

## UNTERSUCHUNG VON FEUCHTIGKEITSBESTIMMUNGSMETHODEN AUF IHRE ANWENDBARKEIT FÜR DIE RESTWASSERBESTIMMUNG GEFRIERGETROCKNETER LEBENSMITTEL

VON ING. M. SCHARNBECK

*Mitteilung aus dem Forschungsinstitut für die Kühl- und Gefrierwirtschaft, Magdeburg,  
Direktor: Ing. E. Gröschner*

Einer der wichtigsten Faktoren, die ihren Einfluß auf die Lagerfähigkeit gefriergetrockneter Lebensmittel ausüben, ist die Feuchtigkeit. Die Forderung nach einer geeigneten Feuchtigkeits- oder Wasserbestimmungsmethode klingt sehr einfach, sie stellt aber ein sehr diskutierenswertes Problem dar.

Es ist bekannt, daß die Restwasseranteile in getrockneten Gütern ganz unterschiedlichen Bindungskräften unterliegen, von der rein mechanischen über die physikalisch-chemische bis zur rein chemischen Bindung (1, 2, 3). Je nach der Einwirkungsintensität der Agenzien einer Wasserbestimmungsmethode (Wärme, chemische oder physikalische Kräfte) werden infolge der unterschiedlichen Bindungskräfte unterschiedliche Wassermengen freigegeben und der eigentlichen Bestimmung zugänglich.

Gestaltet man die Agenzien zu aggressiv, z. B. in dem Bemühen, auch das sehr fest gebundene zu erfassen, werden Nichtwasserbestandteile mit angegriffen, wodurch das Ergebnis verfälscht wird.

Ziel unserer Untersuchungen war es nicht, den Wassergehalt an sich zu ermitteln, sondern den aktiven Wasseranteil, der sich auf die Lagerungsbeständigkeit der gefriergetrockneten Lebensmittel auswirkt.

Den Prozentanteil aktiven Wassers erfaßt man u. E. am sichersten durch Trocknung von Proben über wasseranziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Silikagel, Kalziumchlorid u. a.) mit oder ohne Anwendung von Vakuum bei Normaltemperatur und Wägung. Aber die Einstellung der Gewichtskonstanz dauert Tage bis Wochen, so daß diese Methode für die Praxis nicht verwendbar ist.

Man beschleunigt also zweckmäßig die Wasserentfernung durch Wärme, sei es im Trockenschrank mit oder ohne Vakuum oder durch Infrarotstrahlung.

Diese Möglichkeiten wurden eingehend an unterschiedlichen, gefriergetrockneten, feinerzkleinerten Lebensmitteln untersucht. Wohlgemerkt ist eine Zerkleinerung gefriergetrockneter Lebensmittel vor der Feuchtigkeitsbestimmung wegen der Hygroskopizität nicht erwünscht. Sie mußte hier vorgenommen werden, um durch Material-Inhomogenität verursachte Fehler auszuschließen.

Die sogenannte einfache Trockenschrankmethode wurde in dem „Absolutbestimmer“ nach Dr. Müller, geliefert von Franz Küstner, Nachfolger, Leipzig, (Abb. 1) ausgeführt.

In diesem Gerät wird ein mittels Ventilator erzeugter, über Silikagel getrockneter Luftstrom über die Proben geführt, dessen Temperatur thermostatisch auf

die gewünschte Größe eingestellt werden kann und dessen Geschwindigkeit regulierbar ist.

Die folgenden Abbildungen 2 und 3 geben die Gewichtsverluste von gefriergetrocknetem Rindfleisch und Gurken wieder, die mit diesem sehr gut durchkonstruierten Gerät bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden.

Zur Erkennung des Ablaufs der Gewichtsverluste wurden die Proben nach je 1 Stunde im geschlossenen Wägegläschen im Exsikator abgekühlt und gewogen. Es besteht kein Zweifel, daß durch diese Zwischenabkühlungen zeitliche Verschie-

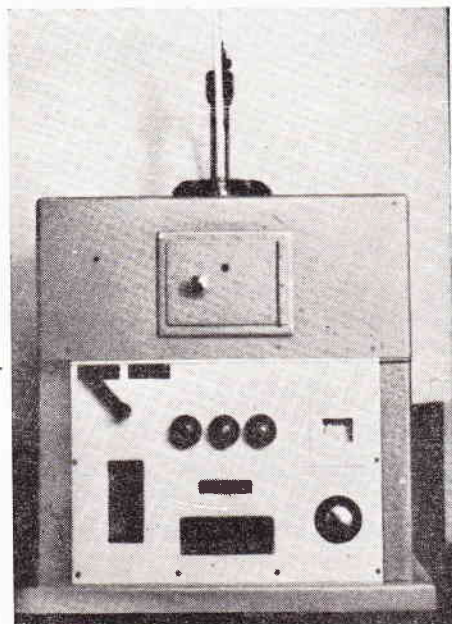


Abb. 1. Absolutbestimmer nach Dr. Müller.

bungen der Gewichtsabnahme auftreten, aber der grundsätzliche Unterschied der Gewichtsverluste beider Lebensmittel wird dennoch deutlich.

Beim Rindfleisch gelangt man verhältnismäßig schnell zur Gewichtskonstanz, gleich welche Temperatur angewendet wird. Jedoch ergeben sich entsprechend der angewendeten Temperaturen merkliche Unterschiede. Dem Anteil an aktivem Wasser kommt erfahrungsgemäß der bei 90 °C ermittelte Gewichtsverlust am nächsten.

Die in der zusammenfassenden Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse sind auf den Diagrammen durch □ gekennzeichnet..

Weit schwieriger, ja fast unmöglich ist es bei den Gurken, zu einem zuverlässigen Endwert zu gelangen. Die Trocknung bei 90 °C erfordert hier 10 Stunden, was für eine Betriebsanalyse zu lange ist.

Ähnlich zögernde Gewichtsabnahmen kann man allgemein bei zuckerhaltigen Lebensmitteln beobachten.

Die Anwendung höherer Temperaturen beschleunigt zwar die Einstellung der

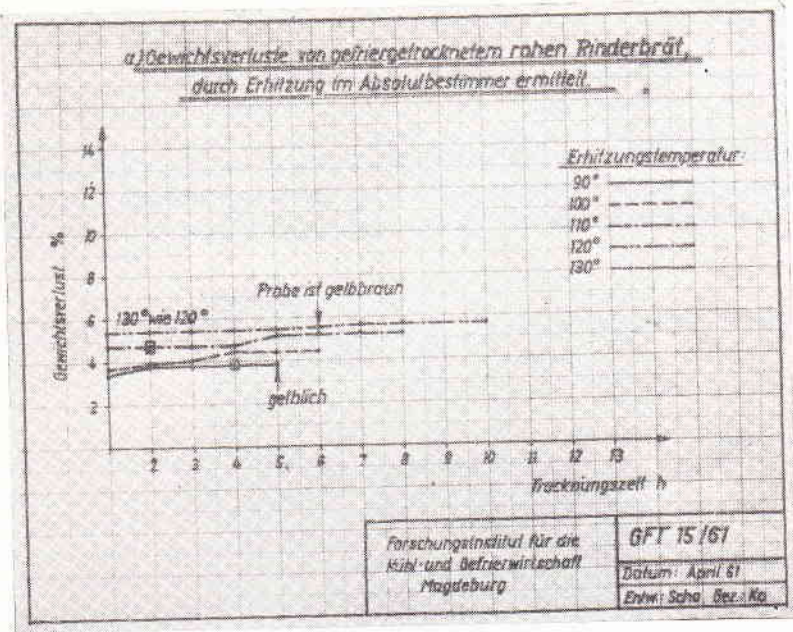


Abb. 2.

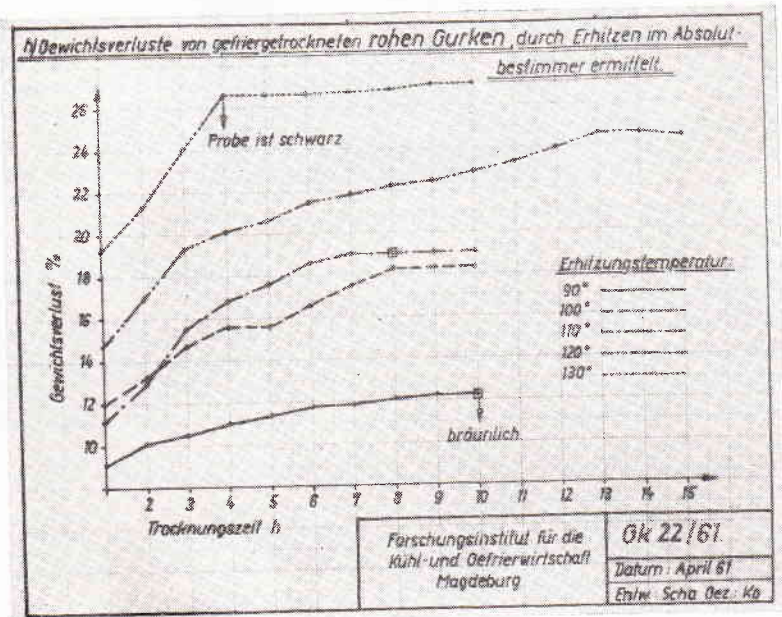


Abb. 3.

Gewichtskonstanz, jedoch verfärbten sich hierbei die Proben nach braun und schwarz, so daß man deutlich erkennt, daß erhebliche Zersetzungen von Nichtwasserbestandteilen stattgefunden haben.

Es wurde ferner die Wasserbestimmung unter Anwendung von Vakuum und Wärme untersucht. Die in der Tabelle 3 angegebenen Werte wurden, einheitlich nach 10 stündiger Trocknung der Proben bei 5 Torr und 90 °C ermittelt.

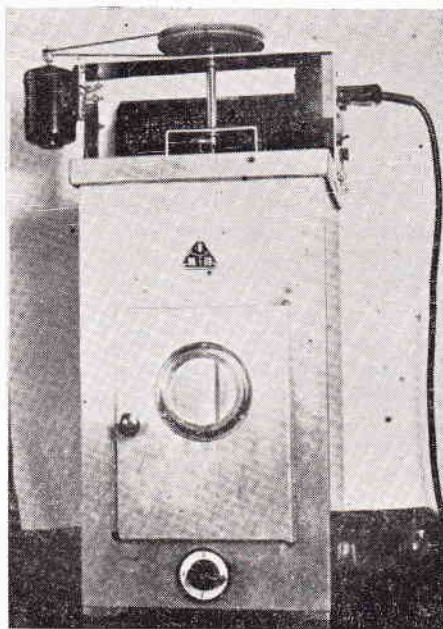


Abb. 4. Der „Kleine Infralaborofen“ mit zusätzlich eingebauter Stellflächendrehvorrichtung.

Eine wesentliche Beschleunigung der Bestimmung kann man durch Anwendung tiefenwirksamer Infrarotstrahlen erreichen. Für die hier besprochenen Untersuchungen wurde der „Kleine-Infra-Laborofen“, Typ LAB des VEB Gerätebau Oranienburg, benutzt. Der Apparat arbeitet mit maximal 3 Infrarotstrahlern je 250 Watt. Eine von uns zusätzlich angebaute Stellflächendrehvorrichtung sorgt für gleichmäßige Strahlungsverteilung (Abb. 4).

Die Versuche zur Dosierung der Infrarotstrahlung zeigten, daß auch die Infrarotmethode nicht für jedes gefriergetrocknete Lebensmittel mit guter Sicherheit anwendbar ist. Mit einem Strahler von 120 mm Abstand von der Probe läßt sich nach 40 Minuten ein konstantes Ergebnis an Rindfleisch und Fisch feststellen. Die Farbveränderungen durch die Infrarottrocknung sind unwesentlich. 2 Strahler in 220 mm Abstand bringen weniger befriedigende und höhere Ergebnisse. 3 Strahler versengen die Proben.

An Gurken kann man nach 60 Minuten noch keine Gewichtskonstanz mit 1 Strahler u. 120 mm Abstand bemerken. Zu diesen Zeitpunkt werden aber die Proben schon deutlich braun (Abb. 5, 6 u. 7).



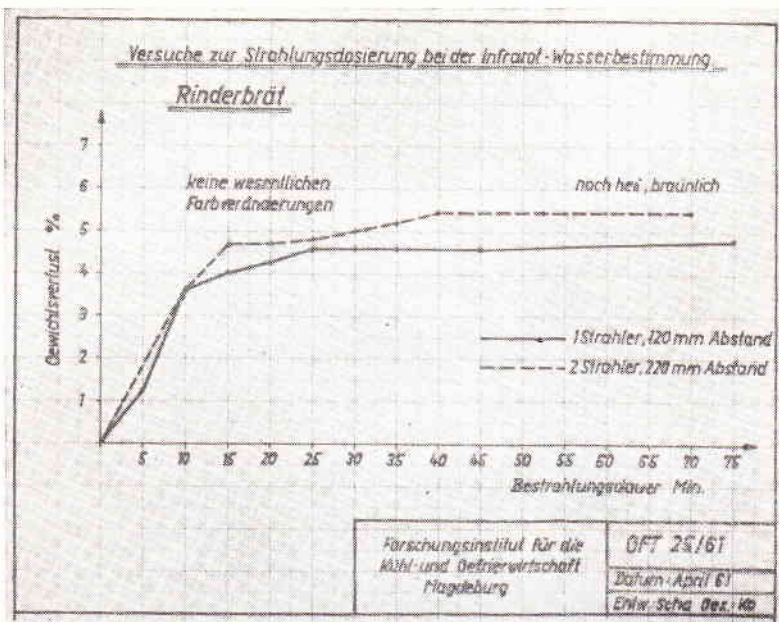


Abb. 5.

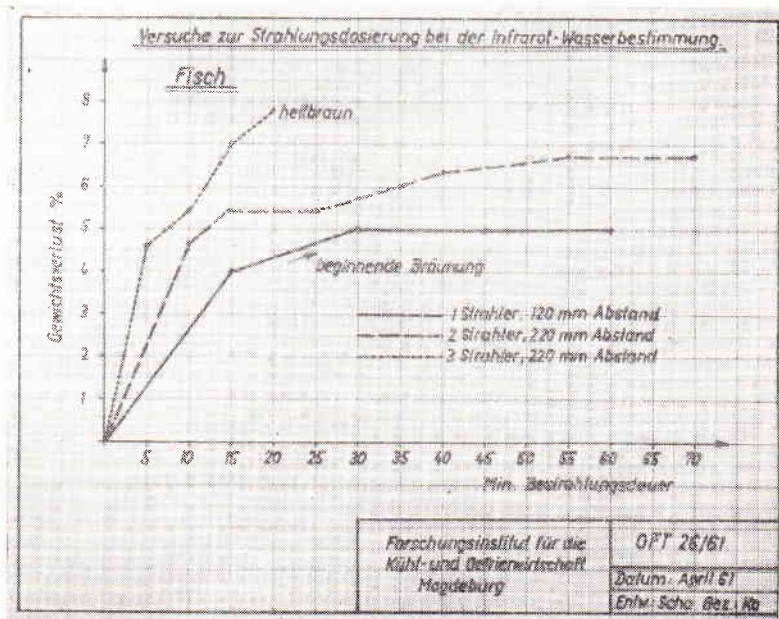


Abb. 6.

Eine von Betrieben und Instituten vielfach für die Wasserbestimmung in gefriertrockneten Produkten eingesetzte Methode ist die chemische Karl-Fischer-Titration. Bei den hier besprochenen Untersuchungen wurde die Titration mit

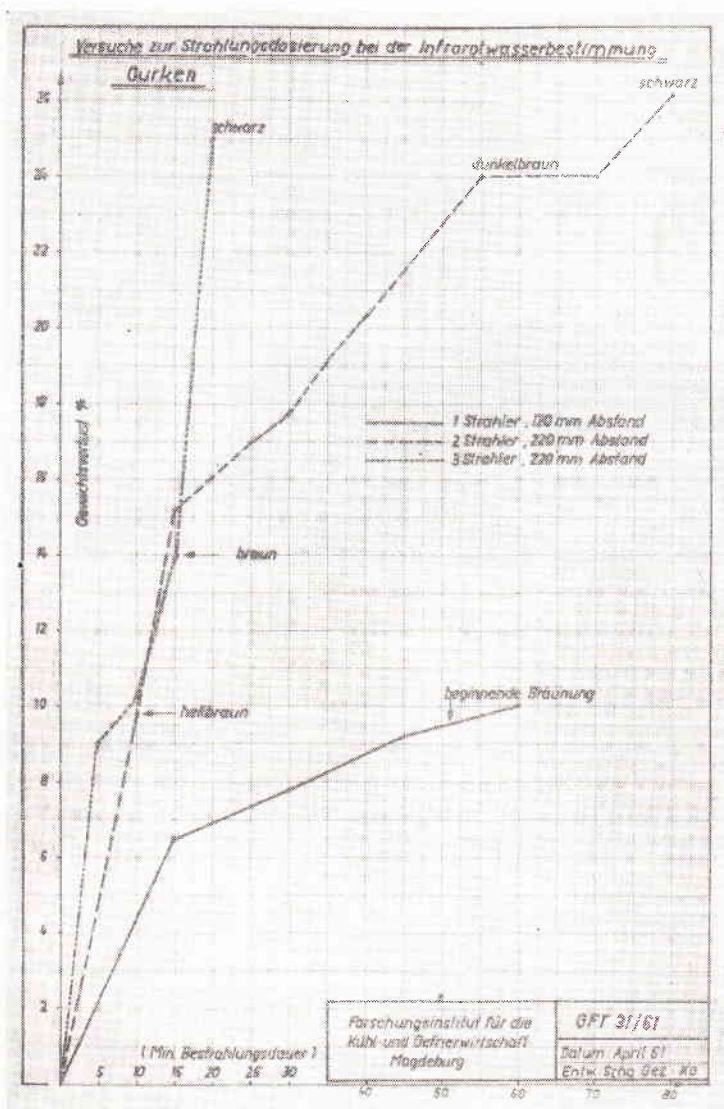


Abb. 7.

einem Dead-Stop-Gerät (Hersteller: Forschungsinstitut Meinsberg, Entwicklungslabor der Technischen Universität, Dresden) ausgeführt, in dem die Arbeitsgänge weitgehend automatisiert sind (Abb. 8).

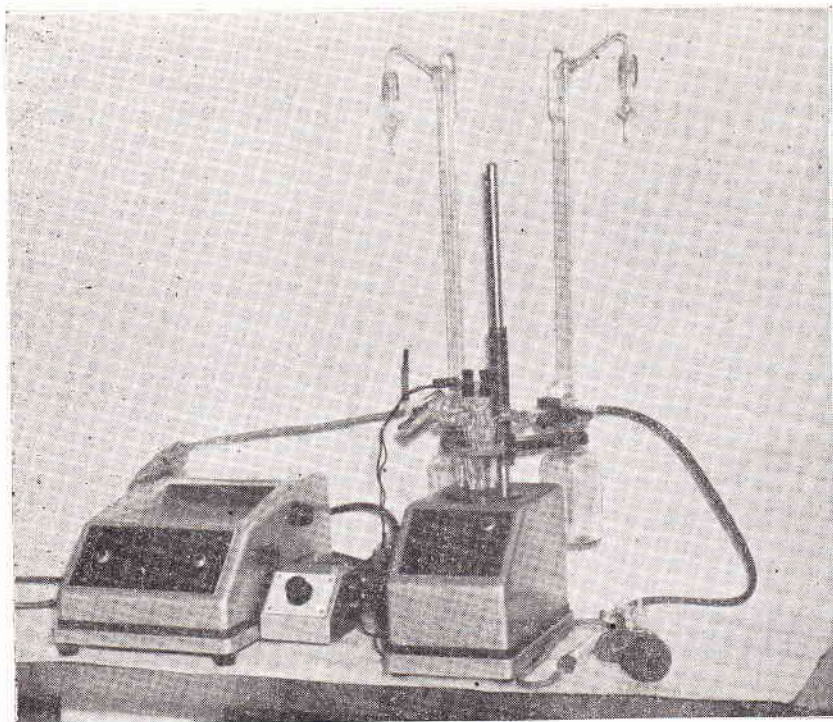


Abb. 8. Dead-Stop-Gerät.

Auch diese Methode liefert entsprechend der angewendeten Eluierungszeit unterschiedliche Werte, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Hiernach müßte eine Eluierungszeit von 90 Min. empfohlen werden. Nach den Ausführungen von Eberius (4, S. 60) ist das für die Eluierung verwendete Methanol ein sehr wirksames Eluierungsmittel, und man kann annehmen, daß mit dieser langen Eluierungszeit auch chemisch gebundenes, nicht aktives Wasser erfaßt wird.

Tabelle 1. Wasserbestimmungsergebnisse der Karl-Fischer-Titration in Abhängigkeit von der Eluierungszeit

Eluierungszeit in Minuten	Rinderbrät	Kartoffeln	Bananen
0	5,16	5,50	2,02
10	5,36	6,41	4,28
	5,39		
30	5,91	6,59	4,13
	5,91		
60	5,97	6,97	4,41
90	6,02	6,80	4,59

Die hier untersuchten Proben sind nicht mit den Mustern der Tabelle 3 identisch.

Den Ergebnissen der schonenden Wasserbestimmung über wasseranziehenden Mitteln, also dem Gehalt an wirklich aktivem Wasser, kommt die sofortige Titration am nächsten. Es muß daher ein sehr zügiges Arbeiten verlangt werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Karl-Fischer-Titration als befriedigend schnelle Methode zu bezeichnen, die aber von demjenigen, der sie ausführt, Umsicht und Übung verlangt.

Ferner wurde auch die Wasserbestimmung mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten durchgeführt. Hier kurz die Erläuterung des Prinzips:

Die Fähigkeit eines elektrischen Kondensators, sich unter bestimmten Bedingungen mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge aufzuladen und diese mit Verzögerung wieder abzugeben, nennt man Kapazität des Kondensators. Diese Kapazität ist je nach dem ihn umgebenden Medium, dem Dielektrikum, unterschiedlich.

Den Quotienten  $\frac{\text{Kapazität im Dielektrikum}}{\text{Kapazität im Vakuum}}$

nennt man Dielektrizitätskonstante.

Die Tatsache, daß die Dielektrizitätskonstante (DK) von Wasser gegenüber derjenigen von getrockneten Lebensmitteln oder anderen industriell mit Wasser zusammen vorkommenden Stoffen sehr hoch ist, läßt sich für die Wasserbestimmung nutzen (10).

Einige Beispiele gibt Tabelle 2.

Tabelle 2. Dielektrizitätskonstanten von Wasser und einigen den Lebensmitteln verwandten organischen Stoffen (5, S. 1245)

Stoff	DK
Wasser (18 °C)	81,1
Eis (−20 °C)	16
Holz, trocken, je nach Art	2,5—6,8
Leinöl	2,2
Oliveöl	3,0
Paraffin	ca 2,1
Gummi	2,7
Zellulose	6,7
Bienenwachs	4,8

Man gestaltet den Kondensator als Meßzelle, füllt ihn mit dem betreffenden Untersuchungsmaterial, verbindet den Kondensator mit einem geeigneten Meßgerät und liest an der Skala desselben die durch die Untersuchungssubstanz verursachte Kapazitätsänderung ab. Selbstverständlich ist eine vorherige Eichung des Kondensators mit Versuchsmaterial verschiedener Feuchtigkeit erforderlich. Diese Feuchtigkeit muß auf irgendeine Weise, die getrost aufwendig sein kann, bestimmt werden. Ist die Eichung einmal durchgeführt, so erfordert die einzelne Wasserbestimmung an unbekannten Proben nur Augenblicke. Für die eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiet diente das DK-Meter 600 RL nach Oehme. Das Gerät arbeitet nach einer Resonanzmethode (Quarzsteuerung, Frequenz 7 MHz).

Für die Aufstellung der Eichkurve wurden die betreffenden Substanzen in Exsikkatoren mit verschiedenen Schwefelsäure-Wassergemischen auf verschiedene



Feuchtigkeitszustände gebracht. Die Gewichtsänderungen wurden durch Wägung kontrolliert, so daß sich eine Skala von Wassergehaltsdifferenzen ergab, die Analysenfehler ausschließt. Die eigens für die Messung von pulverförmigen Stoffen konstruierte Meßzelle (Typ CP II) wurde bis über die kritische Zone mit den Untersuchungssubstanzen gefüllt, d. h. bis über die Zone, über der weitere Substanzzugaben keine Kapazitätsänderungen mehr verursachen.

Die gewählten Substanzen, Spinat und Kartoffelbrei, tafelfertig, waren praktisch pulverförmig und ließen sich gut in die Meßzelle einschütten. Aber schon leichtes Aufstauchen der Meßzelle genügte, um einen deutlich veränderten Skalenwert zu messen, wie aus den Abb. 9 und 10 zu ersehen ist.

Dieser Umstand und die Forderung, das Untersuchungsmaterial zu pulverisieren, was schwerlich ohne Änderung des Feuchtigkeitszustandes durchzuführen ist, ließen uns von dieser so schnellen Meßmethode Abstand nehmen.

Versuche, das Wasser mit dem eigens dafür empfohlenen Dioxan zu eluieren und die Kapazitätsänderungen des Dioxan-Wassergemisches zu messen, führten zu völlig unspezifischen Werten (s. Tabelle 3). Offensichtlich ist die Wasserbindung in den gefriergetrockneten Lebensmitteln für die Dioxaneluierung auch unter mäßiger Wärmeanwendung zu fest. Deshalb wurde das bei der Karl-Fischer-Titration als aggressiver erkannte Methanol auf seine Anwendbarkeit untersucht.

Trotz der höheren DK des Methanol ließ sich eine ausreichend steile Eichkurve aufstellen. Aber da sich beim Eluieren aus den gefriergetrockneten Lebensmitteln ionisierende Stoffe mit herauslösen, die die Leitfähigkeit des Eluats so weit erhöhen, daß das Wasseranteil nicht mehr als Kapazitätsänderung des Meßkondensators erfaßbar ist, kann das Methanol nicht angewendet werden.

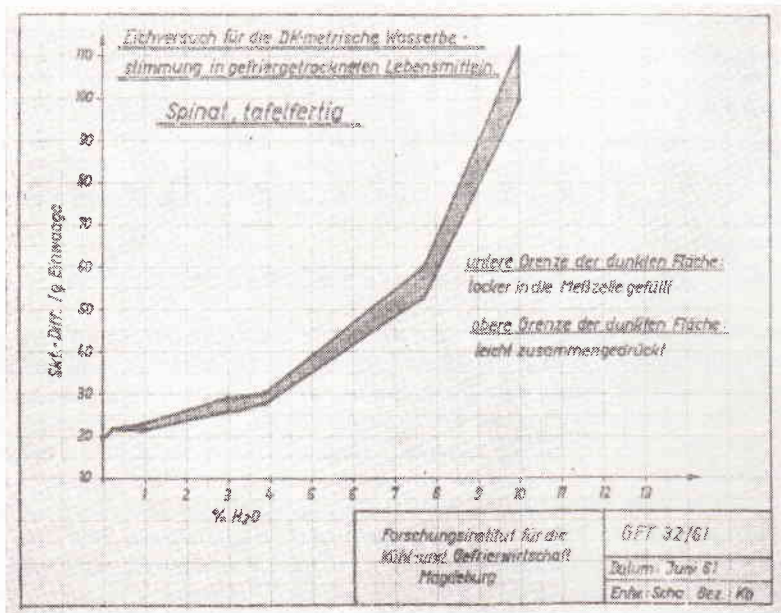


Abb. 9.

Tabelle 3 Gegenüberstellung von Wasserbestimmungsergebnissen gefriergetrockneter Lebensmittel, die mit verschiedenen Bestimmungsmethoden gewonnen wurden

Lebensmittel	Trocknung über konz. $H_2SO_4$ (20 °C)	Trockenschrank-Methode 90 °C 110 °C	% Gewichtsverlust			
			Vakuumtrockenschrankmethode 5 Torr, 90 °C	Infrarotttrocknung 1 Strahler 120 mm Abst.	Karl-Fischer Titration	DK-Messung, eluiert m. Doxan
Rindenbrät, roh		3,78 4,67	4,02	4,6	4,70	3,2
Fischöl, roh	4,00	5,95 6,15	5,16	5,0	5,55	3,0
Kartoffeln, gekocht	6,34	8,09 8,22	8,69	—	6,85	2,3
Möhren gekocht		10,06 12,43	10,85	8,4	7,71	2,9
Rosenkohl, tafelfertig		4,23 6,91	4,69	3,5	3,62	3,5
Bananen	2,78	4,43 7,27	5,82	4,6	3,82	2,5
Pflirsiche	2,58	2,06 8,14	5,09	4,1	3,9	—

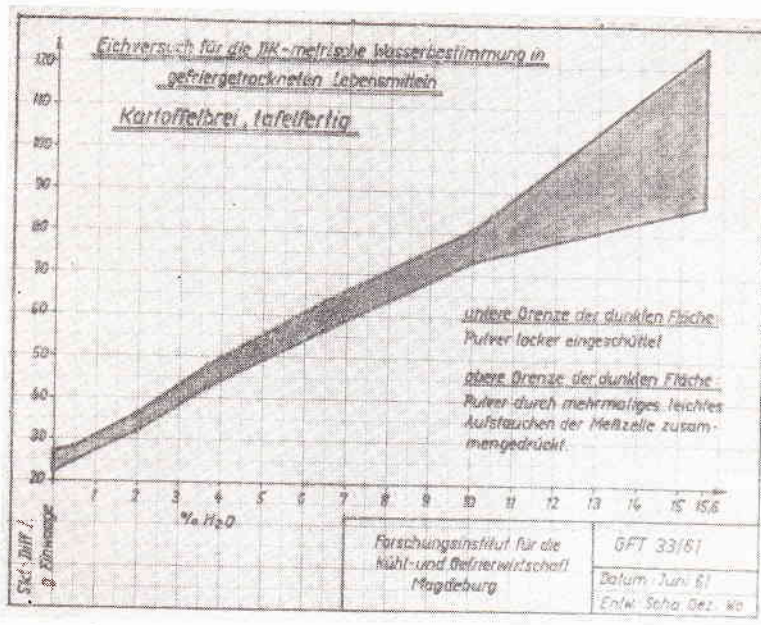


Abb. 10.

Möglicherweise ist durch Verbesserung der Einfülltechnik bei der Pulvermeßmethode oder Auswahl eines geeigneteren Eluierungsmittels auch nach der DK-Meßmethode eine für die Praxis verwendbare Wasserbestimmungsmethode zu entwickeln. Aus folgenden Überlegungen wurden diese Untersuchungen aber nicht weiter verfolgt.

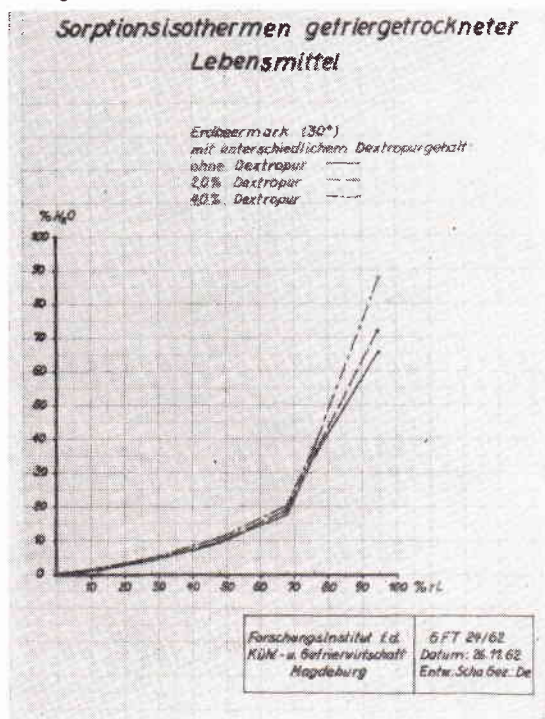
Jedes der besprochenen Meßprinzipien führt zu Wassergehaltsergebnissen, die von Methode zu Methode nicht immer gut übereinstimmen. (Der Angabe von Wassergehaltsergebnissen gefriergetrockneter Lebensmittel sollte deshalb stets die Bestimmungsmethode beigelegt werden.) Bei Anwendung ein und derselben Methode lassen sich aus den Wassergehaltsergebnissen verschiedener Substanzen nach einiger Erfahrung gewisse Rückschlüsse auf den Feuchtigkeitszustand derselben ziehen. Jedoch ist die Voraussage der Haltbarkeit allein auf Grund des Wassergehaltes, abgesehen von extrem geringem oder hohem Wasserwert, nicht möglich. Hierfür zwei Beispiele:

*Rinderbraten* (zeitlich unterschiedliche Zubereitung, gesalzen nach Geschmack):

1. Probe, 4,2 % Wasser\*), nach 6 Monaten Lagerung (Luftanwesenheit) als schmackhaft bewertet,
2. Probe, 7,2 % Wasser, nach 9 Monaten als nicht ganz so wohlschmeckend, aber noch genießbar bewertet.
3. Probe, 6,0 % Wasser, nicht mehr genießbar, strenger Beigeschmack nach 6 Monaten.

*Spargel, gekocht*

1. Probe, 13,1 % Wasser, nach 12 Monaten noch wohlschmeckend,
2. Probe, 10,5 % Wasser, nach 12 Monaten noch wohlschmeckend,
3. Probe, 11,5 % Wasser, nach 12 Monaten nicht mehr genießbar starke nicht-enzymatische Bräunung.



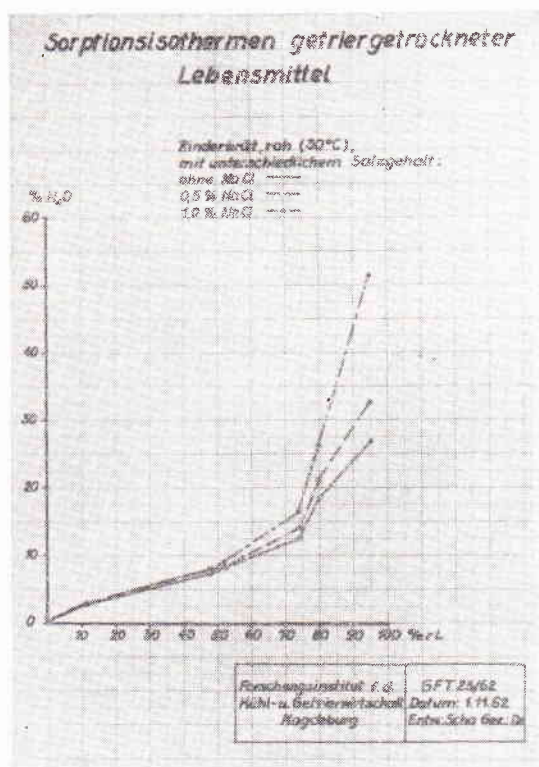
A b b. 11.

\*) Vakuumtrockenschrankmethode

Die hier scheinbar vorhandenen Widersprüche haben ihre Ursache mit Sicherheit darin, daß es nicht allein der Wassergehalt ist, der seinen Einfluß auf die Qualitätserhaltung gefriergetrockneter Lebensmittel geltend macht, sondern das gemeinsame Vorhandensein von Wasser neben vielen anderen Stoffen wie Salz, Zucker, Säuren, Eiweiß, Fermente u. v. a.

Die Gesamtheit aller in einem Lebensmittel vorhandenen Bestandteile und der strukturmäßige Aufbau wirken sich auf die Gleichgewichtsfeuchte des Lebensmittels aus, d. h. auf die Wassermenge, die es im Austausch mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur aufzunehmen vermag.

Das zeigen die beiden Sorptionsisothermen gleicher Proben Rindenbrät mit unterschiedlichem NaCl-Gehalt und Erdbeermark mit unterschiedlichem Dextropur-Gehalt. (Abb. 11. u. 12) (6). Es konnte beobachtet werden, daß die in unserem Institut untersuchten gefriergetrockneten Obsterzeugnisse ihre Qualität gut er-



A b b. 12.

hielten, wenn die Gleichgewichtsfeuchte zur relativen Luftfeuchtigkeit unter 15 % lag ( $\text{GrL} = < 15\%$ ), das ist nämlich die relative Luftfeuchte, bei der Silikagel (mit Feuchtigkeitsindikator) eben noch blaue Stellen zeigt. Es ist bekannt, daß in Produkten mit einer GrL von über 25 % Fermenttätigkeit möglich ist (7) und daß bei einer GrL über 73 % mit Schimmelwachstum zu rechnen ist. Acker fand in bestimmten Modellmischungen bei GrL 40 % keine Phospholipasentätigkeit (8).

Deshalb wurde in unserem Institut dazu übergegangen, die Gleichgewichtsfeuchte direkt zu messen.



Diese Messung ist mit Hilfe eines Haarhygrometers denkbar einfach. Sie wird in Exsikkatoren ausgeführt, deren unterer freier und hier nicht nutzbarer Raum zwecks Verkleinerung des Gesamtraumes mit Paraffin ausgegossen wurde. Der Exsikkator wird mit 100 bis 200 g Untersuchungssubstanz beschickt, die bei der Messung weder beschädigt noch merklich nachteilig beeinflusst wird. Auf oder neben die Untersuchungssubstanz wird ein Haarhygrometer (Hersteller: Feingerätebau Fischer KG, Fabrik f. meteorologische Instrumente, Drebach/Erzgeb.) gelegt und der Exsikkator verschlossen. Für einen beschleunigten Feuchtigkeitsaustausch zwischen Probe und Luft sorgt ein kleiner Ventilator mit einem 2—12 V-Motor. Nach 30 Minuten kann das Meßergebnis in % GrL abgelesen werden (Abb. 13).

Diese Messung ist schnell und sicher auch von jeder nicht ausgebildeten Person durchzuführen.

In Fällen, wo die zu messenden Proben die Anzahl der verfügbaren Meßexsikkatoren übersteigen und das Ergebnis erst in einigen Stunden vorzuliegen braucht, konnte mit dem gleichen Genauigkeitserfolg die Probesubstanz in einem einfachen Polyäthylenbeutel mit dem Haarhygrometer vereinigt werden.

Wiederholungsmessungen ergaben auch bei sehr trockenen Lebensmitteln nur unwesentliche Unterschiede, denn die aktierenden Wassermengen sind bei kleinem Umgebungsvolumen äußerst gering und die 60 $\mu$ -Folie ist ausreichend wasserdampfdicht.

Diese Messung der Gleichgewichtsfeuchte hat sich bei den Versuchsarbeiten unseres Institutes an gefriergetrockneten Lebensmitteln bestens bewährt. Das Meßergebnis ist ein wirkliches Charakteristikum für den Feuchtigkeitszustand des Problematerials. Es sagt auch aus, in welcher Richtung sich der Feuchtigkeitsgehalt eines vorliegenden Produktes bei einer bestimmten umgebenden Luftfeuchtigkeit verändern wird. Obgleich die Anwendung der GrL-Meßmethode in unserem Institut noch verhältnismäßig neu ist, lassen sich schon gewisse Haltbarkeitsgrenzen mit einer bisher nicht erreichten Sicherheit umreißen. Sollen pflanzliche Produkte wie Erdbeeren, Himbeeren, Spargel, Blumenkohl u. a. 1 Jahr und länger bei guter Qualitätserhaltung gelagert werden, so muß ihre GrL < 20 % sein. Sie bedürfen dabei mit einigen Ausnahmen wie Möhren und Grünkohl nur wasserdampfdichter und keiner Inertgasverpackung. Erreicht die GrL 30 %, so ist nach 6 bis 10 Monaten mit dem Beginn der nichtenzymatischen Bräunung zu rechnen, bei höherer GrL noch früher.

An gefriergetrocknetem Rindfleisch, sei es roh, gekocht oder gebraten, konnte wiederholt beobachtet werden, daß bei einer Lagerung ohne Inertgasschutz, also unter Luftanwesenheit, die Qualität am besten erhalten wird, wenn die GrL des Fleisches 40—45 % beträgt. Hier übt die Feuchtigkeit einen gewissen Schutz gegenüber dem Angriff des Sauerstoffs aus. Für roh gefriergetrocknetes Voll-Ei-Gemisch wie auch tafelfertiges Rührei erscheint eine GrL zwischen 20 und 30 % am günstigsten.

Für Fälle, in denen die Angaben der Feuchtigkeit in % Wasser erforderlich sind, lassen sich die Werte des Gehaltes an wirklich aktivem Wasser aus den entsprechenden Sorptionsisothermen (6) ablesen.

Die verwendeten Haarhygrometer (Hersteller Fischer, s. S. 13) sind sehr handlich und allgemein wenig störepfindlich. Es empfiehlt sich jedoch, von Zeit zu Zeit eine Nacheichung durch Einbringen in eine wasserdampfgesättigte Athmo-

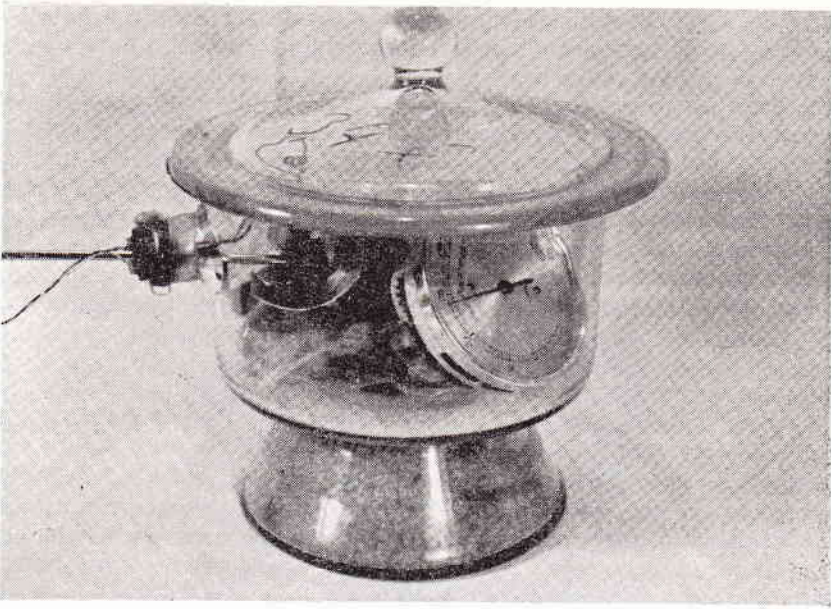


Abb. 13. Meßanordnung zur Messung d Gleichgewichtsfeuchte mit d. Haarhygrometer im Exsikkator (Meßdauer 30 min).

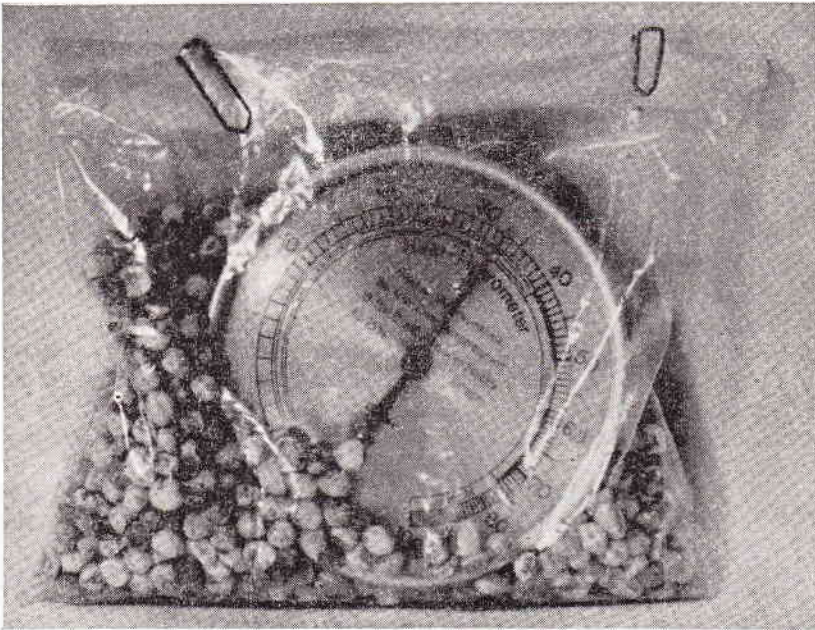


Abb. 14. Meßanordnung zur Messung der Gleichgewichtsfeuchte mit dem Haarhygrometer in einem Polyäthylenbeutel (Meßdauer ca 3 Stunden).

sphäre.\*) Die Tatsache, daß sie einen wirklichen Durchschnittswert einer größeren Probenmenge vermitteln, hebt ihren Meßfehler von  $\pm 2\%$  im wesentlichen auf.

In dem Bestreben, den Meßfehler dennoch zu verringern und die Zeit bis zur endgültigen Anzeige weiter zu verkürzen, wurde eine elektrometrische Meßanlage eingesetzt. Die Anlage arbeitet nach dem Prinzip der Taupunktmessung mittels Lithiumchloridmeßfühler (s. Abb. 15). (Hersteller: Feutron — Fabrik elektro-physikalischer Geräte, Greiz).

An das registrierende Meßgerät können max. 6 Taupunktmeßfühler angeschlossen werden, die zum Zwecke der GrL-Messung in jeweils einen Exsikkator eingebaut wurden. Als Meßgrundlage dient die Erscheinung, daß gesättigte Salzlö-

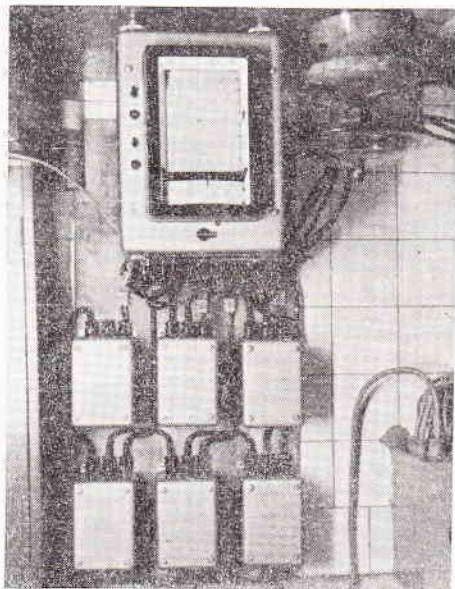


Abb 15.

sungen einen geringeren Wasserdampfpartialdruck haben als reines Wasser. Im Falle des Lithiumchlorids beträgt der Dampfdruck ca  $1/10$  des Wassers. Das trockene Lithiumchlorid nimmt deshalb bei höherem Wasserdampfdruck begierig Wasser auf und wird dadurch elektrisch leitfähig. Das feuchte Lithiumchlorid kann nun durch einen elektrischen Strom beheizt werden. Bei einer bestimmten erhöhten Temperatur, die eine Funktion des Wasserdampfpartialdruckes ist, liegt Lithiumchlorid als trockenes Salz vor. Da dieses nicht mehr leitfähig ist, setzt die Beheizung durch den elektrischen Strom aus und beginnt erst wieder, wenn durch geringe Abkühlung das Salz wieder Feuchtigkeit aufgenommen hat. Dieses System bildet somit einen Regelkreis für die sogenannte Uuwandlungstemperatur des Lithiumchlorids, die gemessen wird und aus der die absolute Luftfeuchtigkeit anhand von Tabellen oder aus Kurvenscharen ermittelt werden kann. Das Meßgerät ist übrigens so geeicht, daß der Taupunkt der Umgebungsluft direkt abgelesen werden kann.

\*) Das trifft besonders zu, wenn nach der Messung sehr geringer Feuchtigkeiten wieder wesentlich höhere gemessen werden sollen.



Diese Meßanordnung hat gegenüber den Haarhygrometern den Vorteil, daß sie frei von einer gewissen Meßträgheit bei Messung sehr unterschiedlicher Luftfeuchtigkeiten ist und somit Nacheichungen nicht erforderlich macht. Ferner werden die Meßwerte registriert, was aber im Falle der Feuchtigkeitsbestimmung in gefriergetrockneten Lebensmitteln nicht unbedingt notwendig ist.

Der Meßfehler beträgt  $\pm 1^\circ\text{C}$ , das entspricht wie bei den Haarhygrometern  $\pm 2\%$  r. L. Da die Einstellung des Endwertes am Maßgerät von der Gleichgewichtseinstellung des Wasserdampfdruckes abhängig ist und diese im Exsikkator mit Luftumwälzung nicht unter 50 Min. erreicht wird, ergibt sich keine Verkürzung der Meßdauer.

Haarhygrometer und Meßfühler der Lithiumchloridmeßanlage bedürfen des Schutzes vor dem Staub der gefriergetrockneten Lebensmittel sowie gelegentlicher Reinigung.

Gegenwärtig werden beide Meßverfahren in unserem Institut nebeneinander eingesetzt, wobei wegen der Einfachheit der Handhabung vielfach den Haarhygrometern der Vorzug gegeben wird.

Die feinporöse Beschaffenheit und die damit verbundene außerordentliche große, zum Wasserdampfaustausch befähigte Oberfläche der gefriergetrockneten Lebensmittel, lassen diese für die direkte Messung der Gleichgewichtsfeuchte als besonders geeignet erscheinen.

Der zu berücksichtigende mögliche Meßfehler von  $\pm 2\%$  wird dem gewissenhaften gravimetrischen Analytiker auf den ersten Blick als sehr hoch erscheinen. Eingedenk der Tatsachen aber, daß hier ein wirklicher Durchschnittswert einer größeren Substanzmenge ermittelt wird, ohne daß das Versuchsmaterial homogenisiert werden mußte und daß eine Feuchtigkeitsänderung in einem Lebensmittel von ca 5 % allgemein nur unwesentliche Unterschiede im Qualitätsverhalten mit sich bringt, kommt dem Ergebnis der Gleichgewichtsfeuchtemessung große Bedeutung zu.

Auch andere Meßmethodiken der Luftfeuchte aus Forschung und Praxis beinhalten ähnliche Fehlergrößen trotz ihres großen praktischen Wertes (9). Im Falle der Anwendung von Haarhygrometern ist es besonders einfach, durch Einsatz mehrerer Meßinstrumente, deren Mittelwert errechnet wird, den Meßfehler einzuschränken.

### Zusammenfassung

Es wurden folgende Feuchtigkeitsbestimmungsmethoden auf ihre Anwendbarkeit für die Restfeuchtebestimmung gefriergetrockneter Lebensmittel untersucht:

die Trocknung über wasseranziehenden Mitteln

die Trocknung im Trockenschrank mit Luftumwälzung

die Trocknung im Vakuumtrockenschrank

die Infrarottrocknung

die Karl-Fischer-Titration

die Feuchtigkeitsbestimmung mit Hilfe der Dielektrizitätskonstanten

die Bestimmung der Gleichgewichtsfeuchte (GrL) mittels Haarhygrometer

die Bestimmung der Gleichgewichtsfeuchte mittels eines registrierenden Lithiumchlorid-Taupunkt-Meßgerätes.

Wegen der unterschiedlichen Erfassung der Wasserbindungskräfte stimmen die Ergebnisse der einzelnen Methoden allgemein nicht gut überein. Darum ist es



sinnvoll, bei Erwähnung von Wasserbestimmungsergebnissen stets die Bestimmungsmethode mit anzugeben.

Abgesehen von den Bestimmungen der Gleichgewichtsfeuchte bringen die untersuchten Methoden Ergebnisse, die meistens keine sicheren Voraussagen der Lagerfähigkeit bestimmter gefriergetrockneter Lebensmittel ermögliche. Dagegen ist die Gleichgewichtsfeuchte (GrL) ein Charakteristikum für die Gesamtzusammensetzung der gefriergetrockneten Lebensmittel. Die GrL-Messung, die erst relativ kurze Zeit im Forschungsinstitut für die Kühl- und Gefrierwirtschaft, Magdeburg mittels Haarhygrometer und Lithiumchlorid-Meßgerät durchgeführt wird, hat schon manchen Einblick in die Beziehung Feuchtigkeit — Haltbarkeit ermöglicht.

#### Literatur

1. LYKOW, A. W., Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung, VEB Verlag Technik, Berlin 1955.
2. KNEULE, F., Grundlagen der chemischen Technik, Bd. 6 — Das Trocknen — Verlag H. R. Sauerländer u. Co Aarau u. Frankfurt a/Main 1959.
3. REY, L., L'Humidité résiduelle des produits lyophilisés. — Nature — Origine — et Methodes d'études. — Vortrag — Troisième cours de Lyophilisation, Lyon 1962 17.—28. Juli.
4. EBERIUS, E., Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1954.
5. D'ANS, J., LAX, E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.
6. SCHARNBECK, M., Sorptionsisothermen gefriergetrockneter Lebensmittel — Bedeutung — Ermittlung — Darstellung.
7. NEHRING, KRAUSE, Konserventechnisches Taschenbuch der obst- u. gemüseverarbeitenden Industrie.
8. ACKER, L., Über das Verhalten von Phospholipasen in trockenen Lebensmitteln und Modellmischungen, Fette, Seifen, Anstrichmittel 62/1960/10/906—910.
9. LÜCK, W., Luftfeuchtemessung Zmsr 1/60/21—30.
10. OEHME, F., Chemische Analysen d. Messung von Dielektrizitätskonstanten, Wiss. Schriftenreihe Bd. I, Leipzig 1953.

#### VYŠETROVANIE METÓD STANOVENIA VHLKOSTI A ICH POUŽITELNOSŤ PRE STANOVENIE ZVÝŠKOVEJ VODY SUBLIMAČNE SUŠENÝCH POTRAVIN

##### S ú h r n

Vyšetrovali sa nasledujúce metódy stanovenia vlhkosti a ich použiteľnosť pre stanovenie zvyškovej vody sublimačne sušených potravín:

- sušenie vysušovacími prostriedkami,
- sušenie v sušiacej skrini s cirkuláciou vzduchu,
- sušenie vo vákuovej skrini,
- sušenie infračervenými lúčmi,
- titrácia podľa Karl-Fischera,
- stanovenie vlhkosti pomocou dielektrických konštánt,
- stanovenie rovnovážnej relatívnej vlhkosti (RRV) — pomocou vlasového hygrometra,
- stanovenie RRV pomocou registrujúceho meracieho prístroja lítiumchloridu — rosného bodu.

Kvôli rozdielnemu podchytu síl viažúcich vodu nesúhlasia dobre výsledky vo všeobecnosti s jednotlivými metódami. Preto je dôležité, pri zmienke o výsledkoch stanovenia vody vždy udávať aj metódu jej stanovenia. Odhliadnuc od stanovení RRV dávajú vyšetrované metódy také výsledky, ktoré väčšinou neumožňujú určité závery o skladovateľnosti určitých sublimačne sušených potravín. Naproti tomu je RRV charakteristikou pre úhrnné zloženie sublimačne sušených potravín. Meranie RRV, ktoré robia vo Výskumnom ústave chladiarenskom a mraziarenskom v Magdeburgu relatívne ešte len krátky čas pomocou vlasového hygrometra a meracím prístrojom lítiumchloridovým, umožnilo už preniknúť do vzťahu vlhkosť — úchova.