

Gefrierkonzentrierung von Pasten und hochviskosen Flüssigkeiten im Hinblick auf eine wirtschaftlichere Gestaltung des Gefriertrocknungsverfahrens*

Walter E. L. Spieß, Walter Wolf, Werner Buttmi und Gerhard Jung**

Die Gefriertrocknung von Lebensmitteln ist ein schonendes, zugleich jedoch auch teures Trocknungsverfahren, so daß es sinnvoll erscheint, nach Möglichkeiten zu suchen, das Verfahren zu verbilligen. Eine bisher noch nicht untersuchte Möglichkeit, die Verfahrenskosten durch ein Vorkonzentrieren des Ausgangsgutes zu senken, ist der selektive Aufschluß von flüssigen und pastösen Gefrier Gütern. Erste Untersuchungen in dieser Richtung zeigen, daß bei Gelatine und Stärke ein hoher Prozentsatz des ausgefrorenen Wassers mechanisch aus dem Gut entfernt werden kann; die Kosten eines nachgeschalteten thermischen Verfahrens können für die gegebenen Beispiele dadurch wesentlich gesenkt werden. Eine entsprechende mechanische Vorbehandlung gefrorenen Fruchtpürees und gefrorenen Quarks brachte dagegen weniger günstige Resultate. Für eine Beurteilung, inwieweit der vorgeschlagene Verfahrensschritt eine sinnvolle Ergänzung des Gefriertrocknungsverfahrens oder anderer Trocknungsverfahren darstellt, sind noch Kostenvergleiche erforderlich.

Die Vakuumsublimationstrocknung, meist kurz als Gefriertrocknung bezeichnet, ist eines der schonendsten Verfahren zur Trocknung stückiger, flüssiger und pasteuser Lebensmittel. Durch einen hohen apparativen Aufwand und eine aufwendige Verfahrensführung bedingt, ist das Verfahren im Vergleich zu anderen Trocknungsprozessen jedoch verhältnismäßig kostspielig und bedarf daher bei einer technischen Anwendung stets einer besonderen Prüfung hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit.

Bemühungen, den Prozeß zu verbilligen und zu vereinfachen, erstreckten sich in der Vergangenheit in erster Linie auf eine Verbesserung der apparativen Einrichtungen. Untersuchungen, die eine Verbesserung der verfahrenstechnisch-lebensmitteltechnologischen Seite zum Gegenstand hatten, wurden dagegen nur in beschränktem Umfange durchgeführt. Insbesondere wurden Möglichkeiten, die durch spezifische Produkteigenschaften des zur Gefriertrocknung gelangenden Gutes vorhanden sind, praktisch nicht ausgenutzt, so z. B. Möglichkeiten, die bei der Gefriertrocknung von Pasten oder Flüssigkeiten gegeben sind. Bei dieser Produktgruppe kommt lediglich der Erhaltung der Gutsinhaltsstoffe eine Bedeutung zu, die Formerhaltung – bei der Gefriertrocknung stückiger Güter eine der wichtigsten Gründe für die Anwendung des Verfahrens – ist irrelevant, da nach der Rekonstitution ohnehin jegliche Form aufgelöst wird. Für die Praxis bedeutet dies, daß das zur Trocknung gelangende Gut ohne Rücksicht auf die Formerhaltung so aufbereitet werden kann, daß der Einfluß der den Trocknungsverlauf bestimmenden Widerstandsparameter – Diffusionswiderstand des Wasserdampfes und Wärmeleitwiderstand der Sublimationswärme – auf ein physikalisch bedingtes Minimum reduziert werden kann.

Modifikation der Gutsvorbereitung und des Sublimationsprozesses

Verfahrensschritte, die es erlauben, die Beschaffenheit des Trocknungsgutes in der genannten Richtung zu beeinflussen, sind innerhalb des Gesamtprozesses Gefriertrocknung das Gefrieren des Gutes und das Nachzerkleinern des gefrorenen Materials. Vom Gefriervorgang her kann der Forderung nach Ausbildung eines Trockensubstanzgerüsts mit niedrigen Transportwiderständen für den Stoff- und Wärmetransport bereits dadurch entsprochen werden, daß beim Gefrieren ein möglichst grobkörniges Gefüge unverzweigter gerader Eiskristalle angestrebt wird. Der nichtgefrierbare Anteil des Gutes wird nach Abschluß eines derartigen Gefriervorganges, je nach seiner Konzentration, die Eiskristalle umhüllen bzw. von diesen eingeschlossen werden.

Ein dem Gefrieren nachgeschalteter Zerkleinerungsprozeß erlaubt es zunächst, die Transportwege weiter abzukürzen, wobei in der Praxis Verkürzungen der Trocknungszeit – im Vergleich zu Material, das konventionell gefroren und aufbereitet wurde – um Faktoren zwischen 10 und 100 möglich sind. Wird das Gefriergut so weit zerkleinert, daß die bei der Zerkleinerung entstehenden Partikeln in ihrer Größe der Größe der im Gut vorliegenden Eiskristalle bzw. der Größe der nicht gefrorenen Gutsteile nahe kommen, so liegt eine für den Trocknungsprozeß vollkommen neuartige Ausgangssituation vor.

Denkbar sind bei einem derartigen Aufschluß des Zweikomponentensystems Eis/nicht gefrierbarer Gutsanteil folgende Aufschlußzustände:

- a) vollkommener Aufschluß: Eis und nicht gefrierbarer Gutsanteil werden durch die Zerkleinerung vollkommen voneinander getrennt;
- b) teilweiser Aufschluß: Eis und nicht gefrierbarer Gutsanteil sind teilweise voneinander getrennt, teilweise noch miteinander verwachsen.

* Vortrag auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 3. bis 5. Oktober 1972 in Köln.

** Dr.-Ing. W. E. L. Spieß, Dipl.-Ing. W. Wolf, Dipl.-Ing. W. Buttmi und G. Jung, Bundesforschungsanstalt für Lebensmittel-frischhaltung, 75 Karlsruhe 1, Engesserstr. 20.

Gefriergut, das nach einem Aufschluß vollkommen in die Einzelkomponenten Eis/nicht gefrierbarer Gutsanteil zerlegt ist, dürfte zweckmäßig durch einen mechanischen Trennprozeß bis zur vollkommenen räumlichen Trennung der Gemischkomponenten weiter bearbeitet werden.

Als Verfahren für eine mechanische Abtrennung des Eises aus gefrorenen Flüssigkeiten und Pasten erscheinen ein selektiver Aufschluß, bei dem ein Zerkleinerungsvorgang mit einem Siebverfahren verbunden ist, oder ein mit einem Sichtprozeß auf Grund von Dichteunterschieden kombinierter Zerkleinerungsvorgang möglich. Beim selektiven Aufschluß wird infolge von strukturellen Unterschieden im Aufgabegut eine Gutskomponente stärker zerkleinert als die andere, so daß sich in bestimmten Kornklassen eine Komponente anreichert. Der Sichtprozeß wird im allgemeinen als Wind- oder Flüssigkeitssichtung durchgeführt; er wird ermöglicht durch Unterschiede in der Dichte der in einem Haufwerk vorliegenden Mischungskomponenten. Sinnvoll dürfte im Hinblick auf die vorliegende Problemstellung eine Kombination beider Prozesse sein.

Da die skizzierten Gedankengänge bisher in der Literatur in bezug auf gefrorene Lebensmittel nicht diskutiert wurden, erschien es von Interesse, zunächst die Möglichkeiten eines selektiven Aufschlusses gefrorenen Materials zu studieren, wobei für die Untersuchungen Produkte ausgewählt wurden, die nicht durch eine Gefrierkonzentrierung herkömmlicher Art im Trockensubstanzgehalt konzentriert werden können. Dies sind insbesondere Flüssigkeiten und Pasten, die auf Grund ihrer Viskosität nicht pumpfähig sind. Zur Abgrenzung des Verfahrens wurden zwei Produkte, die durch Gefrierkonzentrierung eingeengt werden, mit in die Untersuchungen einbezogen. (Weiterführende Literatur zu den aufgezeigten Problemstellungen vgl. [1–13].)

Versuchsdurchführung

Versuchsmaterial und Aufbereitung

Als Versuchsmaterialien wurden ausgewählt als nicht pumpfähige Lebensmittel Gelatine (TS-Gehalt: 2,2; 3,6; 9,5; 19,5%), Stärkekleister (TS-Gehalt: 7,5; 10%) und Quark (TS-Gehalt: 18,5%) sowie als pumpfähige Produkte Kaffee (TS-Gehalt: 20%) und Apfelbrei (TS-Gehalt 14%). Zur Einleitung des Prozesses wurde die Temperatur des vorbereiteten Versuchsmaterials innerhalb von 2 h von 0°C auf –5°C gesenkt, da in diesem Temperaturbereich das meiste ausfrierbare Wasser ausfriert. In einer zweiten Phase wurde die Guttemperatur auf –50°C gesenkt. Durch den so geführten Einfriervorgang gelang es – wie mikroskopische Studien zeigten – ein sehr grob kristallines Gefriergut zu erzeugen.

Versuchsgeräte und Versuchsablauf

Als Zerkleinerungsgeräte wurden benutzt ein Prallzerkleinerungsapparat nach *Rumpf* – in dem eine reine Prallbeanspruchung verwirklicht werden kann –, eine Zahnscheibenmühle – mit den Beanspruchungsarten Schlag, Prall und Reibung –, eine Kugelmühle – mit Fallkörper- und Reibungsbeanspruchung – sowie ein Granu-

lator, in dem die Beanspruchungsarten Schlag, Druck und Scherung vorherrschen. Die Zerkleinerung des Gutes erfolgte in Gefrierräumen bei Umgebungstemperaturen von –50°C, so daß ein partielles Auftauen des Mahlgutes vermieden werden konnte. Als zweckmäßig erwies es sich bei den Versuchen, das gefrorene Gut zunächst im Granulator vorzuzerkleinern, wobei insbesondere für die Prallapparatur ein relativ feines Ausgangsgut mit einer Korngröße von 2 bis 3 mm gewählt werden mußte.

Um das Zerkleinerungsverhalten des Versuchsgutes in den genannten Apparaten studieren zu können, wurden einige Apparateparameter in den verschiedenen Versuchsreihen variiert, und zwar bei der Prallapparatur die Aufprallgeschwindigkeit, beim Granulator die Durchsatzhäufigkeit sowie bei der Kugelmühle die Umdrehungsgeschwindigkeit und der Mahlsplatt. Das Mahlgut wurde sofort nach dem Zerkleinerungsprozeß einer Siebanalyse auf einem horizontal schwingenden Laborprüfapparat unterworfen; die Drahtsiebböden hatten in Anlehnung an DIN 4188 Maschenweiten von 2 bis 0,09 mm in 8 Stufen abgestuft. Nach dem Abwägen der Siebbodenrückstände wurden diese mikroskopisch untersucht, außerdem wurde von jedem Siebbodenrückstand eine Wasserbestimmung nach der Vakuumtrockenschrankmethode durchgeführt.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Bei der Zerkleinerung von Gelatine zeigte sich der angestrebte selektive Aufschluß des Gefriergutes am deutlichsten; ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Stärke erzielt, während bei den anderen untersuchten Produkten weniger günstige Resultate im bezug auf eine Vorkonzentrierung gefunden wurden. Die wichtigsten Versuchsergebnisse sollen zusammenfassend am Beispiel von Gelatine besprochen werden.

Wie zu erwarten, zeigten die verschiedenen Produkte in den Zerkleinerungsapparaten ein sehr unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten. Praktisch kein Zerkleinerungseffekt wurde im Prallapparat und in der Kugelmühle erzielt.

Bei der Zerkleinerung im Granulator fallen, ausgehend von Gelatine mit einem Wassergehalt von 97,9%, Fraktionen im Korngrößenbereich zwischen 0,2 und 2 mm an, wobei etwa 40% des Materials in den Kornklassen kleiner 0,5 mm vorliegt; die Verschiebungen des Wassergehaltes bewegen sich zwischen 95 und 99%; es sind dies Abweichungen vom ursprünglichen Wassergehalt von $\pm 2\%$ (Abb. 1 a). – Wesentlich bessere Ergebnisse in bezug auf das Zerkleinerungs- und Trennverhalten ergibt das Zerkleinern in der Zahnscheibenmühle. Bei gleichem Ausgangsmaterial fallen hier Korngrößen zwischen 90 μm und 1,60 mm an, wobei der Feingutanteil ($< 0,5$ mm) rd. 90% beträgt. Der Wassergehalt der einzelnen Fraktionen liegt zwischen 70 und 99%; in bezug auf den Ausgangswassergehalt bedeutet dies eine beträchtliche Verschiebung (Abb. 1 b). – Ein Vergleich von Ergebnissen aus Zerkleinerungsversuchen mit niedrigem und hohem Feststoffgehalt ergibt, daß bei einer Erhöhung des Feststoffgehaltes prozentual mehr Feingut anfällt als bei der Zer-

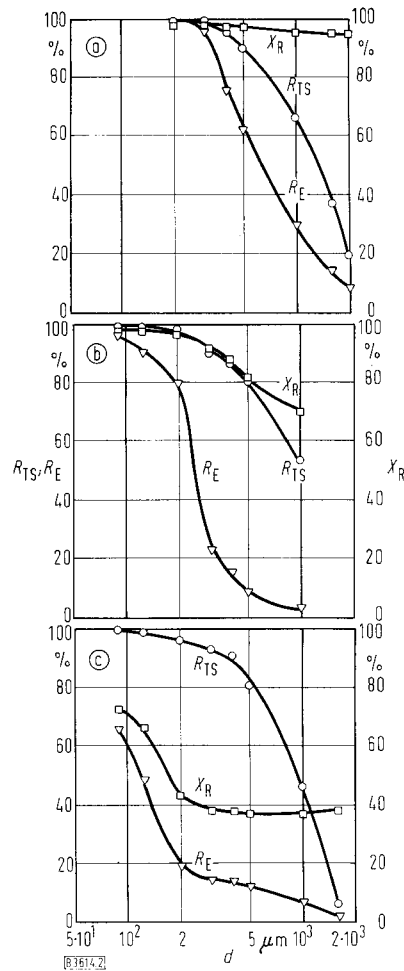
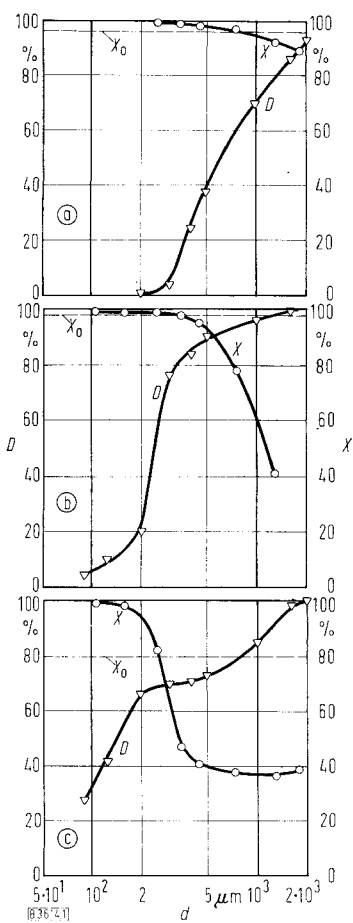


Abb. 1 (links). Durchgangssummenverteilung D u. Wassergehalt X in Abhängigkeit von der Korngröße d bei der Zerkleinerung von Gelatine; Einfriertemperatur (t_E) = -5°C ; Beanspruchungstemperatur (t_B) = -50°C .

a) (oben): im Granulator; Ausgangswassergehalt $X_0 = 97,9\%$. b) (Mitte): in der Zahnscheibenmühle; $X_0 = 97,7\%$. c) (unten): in der Zahnscheibenmühle; $X_0 = 80\%$.

Abb. 2 (Mitte). Wassergehalt der Rückstandssumme X_R sowie der Rückstandssummenverteilungen von Eis R_E und Trockensubstanz R_{TS} in Abhängigkeit von der Korngröße d bei der Zerkleinerung von Gelatine ($t_E = -5^\circ\text{C}$; $t_B = -50^\circ\text{C}$).

a) (oben): Im Granulator; $X_0 = 97,9\%$. b) (Mitte): In der Zahnscheibenmühle; $X_0 = 97,7\%$. c) (unten): In der Zahnscheibenmühle; $X_0 = 80\%$.

kleinerung von Produkten mit niedrigem Feststoffgehalt (Abb. 1 c). Beim Mahlen von Gelatine mit einem Ausgangswassergehalt von 80% waren 60% des Mahlgutes kleiner 200 μm , während bei einem Ausgangswassergehalt von 97,7% nur 20% des Mahlgutes kleiner 200 μm waren.

Die Darstellung der Versuchsergebnisse in Form von Durchgangssummenverteilungen erschien für die Beurteilung der erreichten Konzentrierung als nicht zweckmäßig. Es wurden deshalb die Rückstandssummenkurven für die Trockensubstanz, die Feuchte sowie der Wassergehalt über der Korngröße aufgetragen. Aus dieser Darstellungsart läßt sich direkt ersehen, ob und bei welchen Korndurchmessern eine Anreicherung der Trockensubstanz bzw. des Eises erfolgte, d. h. ob durch den mechanischen Sichtprozeß eine Konzentrierung des Ausgangsmaterials erzielt werden konnte. Die Schnittpunkte einer Parallelen zur Ordinate mit den genannten Kurven geben die bei der Korngröße d vorliegenden Rückstandsmengen an Feuchte und Trockensubstanz sowie den aus diesen Angaben ermittelten Gesamtwassergehalt an. Für das Beispiel der Zerkleinerung von Gelatine mit einem Wassergehalt von 97,9% im Granulator zeigt sich, daß durch den selektiven Aufschluß nur ein geringfügiger Konzentrierungseffekt erzielt werden konnte (Abb. 2a). Bei einer Korngröße von 1 mm liegen im Siebrückstand z. B. 65% der Trockensubstanzmasse und 30% der Gesamt-Feuchte vor, der Wassergehalt des Rückstands beträgt 95%. Wesentlich günstiger sind die Verhältnisse beim Zerkleinern in der Zahnscheibenmühle; bei 300 μm liegen im Rückstand bereits 90%

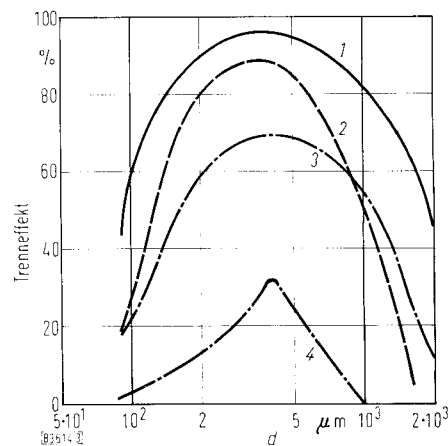


Abb. 3. Erzielter Trenneffekt in Abhängigkeit von der Korngröße d .

Kurve 1: Vollständige Trennung bei Gelatine ($X_0 = 90\%$). Kurve 2: Zahnscheibenmühle; Gelatine ($X_0 = 90\%$). Kurve 3: Granulator; Gelatine ($X_0 = 90\%$). Kurve 4: Zahnscheibenmühle; Magerquark.

der Trockenmasse und 20% der Feuchte vor, der Wassergehalt des Rückstandes beträgt 90% (Abb. 2b). Bei Gelatine mit 80% Ausgangswassergehalt enthält der Siebrückstand von 250 μm 92% der Gesamttrockensubstanz und nur 17% der Feuchte, der Wassergehalt des Rückstandes beträgt 40% (Abb. 2c).

Die beim selektiven Aufschluß von Stärke erzielte Trennwirkung lag insgesamt nur etwa 10% niedriger als bei Gelatine. Die Ergebnisse für Magerquark fielen, wie Abb. 3 zeigt, sehr stark gegenüber den bei Gelatine erzielten ab. Kurve 1 in Abb. 3 gibt den maximal erreichbaren Trenneffekt unter Berücksichtigung des im Gut enthaltenen Wassers an. Die Kurven 2 und 3 zeigen tatsächlich erhaltene Trenneffekte in der Zahnscheibenmühle und im Granulator. Kurve 4 stellt den Trenneffekt bei einem Material (Magerquark) dar, das offenbar für den selektiven Aufschluß ungeeignet ist.

Die mikroskopische Untersuchung des zerkleinerten Materials bestätigte die Vermutung, daß das Mahlgut weitgehend in drei Formen anfällt; einmal in Form von reinen Eiskristallen, zum anderen als reine Gelpartikel und zum dritten als Mischpartikel.

Zusammenfassung und Bewertung

Faßt man die gewonnenen Versuchsergebnisse, die zunächst noch als Ergebnisse aus orientierenden Versuchen angesprochen werden müssen, zusammen, so lassen sich die untersuchten Produkte in zwei Gruppen einteilen:

- 1.) Eine Gruppe von Produkten, bei denen das vorgeschlagene mechanische Aufschlußverfahren eine sehr weitgehende Vorkonzentrierung erlaubt, hierzu gehören insbesondere Erzeugnisse wie Gelatine und Stärke.
- 2.) Bei einer zweiten Produktgruppe, z. B. Kaffee, Obstpulpen und dgl., erscheint das Verfahren wenig sinnvoll, da nur sehr geringe Konzentrationsverschiebungen in den untersuchten Kornklassen beobachtet werden konnten.

Die Gründe für das unterschiedliche Aufschlußverhalten dürften in der unterschiedlichen Molekülstruktur der Gelmasse Trockensubstanz plus gebundenes Wasser der verschiedenen Produkte zu suchen sein. Bei Gelatine liegen z. B. stark verzweigte Makromoleküle vor, die einen relativ festen Molekülverband bilden, der sich bei der Zerkleinerung wesentlich anders verhält als das im Gutsverband eingeschlossene Eis. Ähnlich, wenn auch nicht so günstig, liegen die Verhältnisse bei Stärke. Bei Kaffee und Obstpulpen hat der nicht ausgefrorene Produktanteil offenbar ein ähnliches Zerkleinerungsverhalten wie Eis, so daß kein selektiver Aufschluß eintritt.

Aussagen darüber, ob dem Verfahren eine praktische Bedeutung zukommt, können erst gemacht werden, wenn Untersuchungen der Kosten des Verfahrens vorliegen. Durch den vorgeschlagenen Aufschluß erscheinen jedoch

weitere Prozeßmodifikationen beim Gefriertrocknungsprozeß auf Grund der veränderten strukturellen Verhältnisse des Gutes möglich.

Eingegangen am 15. Februar 1973 [B 3614]

Literatur

- [1] Autorenkollektiv, Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969.
- [2] *W. Horwitz*, Official methods of analysis of the association of analytical chemists, 11. Aufl., Association of official analytical chemists, Washington 1970; s. bes. S. 369.
- [3] *B. J. Luyet*, The formation of ice and the physical behaviour of the ice phase in aqueous solutions and in biological systems, in: Low temperature biology of foodstuffs, hrsg. v. *J. Hawthorn* u. *E. J. Rolfe*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1968.
- [4] *N. N.*, Siebgewebeeichung. Arbeitsunterlage für das Praktikum Kornanalyse; Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, Universität (TH) Karlsruhe 1969.
- [5] *G. Némethy*, The structure of water in aqueous solutions, in: Low temperature biology of foodstuffs, hrsg. v. *J. Hawthorn* u. *E. J. Rolfe*, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1968.
- [6] *J. Priemer*, Dissertation, TH Karlsruhe 1964.
- [7] *L. Riedel*, Kältetechnik 11, Nr. 2, S. 41/43 [1959].
- [8] *L. Riedel*, DKV-Arbeitsblatt, Kältetechnik 12, Nr. 12 [1960].
- [9] *L. Riedel*, Wasser, in: Handbuch der Lebensmittelchemie, hrsg. v. *J. Schormüller*, Bd.1, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.
- [10] *H. Rumpf*, Chem. Ind., Jb. [Solothurn] 5, 521/26 [1953].
- [11] *H. Rumpf*, diese Ztschr. 31, 323/37 [1959].
- [12] *G. Tammann*, The states of aggregation, Princeton University Press, Princeton 1925.
- [13] *W. R. A. Vauck*, *H. A. Müller*, Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik, 3. Aufl., Theodor Steinkopff-Verlag, Dresden 1969.