Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 53 (1962)

Heft: 4

Artikel: Zur Aufnahmetechnik von Sorptionsisothermen und ihre Anwendung in der Lebensmittelindustrie

Autor: Hofer, A.A. / Mohler, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982566

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zusammenfassung

Es wird eine einfache papierchromatographische Methode zur Bestimmung der Glutaminsäure beschrieben, die auf ± 10 % genaue Werte gibt.

Résumé

On décrit une méthode simple de dosage de l'acide glutamique, par chromatographie sur papier, dont l'exactitude est de ± 10 %.

Summary

Description of a simple method for the determination of glutamic acid by means of paper chromatography, the precision of which is ± 10 %.

Zur Aufnahmetechnik von Sorptionsisothermen und ihre Anwendung in der Lebensmittelindustrie *

Von *A. A. Hofer* und *H. Mohler*

(Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel
und KNORR-Forschungsinstitut Zürich)

1. Einleitung

In einer früheren Mitteilung [1] wurden zehn Teste zur Beurteilung getrockneter Lebensmittel bekanntgegeben, wozu die in dieser Arbeit besonders behandelte Sorptionsisotherme zählt.

Es ist bekannt, daß die Verderbnis von Lebensmitteln nicht in erster Linie von ihrem Wassergehalt, sondern vielmehr von deren relativem Wasserdampfdruck abhängt, der gleich dem Quotienten aus dem absoluten Wasserdampfdruck über dem Lebensmittel und dem Dampfdruck des reinen Wassers bei derselben Temperatur ist:

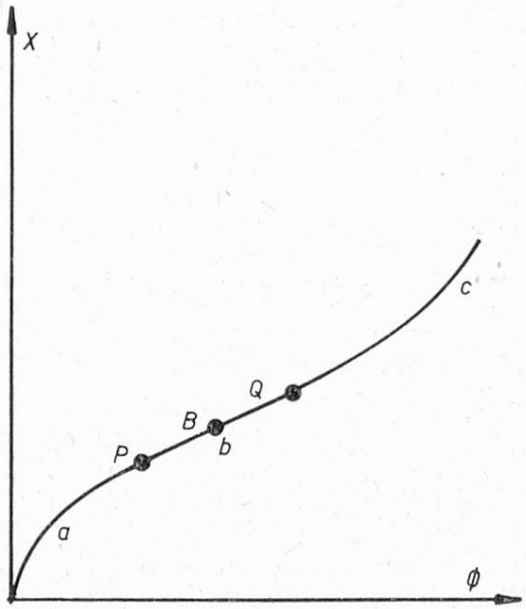
$$\varnothing = \frac{P}{P_0}$$

$\varnothing$ = relativer Dampfdruck
P = Dampfdruck des Wassers über dem Substrat
P_0 = Dampfdruck des reinen Wassers bei derselben Temperatur

Die Sorptionsisotherme beschreibt den Zusammenhang von Wassergehalt und relativem Wasserdampfdruck einer wasserhaltigen Substanz bei konstanter Temperatur. Oft erhält man eine S-förmige Kurve, die in die drei Teile a, b und c zerfällt (Fig. 1). Der erste Abschnitt a ist konvex zur x-Achse und ent-

* Auszug aus der Dissertation A. A. Hofer, Basel 1962

spricht einer monomolekularen Belegung des Gutes mit Wasser, der zweite Abschnitt b ist mehr oder weniger gerade und entspricht der multimolekularen Belegung mit Wasser, während im dritten Abschnitt c, oberhalb Q, Kapillarkondensation auftritt. Die Kenntnis der Natur des bei einer gegebenen relativen Feuchtigkeit vorliegenden Wassers ist für die Lagerfähigkeit des Gutes von Bedeutung [2].

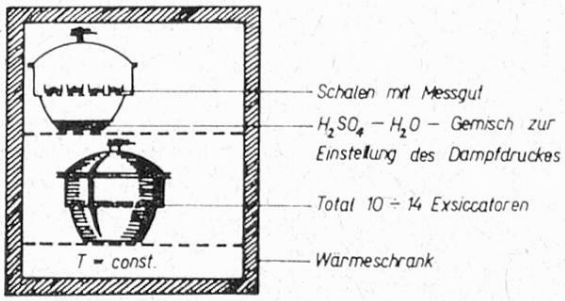


Figur 1
Eine typische Sorptionsisotherme

2. Methoden

Folgende Methoden wurden auf ihre Eignung geprüft:

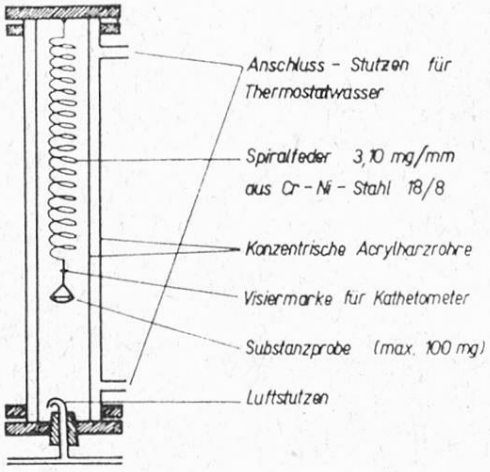
Angleichungsmethode (Fig. 2). Diese Methode erlaubt, eine Vielzahl von Proben definierten Luftfeuchtigkeiten gleichzeitig auszusetzen.



Figur 2
Angleichung des Meßgutes mit der Schalenmethode

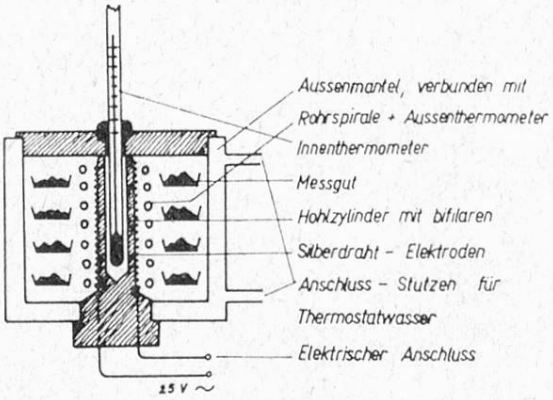
Das bekannteste Angleichverfahren ist die Schalenmethode [3]. Scharf getrocknete Substanzproben (ca. 100 bis 1000 mg) werden in Schälchen aus Aluminium oder Glas in 10 bis 15 Exsikkatoren mit verschiedener Luftfeuchtigkeit

bis zur Gleichgewichtseinstellung, d.h. Gewichtskonstanz verbracht. Nach der Rückwägung wird die relative Gewichtszunahme berechnet und als Funktion der Luftfeuchtigkeit festgehalten. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß Serienmessungen durchgeführt werden können; nachteilig ist, daß die Schälchen zur Feststellung des Gleichgewichtszustandes aus den Exsikkatoren entfernt werden müssen, wodurch Abweichungen auftreten können. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei einem Druck von ca. 40 Torr in ca. 3 Tagen; bei ca. 740 Torr sind 2 bis 3 Wochen erforderlich. Teilweises Evakuieren der Exsikkatoren fördert den Austausch [4]; die für den Austausch weitgehend maßgebende mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle wird mit sinkendem Druck größer, und somit steigt auch die Austauschgeschwindigkeit. Außerdem ändert sich der Wasser-Partialdampfdruck beim Evakuieren praktisch nicht. Die Schalenmethode eignet sich nicht für kinetische Sorptionsmessungen.



Figur 3
Isoteniskop

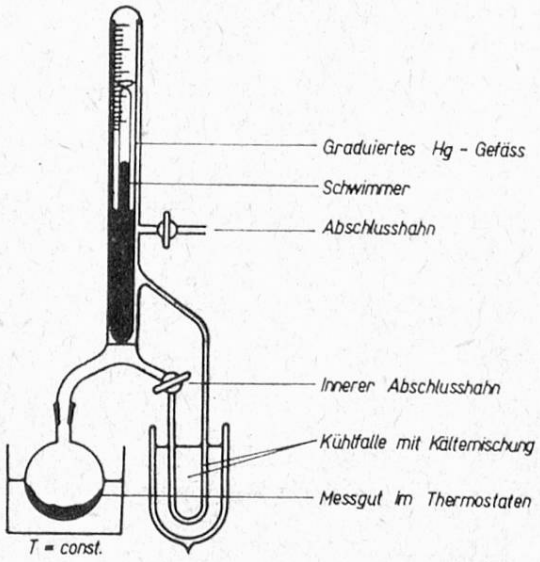
Isoteniskop (Fig. 3). Das Isoteniskop oder die McBain-Waage [5] ist im Prinzip eine Federwaage, die in einem durchsichtigen und thermostatisierten Rohr eine einzige Substanzprobe trägt. Sie eignet sich also nicht für Serienmessun-



Figur 4
Lithiumchloridzelle (Bauart Philips)

gen. Kinetische Messungen sind durchführbar, weil die mit Kathetometer zu messende Federlänge proportional ist zur angehängten Last (Hookesches Gesetz) und ohne Oeffnung des Systems bestimmt werden kann.
Das Isoteniskop eignet sich auch zur Bestimmung der Zeit, die eine Substanz zur Gleichgewichtseinstellung bei der Schalenmethode benötigt.

Lithiumchloridzelle nach Mossel (Fig. 4). Zur direkten Dampfdruckmessung des Wassers über dem Gut eignet sich die Lithiumchloridzelle [6]. Das Meßgut wird durch einen Wassermantel, verbunden mit einer Rohrspirale, auf konstanter Temperatur gehalten und steht im Gasaustausch mit einer Lithiumchloridlösung in einem Glasfasergewebe, das sich auf dem zentral liegenden Hohlzylinder befindet und mit bifilaren Edelmetallelektroden umwickelt ist. An den Elektroden ist eine niedere Wechselspannung angelegt; der elektrische Strom durchfließt die LiCl-Lösung und heizt sie auf. Dabei verdampft eine geringe Menge Wasser und geht in den Gasraum über dem Substrat. Die LiCl-Lösung wird konzentrierter und ihr elektrischer Widerstand größer, dadurch sinkt die Heizleistung ab, ebenso die Temperatur des zentralen Zylinders, welche mit dem Innenthermometer gemessen wird. Deshalb sorbiert die Lithiumchloridlösung wieder etwas Wasser aus dem Gasraum. Die Innentemperatur steigt von neuem, aber nicht mehr so hoch wie das erste Mal. Die Temperaturzeitkurve verhält sich ähnlich einer gedämpften wellenförmigen Schwingung. Die Temperatur nähert sich einem Endwert, der abgelesen wird, wenn die Schwankungen während 5 Minuten kleiner sind als 0,2° C. Aus der Außen- und Innentemperatur ist die Luftfeuchtigkeit einem Nomogramm zu entnehmen. Die benötigte Substanzmenge ist groß (ca. 100 g); die Meßdauer beträgt jedoch nur 1/2 bis 1 Stunde. Kleine und sehr große Dampfdrucke sind mit dieser Methode nicht genau meßbar.



Figur 5
Direkte Messung des Dampfdrucks mit Schwimmermanometer

Direkte Dampfdruckmessung nach Legault (Fig. 5). Das Legault-Manometer[7] ist ein präzises Gerät, das sich besonders zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes eignet. Im Prinzip handelt es sich um ein Schwimmermanometer mit Quecksilberfüllung, das gegenüber einem gewöhnlichen U-förmigen Hg-Manometer empfindlicher ist. Im vorliegenden Instrument entspricht 1 mm Skaladifferenz genau 8,0 Torr (Eichung mit reinem Wasser verschiedener Temperatur). *German* et al.[8] haben sich eingehend mit der Empfindlichkeitssteigerung derartiger Schwimmermanometer befaßt.

Zum Meßvorgang werden ca. 10 g Substanz in den Meßkolben verbracht, beide Hahnen geöffnet, und unter Kühlung der Falle (Aceton+Trockeneis) wird die Apparatur evakuiert (ca. 2 bis 3 Minuten). Nach Abschließen des äußern Hahns wird das Dewar-Gefäß entfernt, so daß das in der Falle befindliche Eis schmilzt und verdunstet (Resorption durch die Substanz). Steht das System im Gleichgewicht (konstante Lage des Schwimmers), so wird auch der innere Hahn zur Abtrennung des Raumes mit der Substanz gegen den Meßraum geschlossen. Daraus wird das Wasser erneut ausgefroren. Der Wasserdampfdruck über dem Meßgut ist gleich der Differenz der Schwimmerablesungen vor und nach dem Ausfrieren.

a) Bestimmung des Wassergehaltes

Gegenüber allen Trocknungsmethoden zeigt die Karl-Fischer-Titration höhere Wasserwerte; vermutlich werden außer Wasser noch andere Substanzen als «Wasser» mittitriert. Da die Titration umständlich und teuer ist und viel Zeit braucht (bis 1 Stunde pro Messung), bis das Wasser aus der aufgeschlämmten Substanz im Titriergemisch diffundiert ist, wurde sie nur zu Vergleichszwecken herangezogen. Der Wassergehalt wurde durch 14stündiges Erhitzen bei 70° C und 20 Torr bestimmt.

b) Vergleichende Messungen

Die Isothermen von Kartoffelstärke wurden nach folgenden Methoden aufgenommen (je 5mal):

a) Angleichung im Isoteniskop bei ca. 40 Torr
b) Angleichung mit der Schalenmethode bei ca. 40 Torr
c) Angleichung mit der Schalenmethode bei ca. 740 Torr
d) Messung des Dampfdruckes mit dem Legault-Manometer; Wasserbestimmung: 14 Stunden bei 70° C und 20 Torr
e) Messung des Dampfdruckes mit der Lithiumchloridzelle nach *Mossel;* Bestimmung des Wassergehaltes wie bei d.

Sie erwiesen sich als identisch.

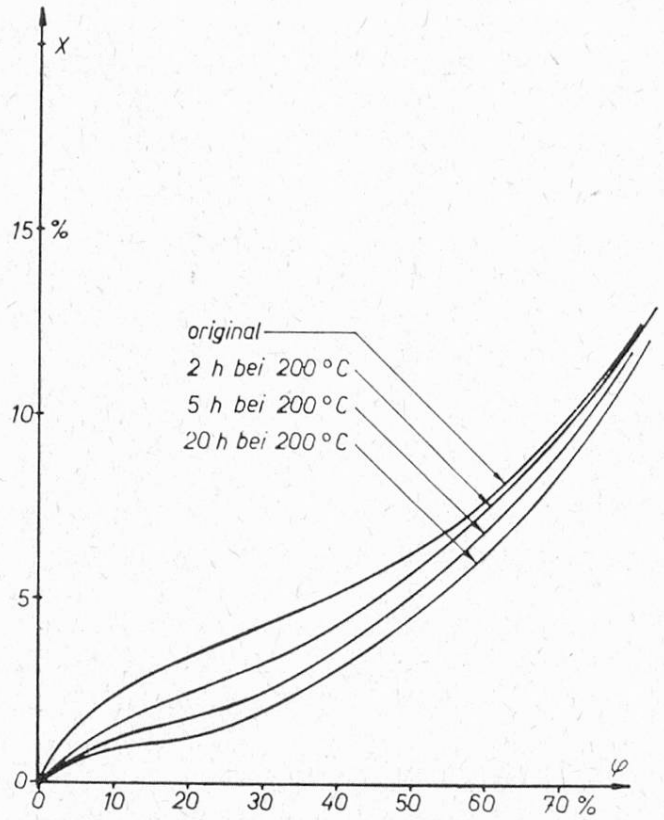
3. Meßobjekte

Als Meßobjekte dienten vorwiegend getrocknete Lebensmittel. Da in der Industrie die Tendenz zur Trocknung pulverförmiger Güter (Stärke, Mehle und dgl.) mit Infrarotstrahlung besteht, ist mit lokaler Ueberhitzung zu rechnen [9].

Deshalb befaßte sich die eine Meßreihe mit der Veränderung des Sorptionsvermögens von Kartoffelstärke durch die Hitzedenaturierung.

Gefriergetrocknete Lebensmittel werden wegen ihrer starken Porosität und ihrem feinen Gefüge oxydiert und zerkrümeln. Beide Erscheinungen werden durch Imprägnierung des Trockengutes mit Fett gesteuert. Gleichzeitig wird der Wasseraustausch behindert oder gar verhindert. An Stelle von Fett kann partiell abgebaute Stärke verwendet werden.

Im folgenden werden die Sorptionseigenschaften von gefriergetrocknetem (lyophysiertem) Blumenkohl mit verschieden starker Fettimprägnation und Stärkeimprägnation und von fettgetrocknetem und verschieden stark fettimprägniertem Kalbfleisch gezeigt. Schließlich wurden Sorptionsisothermen von gedörrtem, fettgetrocknetem und gefriergetrocknetem Rindfleisch aufgenommen, um den Einfluß der Trocknungsart auf die Sorptionsfähigkeit zu erfahren.



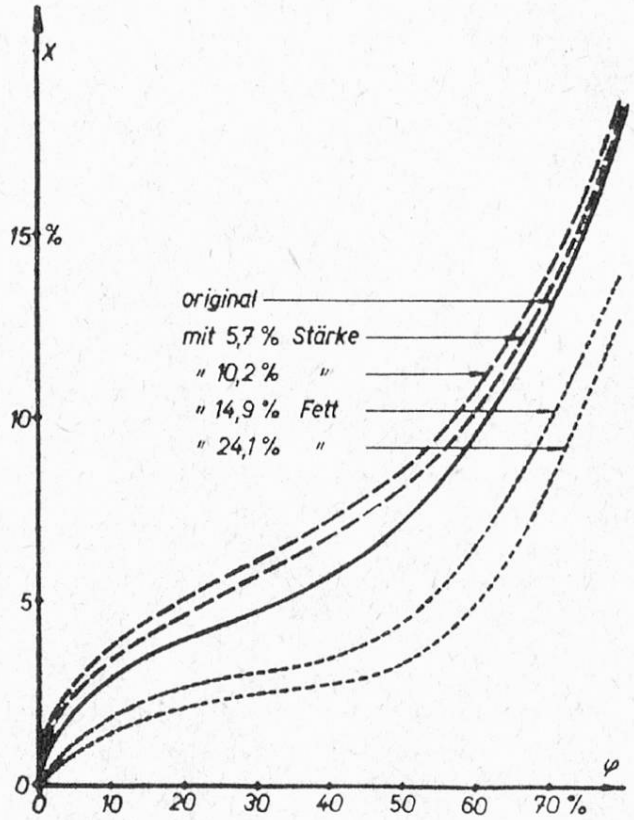
Figur 6

Sorptionsisothermen 20° C von hitzedenaturierter Kartoffelstärke

a) Hitzedenaturierte Kartoffelstärke (Fig. 6)

In Figur 6 sind die Isothermen von bei 200° C verschieden lang erhitzter Kartoffelstärke (nach der Schalenmethode) dargestellt. Die Isothermen der denaturierten Stärkeproben liegen in der Reihenfolge der Denaturierungsdauer unter der Kurve für die Originalstärke. Die Unterschiede sind am ausgeprägtesten zwischen 10 und 50 % Luftfeuchtigkeit.

Das Sinken der Sorptionsfähigkeit ist wahrscheinlich auf zunehmende Vernetzung und auf Abnahme der Hydroxylgruppen des hitzebehandelten Materials zurückzuführen. In Frage kommen Aetherbildungen (unter Wasseraustritt) und Oxydation. Letztere führt zur Bildung von Carboxylgruppen, welche sich ihrerseits mit Hydroxylgruppen der Stärke zu Esterbindungen umsetzen können. Durch Oxydation entstehen auch Aldehyde, die mit Hydroxylgruppen zur Bildung von geminalen Diäthern neigen. Auch dies würde zur Verringerung der Anzahl sorptionsfähiger Hydroxylgruppen führen.



Figur 7
Sorptionsisothermen 20° C von gefriergetrocknetem Blumenkohl mit Stärke- und Fettimprägnierung

b) Blumenkohl mit Fettimprägnation (Fig. 7)

Zur Präparation wurde gefriergetrockneter Blumenkohl gemahlen, in einer Lösung von partiell hydriertem Erdnußöl in frisch destillierten Aether getaucht und 14 Stunden lang bei ca. 70° C und 40 Torr getrocknet.

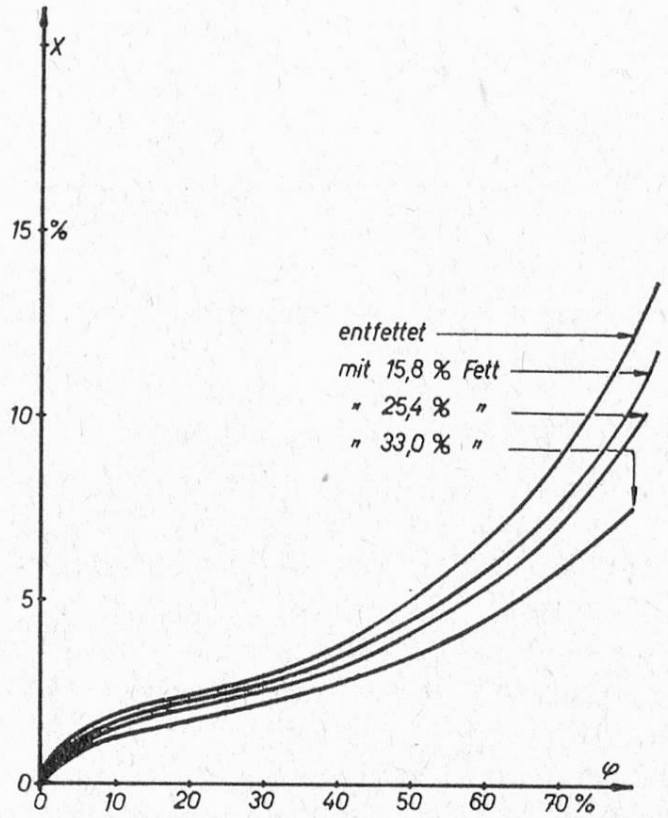
Die Isothermen der fettimprägnierten Proben liegen wegen ihrer Hydro-

phobie tiefer als die originale Probe. Die Schutzwirkung des Fettes im getrockneten Blumenkohl äußert sich also in einer verringerten Wassersorption. Sie kann durch Verwendung von Fett mit geeigneten Antioxydantien in erlaubter Menge erhöht werden. Durch die Schutzschicht wird der Sauerstoff ferngehalten.

c) Blumenkohl mit löslicher Stärke (Fig. 7)

Gefriergetrockneter und gemahlener Blumenkohl wird mit einer 20%igen Lösung von abgebauter Stärke behandelt.

Die Isothermen dieser Serie lassen eine stärkere Wassersorption gegenüber nicht behandeltem Blumenkohl erkennen. Dennoch ist der Stärkeüberzug oxydationshemmend. Dies zeigt sich deutlich bei getrockneten Karotten, deren Carotin länger gegen Oxydation geschützt ist, wenn mit Stärkelösung besprüht wurde. Es erhebt sich die Frage, ob die Schutzwirkung auf die Stärke oder auf zusätzlich sorbiertes Wasser zurückzuführen ist. Als Vergleich dienen Trockenkartoffeln. Sie werden weniger rasch ranzig, wenn der Wassergehalt höher ist als ca. 7 %. Da das Trockenprodukt nicht imprägniert, sondern lediglich auf einen zur Hemmung der Oxydation optimalen Wassergehalt gebracht wird, scheint die Antwort zugunsten des Wassers allein zu sprechen.

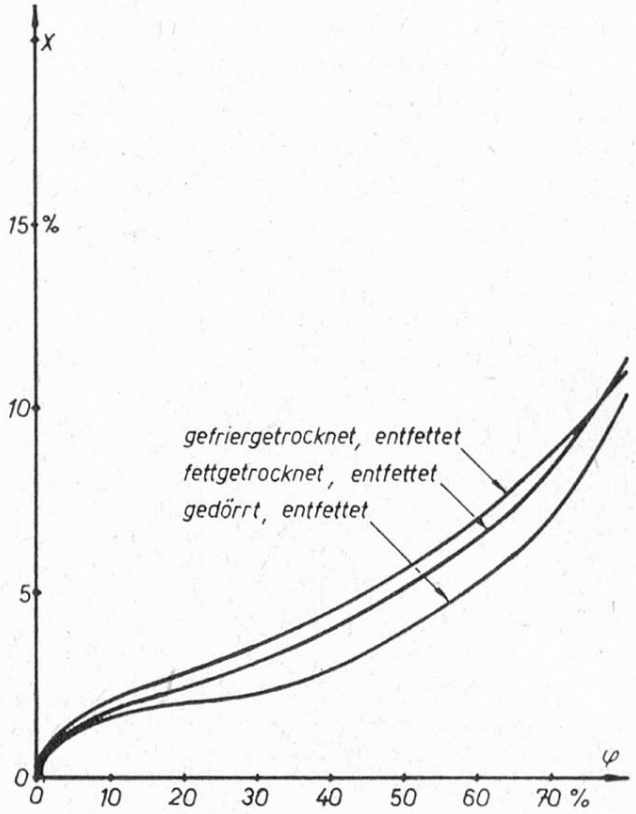


Figur 8
Sorptionsisothermen 20° C von fettimprägniertem Kalbfleisch (fettgetrocknet)

d) Kalbfleisch mit Fettimprägnation (Fig. 8)

Fettgetrocknetes und gemahlenes Kalbfleisch wurde entfettet, wieder befettet und getrocknet.

Die Isothermen dieser Fleischproben verhalten sich gleich wie die von Blumenkohl, mit dem Unterschied, daß die Sorptionsfähigkeit weniger ausgeprägt ist.



Figur 9
Sorptionsisothermen von verschiedenartig getrocknetem Rindfleisch (20° C)

e) Verschiedenartig getrocknetes Rindfleisch (Fig. 9)

Gekochtes, in Würfel geschnittenes Rindfleisch wurde lyophilisiert, entfettet, bei 30° C und 40 Torr getrocknet und pulverisiert. Die als Vergleich angewandte Fetttrocknung ist eine Modifikation der Gefriertrocknung (der Trocknungsprozeß wird in Speisefett ausgeführt), die einen direkten Fettüberzug ermöglicht. Das mit «gedörrt» bezeichnete Material wurde luftgetrocknet.

Die Isothermen zeigen, daß das gefriergetrocknete und entfettete Material nicht wesentlich abweicht vom fettgetrockneten und entfetteten. Das gedörrte Fleisch hingegen hat eine merklich niedriger verlaufende Isotherme. Darin äußert sich die geringere Porosität, bzw. die bekannte oberflächliche Verhornung gedörrter Lebensmittel. Diese Sonderstellung des Darrens zeigt sich nicht nur in der niedrigeren Sorptionsisotherme, sondern auch in der verlangsamten Kinetik des Wasseraustausches.

4. Diskussion der Resultate

Es interessiert nun die Frage, in welcher Weise die zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf dem Substrat benötigte Wassermenge (x_1) durch die Imprägnierung mit löslicher Stärke oder mit Fett vergrößert oder verkleinert wird. Die Antwort liefert das «BET»-Konzept (*Brunauer, Emmett* und *Teller* [10]), mit dem auch die Sorptionswärme, die bei der monomolekularen Bedeckung des Substrates frei wird, berechnet werden kann.

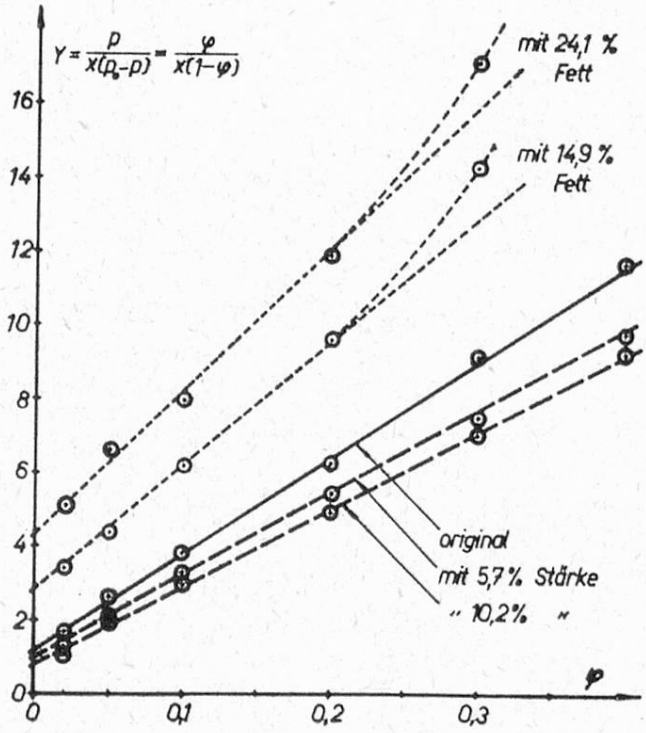
Setzt man für die Dichte des sorbierten Wassers den Wert von 1 g/ml, so läßt sich das BET-Konzept in folgende Form bringen:

$$\frac{\phi}{x\,(1-\phi)} = \frac{1}{x_1\,c} + \frac{c-1}{x_1\,c}\,\phi$$

$$y = b + a\,\phi$$

ϕ = relative Feuchtigkeit
c = konst.
x = Wassergehalt

Wird der Term $\phi/x(1-\phi)$ gegen ϕ graphisch dargestellt, so entsteht eine Gerade mit dem y-Axenabschnitt b und der Steigung a. Derartige «BET»-Geraden sind dargestellt in Figur 10; die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 1. Die Werte für ϕ und x wurden der Isotherme für originalen Blumenkohl aus Figur 7 durch graphische Interpolation entnommen.



Figur 10
BET-Gerade der Blumenkohl-Isothermen von Figur 13

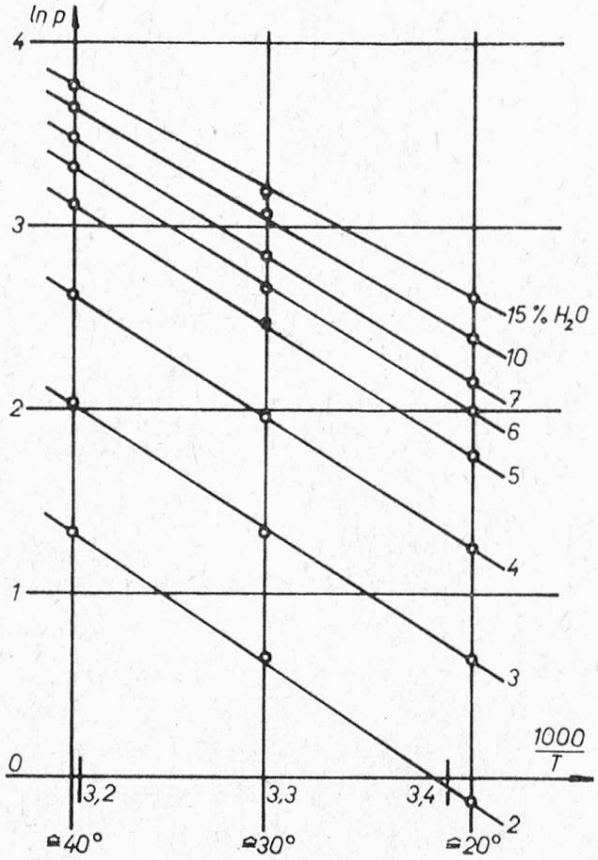
Die Größen x, a, b und ϕ sind unbenannte Zahlen. Bei Kenntnis von a und b (durch Ablesung aus Figur 10) lassen sich die Werte von c und x_1 berechnen:

$$c = \frac{a}{b} + 1 \quad \text{und} \quad x_1 = \frac{1}{bc} = \frac{1}{a + b}$$

Die Größe des Parameters c bestimmt die Bindungswärme (= Differenz der Sorptionswärme und der Verdampfungswärme des reinen Wassers bei derselben Temperatur).

Aus der letzten Spalte von Tabelle 1 zeigt sich, daß die monomolekulare Wasserschicht bei der originalen Probe mit einem Wassergehalt von 3,7 % vollständig ist; bei den stärkeimprägnierten Proben liegt der Wert etwas höher (4,4 und 4,6 %). Auch die Sorptionswärme der Monoschicht aller drei Proben ist praktisch dieselbe (12,32 bis 12,43 kcal/mol) und stimmt sehr gut überein mit den Werten, welche die Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes geliefert hat.

Unterschiedlich zu diesen ersten drei Blumenkohlproben verhielten sich jene mit Fettimprägnation. Während die ersten im Intervall $o < \phi < 0{,}4$ in Figur 10 Gerade lieferten (und somit dem «BET»-Konzept gehorchen), zeigten die entsprechenden Kurvenzüge der fettimprägnierten Blumenkohlproben schon bei $\phi = 0{,}3$ signifikante Abweichungen von der «BET»-Geraden nach oben. Wie zu erwarten, ist bei diesen Substanzen der Wasserbedarf zur Ausbildung einer Monoschicht geringer (2,8 und 2,4 %). Die Sorptionswärmen sind ebenfalls niedriger (11,98 und 11,83 kcal/mol) als bei der originalen Probe.



Figur 11
Clausius-Clapeyron-Gerade von lyophilisiertem Blumenkohl

Tabelle 1

Berechnung der BET-Geraden aus Figur 10

$\varnothing$	x	$\frac{\varnothing}{x(1-\varnothing)}$	Resultate 20 ° C
0,02	0,012	1,70	*Blumenkohl* original
0,05	0,020	2,63	a = 25,8; b = 1,2; c = 22,5
0,10	0,029	3,83	x_1 = 0,037 ≙ 3,7 % Wasser
0,20	0,040	6,25	Verdampfungswärme 10 510 cal/mol
0,30	0,047	9,13	Bindungswärme + 1 810 cal/mol
0,40	0,057	11,7	Sorptionswärme 12 320 cal/mol
0,02	0,016	1,30	*Blumenkohl* + 5,7 % Stärke
0,05	0,025	2,11	a = 21,8; b = 1,0; c = 22,8
0,10	0,034	3,27	x_1 = 0,044 ≙ 4,4 % Wasser
0,20	0,046	5,44	Verdampfungswärme 10 510 cal/mol
0,30	0,057	7,53	Bindungswärme + 1 820 cal/mol
0,40	0,068	9,80	Sorptionswärme 12 330 cal/mol
0,02	0,019	1,08	*Blumenkohl* + 10,2 % Stärke
0,05	0,028	1,98	a = 21,0; b = 0,8; c = 27,3
0,10	0,038	2,92	x_1 = 0,046 ≙ 4,6 % Wasser
0,20	0,051	4,91	Verdampfungswärme 10 510 cal/mol
0,30	0,061	7,03	Bindungswärme + 1 920 cal/mol
0,40	0,072	9,27	Sorptionswärme 12 430 cal/mol
0,02	0,006	3,40	*Blumenkohl* + 14,9 % Fett
0,05	0,012	4,39	a = 33,3; b = 2,9; c = 12,5
0,10	0,018	6,17	x_1 = 0,028 ≙ 2,8 % Wasser
0,20	0,026	9,62	Verdampfungswärme 10 510 cal/mol
0,30	0,030	14,29	Bindungswärme + 1 470 cal/mol
0,40	0,035	19,05	Sorptionswärme 11 980 cal/mol
0,02	0,004	5,10	*Blumenkohl* + 24,1 % Fett
0,05	0,008	6,58	a = 38,0; b = 4,4; c = 9,64
0,10	0,014	7,95	x_1 = 0,024 ≙ 2,4 % Wasser
0,20	0,021	11,90	Verdampfungswärme 10 510 cal/mol
0,30	0,025	17,15	Bindungswärme + 1 320 cal/mol
0,40	0,028	23,80	Sorptionswärme 11 830 cal/mol

In Figur 11 sind die natürlichen Logarithmen der Dampfdrucke als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen; als Parameter dient der Wassergehalt.

In Uebereinstimmung mit der Dampfdruckformel von *Clausius* und *Clapeyron* ergibt sich für die Sorptionswärme A aus den Dampfdrucken bei 20 und 40° C:

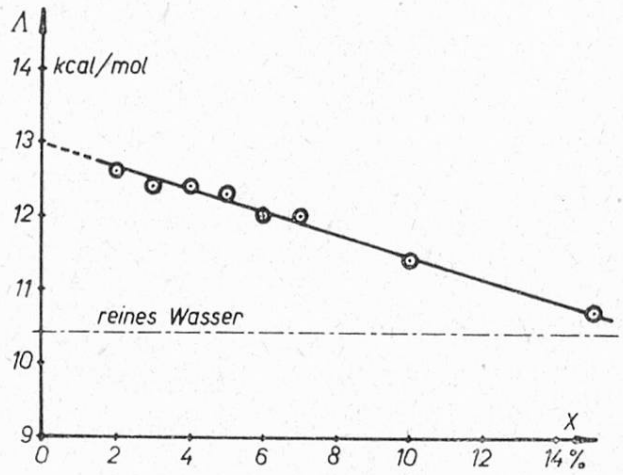
$$q = \log \frac{p_{40}}{p_{20}} = \frac{A}{2{,}303\ R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right)$$

Wird die Sorptionswärme A in cal/mol angegeben, so hat die Gaskonstante R den Wert von 1,9869 cal/grad · mol. Da außerdem der Klammerausdruck den Wert von $218 \cdot 10^{-6}$ besitzt, reduziert sich obige Gleichung zu:

$$q = 47{,}7 \cdot 10^{-6}\ A$$

In Figur 12 sind die durch diese Formel berechneten Sorptionswärmen als Funktion der Gutsfeuchtigkeit eingezeichnet. Die Punkte liegen praktisch auf einer Geraden. Dabei wird für x = 0 A = 13 kcal/mol und für x = 16 % die Sorptionswärme ungefähr gleich der Kondensationswärme des reinen Wassers.

Die aus der «BET»-Untersuchung berechnete monomolekulare Sorptionswärme fügt sich also gut in Figur 12 ein.

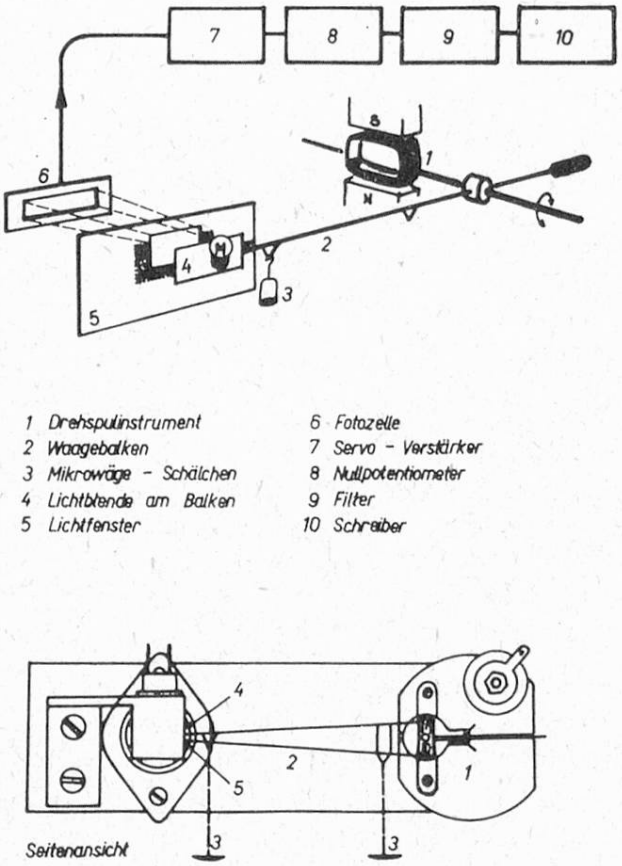


x =	2 % H_2O	≙	12,6	kcal/mol	
	3 %	»	≙ 12,4	»	»
	4 %	»	≙ 12,4	»	»
	5 %	»	≙ 12,3	»	»
	6 %	»	≙ 12,0	»	»
	7 %	»	≙ 12,0	»	»
	10 %	»	≙ 11,4	»	»
	15 %	»	≙ 10,7	»	»

Figur 12
Sorptionswärme und Gutsfeuchtigkeit von lyophilisiertem Blumenkohl

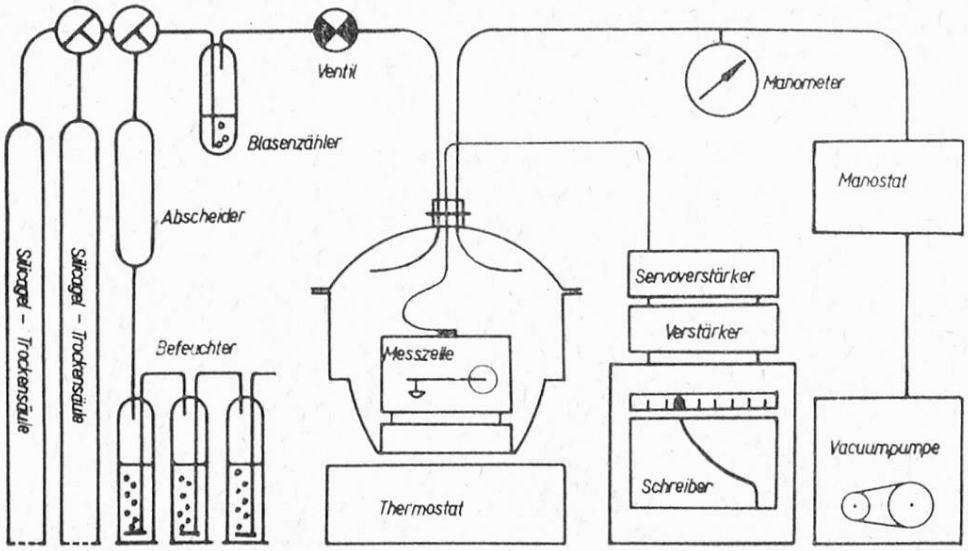
5. Automatische Apparatur zur Messung der Sorptionskinetik

Die Frage nach der Kinetik der Gleichgewichtseinstellung wurde bisher in der Literatur nur knapp behandelt [11]; schuld daran dürfte der Umstand sein, daß nur halbautomatische Apparaturen zur Verfügung standen. Die bereits andernorts [12] beschriebene Apparatur erlaubt die Kinetik der Sorption und der Desorption völlig automatisch zu verfolgen. Sie stützt sich auf die Cahn-Elektrowaage (Fig. 13). Im Prinzip handelt es sich bei dieser um ein Ampèremeter, dessen horizontal montierter Zeiger die Funktion eines Waagebalkens übernommen hat. Zur Messung einer Last wird die Spule des «Ampèremeters»



Figur 13
Prinzip der Cahn-Elektrowaage

von einem Gleichstrom durchflossen, dessen Stärke genau so groß sein muß, daß das durch die angehängte Last erzeugte Drehmoment durch das magnetisch erzeugte, dem Betrag nach gleich große, aber entgegengesetzte Drehmoment im Spuleninnern kompensiert wird. Der Waagebalken einer derart abgeglichenen Waage liegt dann wieder in der horizontalen Ausgangslage. Die Stärke des Stromes in der Spule ist genau linear zur angehängten Last. Die Maximallast beträgt 100 mg, die Empfindlichkeit liegt bei 1 bzw. 4 Mikrogramm.



Figur 14
Automatische Apparatur für kinetische Messungen der Sorption

Figur 14 zeigt die Anordnung zur Geschwindigkeitsmessung bei reduzierten Drucken. Von der Elektrowaage steht nur die Meßzelle im thermostatisierten Exsikkator. Die pro Messung gebrauchte Substanzmenge ist rund 10 mg.

Die erhaltenen Kurven entsprechen einer Reaktion erster Ordnung. Die Halbwertzeit ist für ein gegebenes Gut abhängig vom Trocknungsverfahren.

6. Mikromethode zur Bestimmung der Sorptionsisotherme

Die Cahn-Elektrowaage eignet sich auch zur Mikrobestimmung von Sorptionsisothermen [12].

Zusammenfassung

Das Sorptionsisothermen-Konzept ist ein wertvolles Kriterium zur Bestimmung des optimalen Wassergehalts eines Lebensmittels im Zusammenhang mit Haltbarkeitsfragen. Bei zu niedrigem Wassergehalt ist der Luftsauerstoff am aggressivsten. Bei steigender Gutsfeuchtigkeit nimmt zwar die Oxydation ab, aber die Maillard-Reaktionen zu. Die Frage nach dem Optimum ist also von größter Bedeutung.

Vier Methoden zur Bestimmung der Sorptionsisothermen wurden verglichen und gefunden, daß alle Methoden die gleichen Resultate liefern und unabhängig vom äußern Druck sind.

Es wurden Sorptionsisothermen von hitzedenaturierter Stärke, von stärke- und fettimprägniertem gefriergetrocknetem Blumenkohl, von fettimprägniertem Kalbfleisch und von verschiedenartig getrocknetem Rindfleisch mitgeteilt. Beim stärke- und fettimprägnierten Blumenkohl sowie bei Originalproben wurden die «BET»-Geraden und die Ausbildung einer monomolekularen Wasserschicht benötigten Wassermengen bestimmt.

Die Funktion der Fettimprägnierung ist dreifach: Verminderung der Wasseraufnahme, Schutz gegen Oxydation und Zerkrümelung sowie Unterdrückung des Wasseraustausches in hermetisch verschlossenen Gemischen.

Eine vollautomatische Elektrowaage mit Schreiber erlaubt, eine größere Anzahl Gewichts-Zeit-Kurven für die Ausgleichungsgeschwindigkeit von Trockenprodukten in

feuchter Luft (oder umgekehrt) aufzunehmen. Diese Kurven lassen sich als Reaktionen erster Ordnung darstellen.

Anschließend wird auf eine Mikromethode zur Bestimmung von Sorptionsisothermen hingewiesen.

Summary

The notion of sorption-isotherm is a valuable criterion in evaluating the optimum moisture content of foods with a view to their preservation.

Four different methods of determining the sorption-isotherm were compared and it was found that all the methods compared gave the same results, independently of prevailing external pressure.

Sorption-isotherms of heat-denaturated starch, of starch-and fat-impregnated freeze-dried cauliflower, of fat-impregnated veal and of differently dried beef were given.

The preparation with fat has a three-fold function: reduction of water absorption, protection against oxidation and crumbling as well as prevention of humidity exchange in hermetically closed blends.

A fully automatic electrical balance with recorder allows to plot a number of the moisture exchange velocity of dry products in moist air (or vice versa).

Finally a micromethod for the determination of sorption-isotherms is indicated.

Résumé

La notion de l'isotherme de sorption est un critère précieux dans l'évaluation de la teneur en humidité optimale de denrées alimentaires en regard de leur conservation.

Quatre différentes méthodes de déterminer l'isotherme de sorption furent comparées et il fut trouvé qu'elles fournissaient toutes les mêmes résultats, indépendemment de la pression exterieure.

Des isothermes de sorption d'amidon dénaturé par chaleur, de choux-fleur lyophilisé et imprègné de graisse et d'amidon, de la viande de veau imprègnée de graisse et de la viande de bœuf séchée différemment furent établies.

L'imprégnation à la graisse est fait dans un triple but: diminution de l'absorption d'humidité, protection contre l'oxydation et l'effritement ainsi que l'empêchement de l'echange d'humiditédans des mélanges hermétiquemment clos.

Une balance électrique entièrement automatique avec enregistreur permet de relever un grand nombre de courbes (se basant sur les facteurs temps et poids) relatives à la vitesse de l'échange d'humidité de produits secs à l'air humide (ou vice versa).

Pour finir une micro-méthode pour la détermination d'isothermes de sorption est indiquée.

Literatur

1 *Mohler H.*, Mitt. **52**, 526 (1961).
2 *Acker L.*, Die Nahrung **2**, 1045 (1958).
3 *Beever D. K.* et al., J. Appl. Chem. **8**, 103 (1958).
Hübschen L. Z., Unters. Lebensm. **111**, 403 (1960).
Acker L., Unters. Lebensm. **108**, 257 (1958).
4 *Seiler K.*, Pharm. Acta Helv. 70 (1938).
Stitt F., Fund. Aspects of the Dehydr. of Foodstuffs, U.S. Dept. of Agr., 1958.
5 *Bushuk W.*, Cereal Chem. **34**, 73 (1957).
Park G. S., T. Farad. Soc. **48**, 11 (1952).
Rouse P. E., J. Am. Chem. Soc. **69**, 1068 (1947).

McBain J. W., J. Am. Chem. Soc. **57**, 699 (1935).
6 *Mossel D. A. A.*, Foods Res. **20**, 415 (1955).
7 *Legault R. R.* et al., Anal. Chem. **20**, 428 (1948).
Goerling P., Diss. TH München, VDI-Forschungsheft 458 (1956).
8 *German F. E. E.* et al., Ind. Eng. Chem. **15**, 285 (1943).
9 *Schierbaum F.*, Deutsche Lebensm. Rdsch. 173 (1957).
Schierbaum F. et al., Stärke **9**, 48 (1957).
Schierbaum F., private Mitteilung; *Schierbaum F.* et al., Stärke **9**, 50 (1957).
Ulmann M., Stärke 9, 4 (1957).
Ulmann M. et al., Analyt. Chem. **162**, 337 (Juli 1958), Stärke **9**, 23 (1957), Ernährungsforschung **3**, 65 (1958).
10 *Brunauer S.* et al., J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
J. Am. Chem. Soc. **62**, 1723 (1940).
11 *Bushuk W.* et al., Cereal Chem. **34**, 73 (1957).
Downes J. G. et al., J. Polymer Sci. **28**, 45 (1958).
Hübschen L., Z. Unters. Lebensm. **111**, 403 (1960).
Newns A. C., Trans Farad. Soc. **52**, 1533 (1956).
J. Polymer Sci. **41**, 425 (1959).
12 *Hofer A. A.* et *Mohler H.*, Helv. Chim. Acta **45**, 1415 (1962).

Beiträge zu der Papierelektrophorese des Getreide-Eiweißes

I. Teil

Von *M. Padmoyo* und *O. Högl*

(Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern, Eidg. Gesundheitsamt)

1. Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren wurde die von *Tiselius* (1937) entwickelte Methode der klassischen Elektrophorese von vielen Forschern für die Untersuchung des Getreideeiweißes angewandt. Untersucht wurden vor allem das Gersteneiweiß (*Quensel,* 1942), das Weizeneiweiß (*Schwert, Putnam* und *Briggs,* 1944; *Mills,* 1954; *Lontie, Crevecœur* und *Dulcino,* 1954; *Jones, Taylor* und *Senti,* 1959) und das Maiseiweiß (*Foster, Yang* und *Yui,* 1950; *Mertz* und *Bressani,* 1958). Die Resultate zeigten, daß die auf Grund der Löslichkeit getrennten Fraktionen des Getreideeiweißes hinsichtlich der elektrischen Ladung nicht immer einheitlich sind; elektrophoretisch können sie aus mehreren Komponenten bestehen.

Im Vergleich zu der klassischen ist die Papierelektrophorese ein elegantes, handliches, schnell durchführbares, billiges, für Routineuntersuchungen geeignetes Verfahren. Dank den zahlreichen praktischen Vorteilen fand das 1939 entwickelte Verfahren der Papierelektrophorese seit 1950 eine überraschend breite Anwendung in analytischen Laboratorien, vor allem für die Untersuchung von Blutserum- und Milcheiweiß. Eine Untersuchung von Getreideeiweiß mit Hilfe