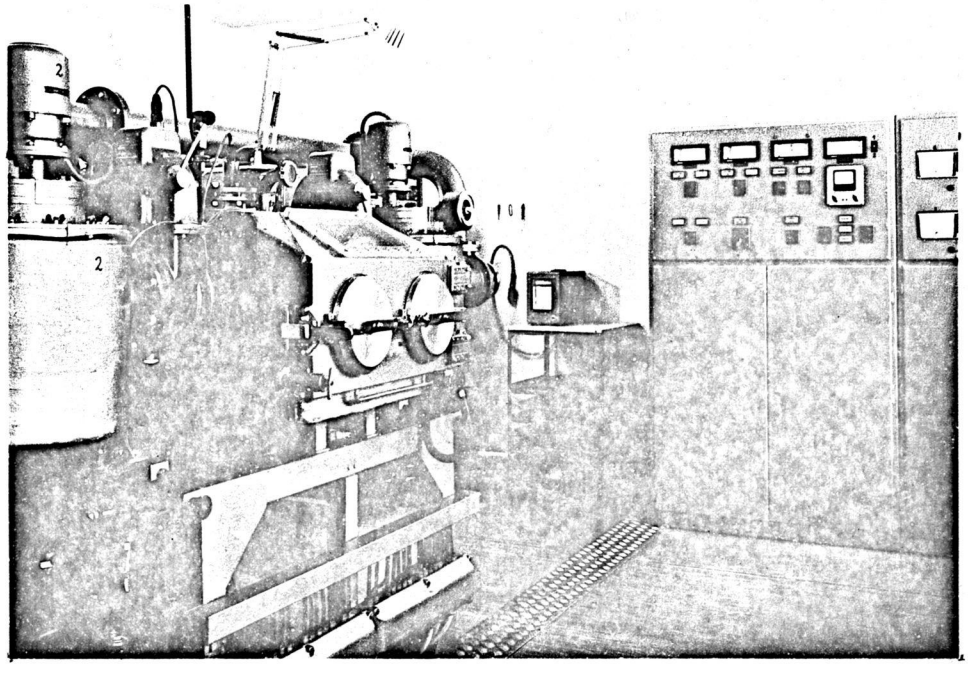


Abb. 4 **Verschlußklappen der Handschuhe**

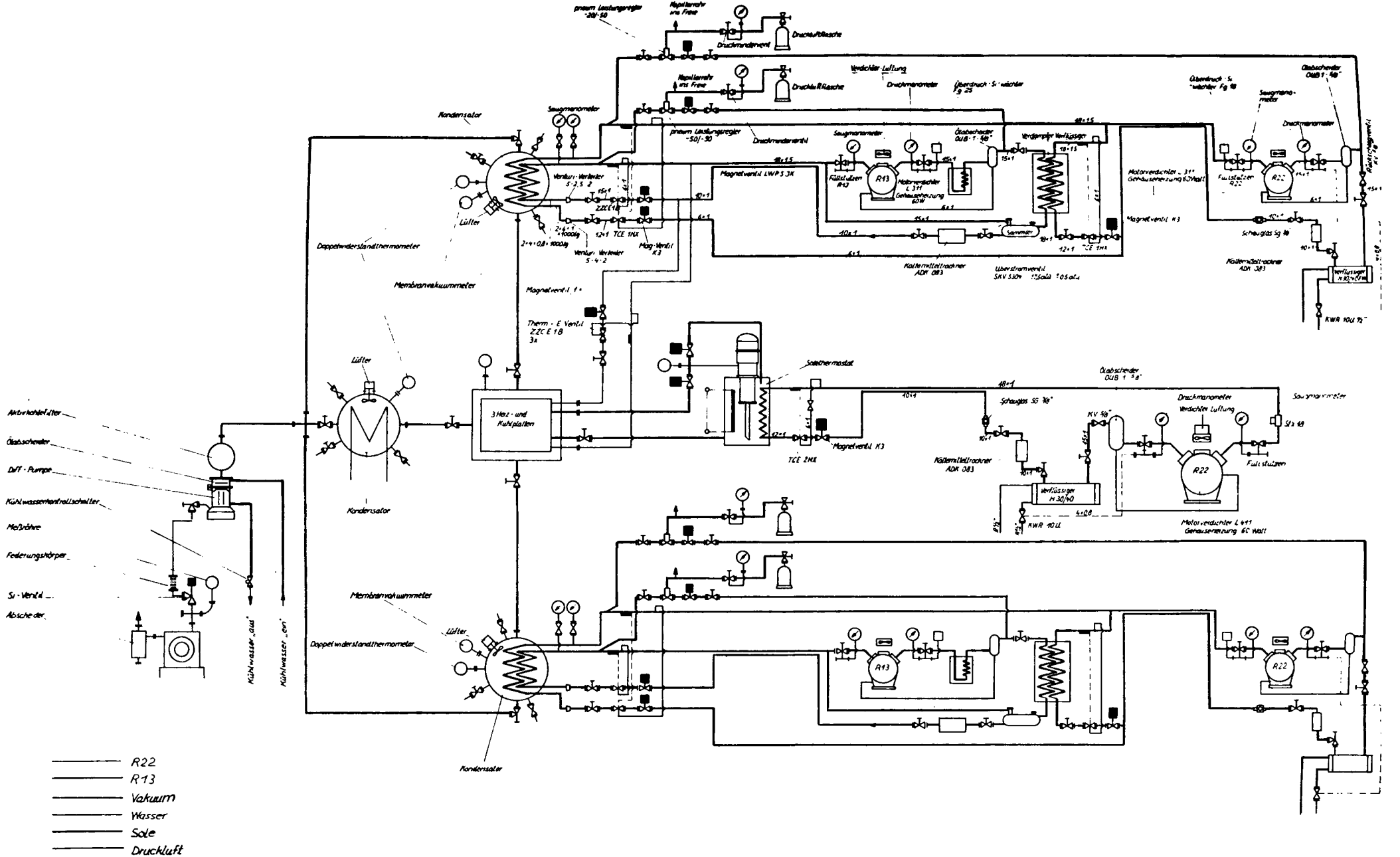

Kondensator
Lüfter
Doppelwiderstandthermometer
Membranvakuummeter
Saugmanometer
Druckmanometer
Druckluftflasche
Kapillarrohr ins Freie
Magnetventil
Therm. E. Ventil
Venturi-Verteiler
Sammler
Kältemitteltrockner ADK 083
Überstromventil
Schauglas
Verflüssiger
Ölabscheider
Motorverdichter
Füllstutzen
Verdichter Luftung
Solethermostat
3 Heiz- und Kühlplatten
Aktivkohlefilter
Ölabscheider
DiFT-Pumpe
Kühlwasserkontrollschalter
Meßröhre
Federungskörper
Si-Ventil
Abscheider
Kühlwasser „aus"
Kühlwasser „ein"
R22
R13
Vakuum
Wasser
Sole
Druckluft
Schema
42/246-B-1

Abb. 5

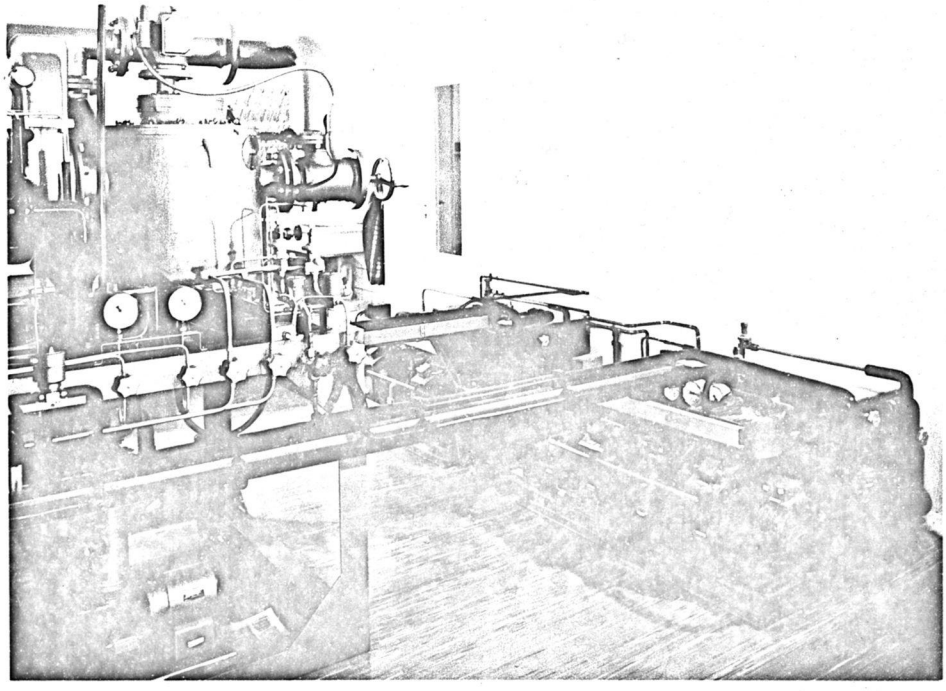


Abb. 6 Kältemaschinen I und II mit den Kältemittelleitungen zu den Kondensatoren 1 und 2.

Abb. 7 Schalt- und Regelinstrumente

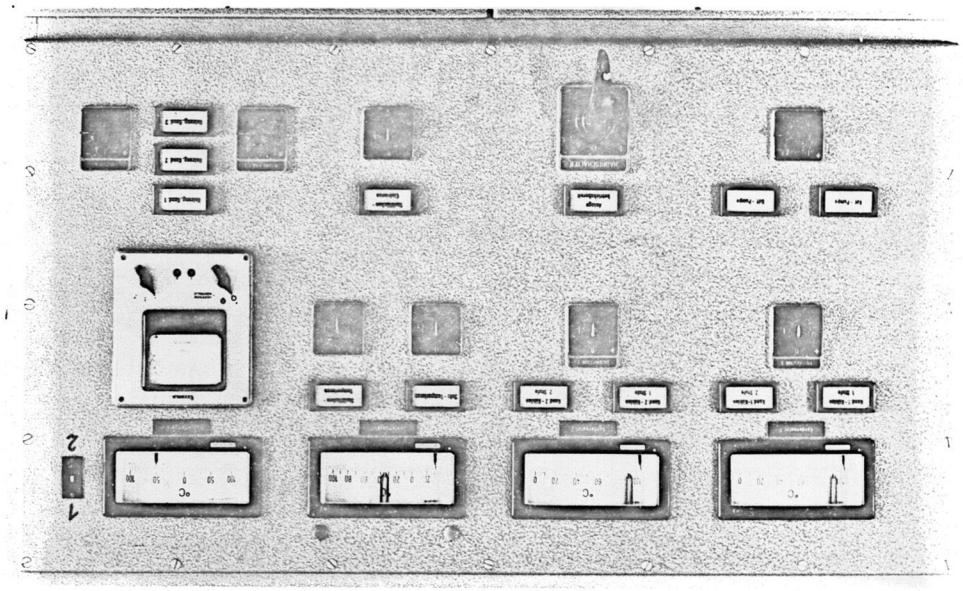


Abb. 7 a

v. links untere Reihe
Schalter für Gasballast und Diffusionspumpe,
Hauptschalter, Schalter-Stellflächen einfrieren -
Schalter für Abtauheizung der Kondensatoren,
Schalter für Heizleistung (Stufe 1, 2, 3 und 4)

mittlere Reihe
Schalter für Kältemaschine I (Stufe 1 und 2)
Combitron

obere Reihe
Getrosist-Regler für Kondensator 1 und 2,
für Stellflächen- und Produkttemperatur.
(Produkttemperatur nicht ablesbar, nur über
den Schreiber geschaltet).
Schalter für die Meßstelle Kondensatortemperatur
des Punktschreibers.

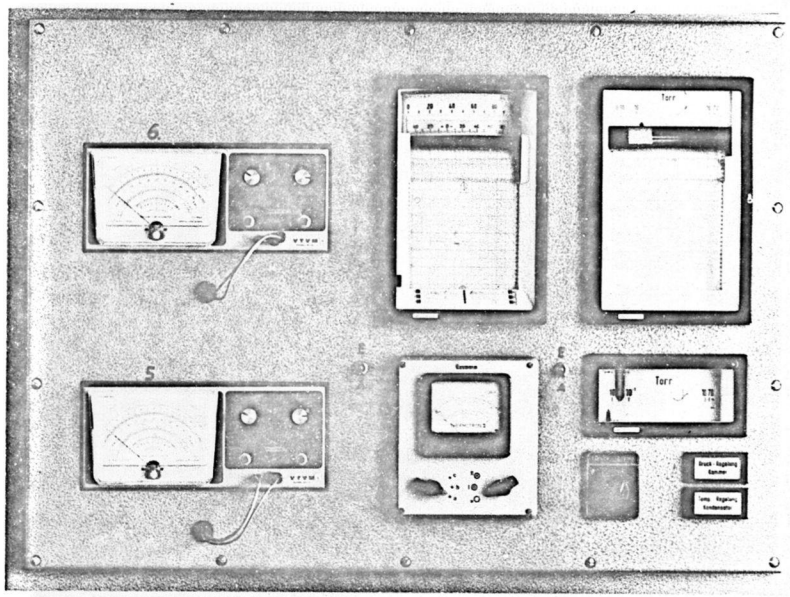


Abb. 7 b

untere Reihe v. links
Widerstandsmeßinstrument, Thermotron II,
Schalter f. Druck- oder Temperatursteuerung
Getrosist-Regler für Drucksteuerung

obere Reihe v. links
Widerstandsmeßinstrument, Sechsfarbenpunkt-
schreiber, Linienschreiber.

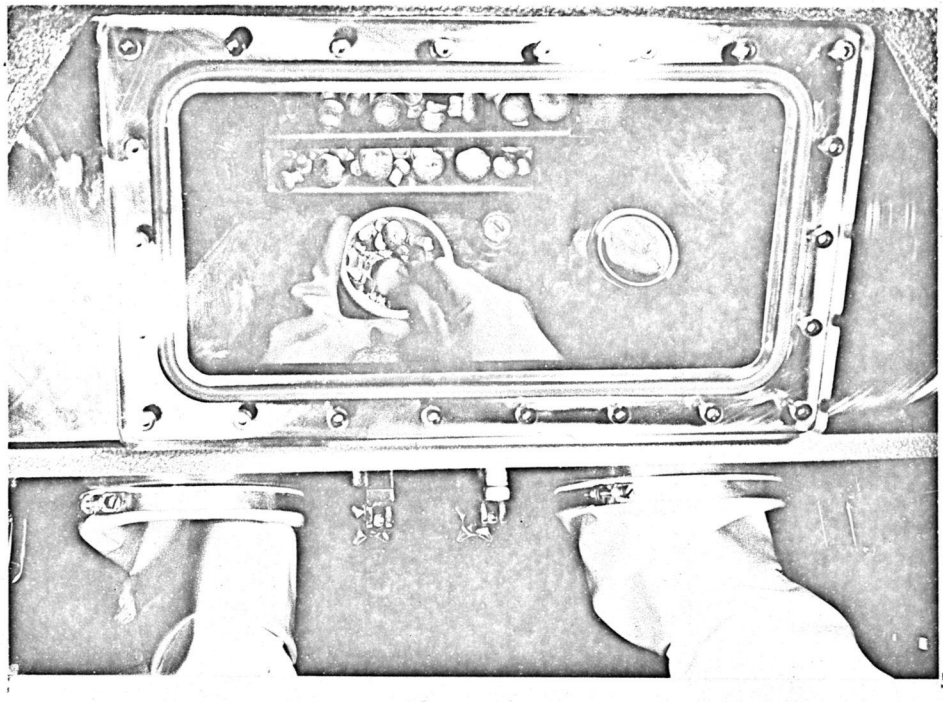
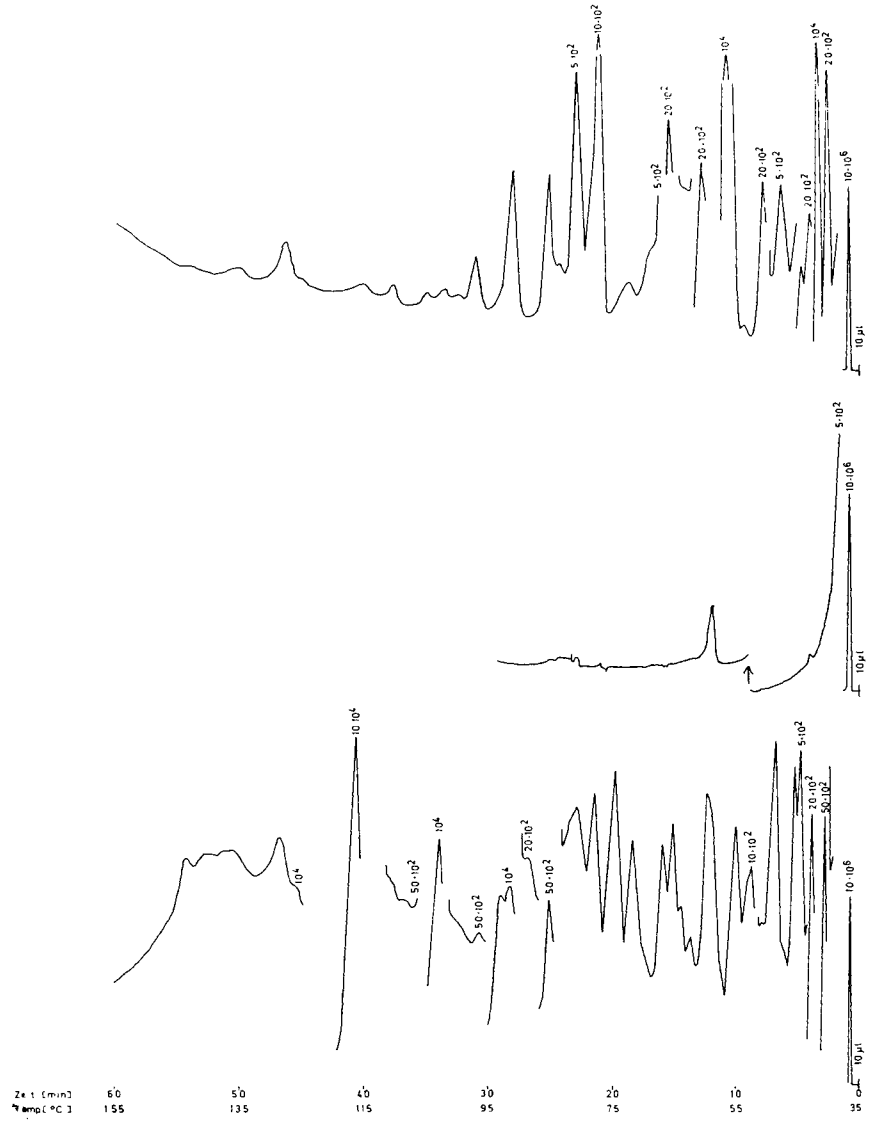


Abb. 8 Abfüllen und Bearbeiten des gefriergetrockneten Gutes unter Inertgas



Chromatogramme von leichtflüchtigen Inhaltsstoffen aus frischen Erdbeeren (oben), gefriergetrockneten rekonstituierten (Mitte), und deren wässrigem Kondensat (unten).

(Beckmann GC-2 mit DFID und Thermotrac; Säule: 5% Reoplex auf Chromosorb W (aw) 45/60, Länge: 180 cm, Durchmesser: ¼"; Trägergas: N_2 [70 ml/min]; Temperatur: 35°C–155°C [2°C/min])

Abb. 9 **Chromatogramme**