

Interferometrische in-situ Densitometrie fluider hochkomprimierter Lebensmittel

C. Eder, A. Delgado

Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation, TU München
Weihenstephaner Steig 23, 85350 Freising, e-Mail: eder@lfp.blm.tu-muenchen.de

M. Golbach, R. Eggers

Verfahrenstechnik II (Wärme- und Stofftransport), TU Hamburg-Harburg
Eissendorfer Straße 38, 21071 Hamburg, e-Mail: m.golbach@tu-harburg.de

1. Zusammenfassung

Dieser Beitrag beschreibt ein interferometrisches Densitometer, das die nicht-invasive, in-situ Messung von Brechungsindex und Dichte transparenter Lebensmittel bei der Hochdruckbehandlung ermöglicht. Die Berechnung der Dichte erfolgt dabei aus dem Brechungsindex über die Lorentz-Lorenz-Beziehung. Die Korrektur der druckinduzierten Deformation der Sichtzelle ermöglicht neben der hohen Auflösung von Dichteänderungen (0,01 %) eine absolute Messgenauigkeit von 0,6 %. Die Ergebnisse der interferometrischen Dichtemessung an Reinstoffsystemen wie Ethanol und Wasser decken sich mit Literaturwerten.

Zusätzlich werden erste Messungen zum Einfluss von gelöstem CO₂ auf die Druckabhängigkeit der Dichte von Wasser und Sonnenblumenöl vorgestellt.

2. Motivation

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln ist eine innovative Technologie mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten. So können Lebensmittel durch Aufbringen von Drücken bis zu 10.000 bar bei niedrigen Temperaturen und somit schonend konserviert werden. Zudem ermöglicht sie die Schaffung neuer Produkte mit einer gezielten Beeinflussung der funktionellen Eigenschaften, da durch die Druckbeaufschlagung die Struktur von Makromolekülen irreversibel verändert werden kann.

Dabei wirkt sich die Änderung der Dichte während des Prozesses unmittelbar auf Vorgänge wie Wärmeaustausch, Phasenseparation oder Sedimentation aus [1-3]. Bisher fehlen aber hochauflösende Verfahren für die berührungslose in-situ-Bestimmung der Dichte während der Kompression.

3. Stand der Forschung

Die bei Normaldruck zur Dichtemessung häufig verwendeten Biegeschwingern decken bisher nur den Bereich bis ca. 700 bar ab [4].

Dagegen kann die Dichte auch bei hohen Drücken entsprechend ihrer Definition über die Volumenreduktion bei der Druckbeaufschlagung ermittelt werden [5]. Um eine zufriedenstellende Messgenauigkeit zu erzielen, erfordern diese Verfahren jedoch große Probenvolumina sowie die Korrektur der undefinierten, druckinduzierten Verformung der Messzelle. Eingeschlossenes Restgas verursacht eine weiteren Verfälschung der Ergebnisse.

Auch bei Ultraschallmessungen [6] führt die Ausdehnung der Messzelle zu Messunsicherheiten. Zudem erfordert hier die Dichtebestimmung die Integration über den Druck.

Wie die Schallgeschwindigkeit hängt auch die Lichtgeschwindigkeit von der Dichte ab. Ein Vergleich der Wellenlängen zeigt, dass mit einem geeigneten optischen Verfahren eine deutlich höhere Auflösung zu erwarten ist.

Für den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex n (und somit der Lichtgeschwindigkeit) und der Dichte ρ werden in der Literatur mehrere Beziehungen angegeben, die n und ρ in Bezug zu den Stoffgrößen n_0 und ρ_0 bei Normaldruck setzen.

Diguet [7] bestimmt für eine breite Auswahl verschiedener Flüssigkeiten und $p \leq 3000$ bar die Koeffizienten der Vedam-Relation

$$n(\rho) - n(\rho_0) = \frac{A}{2} \left[1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} \right] + B$$

und erhält die makroskopische Beziehung

$$\frac{n(\rho) - 1}{n(\rho_0) - 1} = 1,623 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 0,623.$$

Dagegen führt die Lorentz-Lorenz-Relation

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\gamma}{\mu} \cdot \rho = C \cdot \rho$$

den Zusammenhang zwischen n und ρ auf weitestgehend druckunabhängige molekulare Eigenschaften wie die Polarisierbarkeit γ und die Molmasse μ zurück [8]. Sie folgt aus der Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \gamma_i,$$

die für ein Gemisch aus den Spezies i mit N_i Molekülen pro Volumeneinheit gilt. Die Lorentz-Lorenz-Konstante

$$C = \sum_i w_i \cdot C_i$$

einer solchen Lösung mit den Gewichtsanteilen w_i errechnet sich danach aus den Konstanten der Reinstoffe.

4. Messaufbau

Abbildung 1 zeigt den Aufbau des Interferometers zur Messung des Brechungsindex bei Druckbeaufschlagung.

Die motorgetriebene Hochdruckspindel ermöglicht gleichmäßige Druckrampen bis 7000 bar. Bei hinreichend kleinem Vorschub bleibt die Temperatur der Probe, deren Temperierung über ein Wasserbad erfolgt, annähernd konstant.

Ein Strahlteilerprisma zerlegt den Strahl eines He-Ne-Lasers mit 7 mW Leistung in zwei Teilstrahlen. Ein Strahl dient als Referenzstrahl, der zweite Strahl durchläuft die Messzelle. Die Messstrecke s zwischen den beiden Sichtfenstern aus 8 mm starkem Saphir beträgt 15 mm. Nach einem weiteren Prisma überlagern sich beide Teilstrahlen wieder. Eine Linse weitet

den Strahl auf und projiziert die entstehenden Interferenzstreifen auf einen Schirm. Eine Änderung der optischen Weglänge in der Hochdruckzelle bewirkt eine Phasenverschiebung im Interferogramm. Die Streifen wandern. Die ortsfeste Intensitätsmessung mit einer Photodiode ermöglicht die Bestimmung der Verschiebung und somit das Zählen der durchlaufenden Interferenzstreifen.

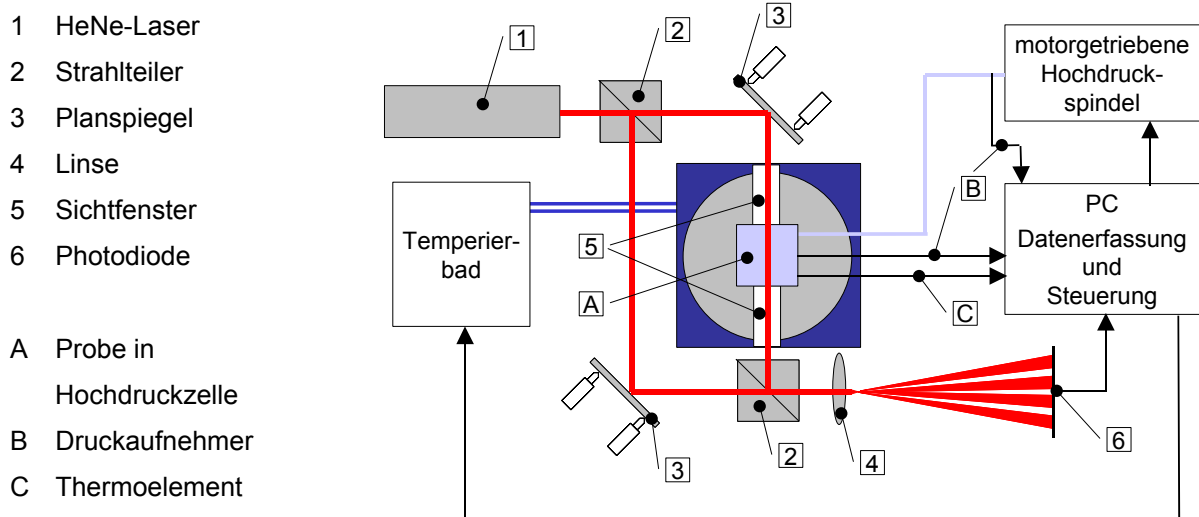


Abbildung 1: Interferometer zur Messung des Brechungsindex unter Hochdruck

Eine Druckerhöhung bewirkt dabei den Durchlauf von

$$Z = \frac{1}{\lambda} [s(n - n_0) + (n_0 - 1)(s - s_0)] + \frac{2}{\lambda} [f(n_f - n_{f0}) + (n_{f0} - 1)(f - f_0)]$$

Streifen. Der Index 0 steht dabei für die Verhältnisse bei Normaldruck. Im Gegensatz zur Dichtemessung über die Volumenreduktion kommt hier neben der Änderung der Stärke f bzw. des Brechungsindex n_f der Fenster nur die druckabhängige Verformung der Messzelle in Strahlrichtung als Fehlerquelle in Frage.

Eine geringfügige Modifikation am Strahlengang ermöglicht es, die Interferenz der Strahlen, die an der Außen- und an der Innenseite des ersten Fensters reflektiert werden, zu untersuchen. Die Änderung der optischen Weglänge in einem Sichtfenster führt bei zweifachem Strahldurchgang zu einem Durchlauf von 0,004 Streifen/bar und beträgt somit etwa 1% des durch die Probe bewirkten Streifendurchlaufs.

Da sich der Abstand der Fenster deutlich stärker ändert als ihre Stärke, entspricht die Änderung von s mit dem Druck der Zunahme des Abstands der Außenflächen der Fenster, und kann entsprechend berücksichtigt werden. Somit verbleibt der Messfehler von s_0 ($\pm 0,1$ mm) als bestimmende Größe für den Genauigkeit des ermittelten Brechungsindex. Über den gesamten Druckbereich ist derzeit für n eine absolute Genauigkeit von $\pm 0,003$ bei einer Auflösung von $4 \cdot 10^{-5}$ (ein Interferenzstreifen) erreichbar.

Die Angabe des absoluten Brechungsindex erfordert dabei, dass der Brechungsindex bei Beginn der Druckrampe vorliegt, etwa aus Messungen bei Umgebungsdruck am Refraktometer.

5. Ermittlung der Dichte

Sind Brechungsindex und Dichte bei Normalbedingungen bekannt, ermöglichen die Vedam- oder Lorentz-Lorenz-Relation die Berechnung der aktuellen Dichte aus der Änderung des Brechungsindex. Die Lorentz-Lorenz-Konstante wird dabei aus den Werten bei Umgebungsdruck bestimmt. Abbildung 2 vergleicht das Ergebnis beider Beziehungen mit experimentellen Daten für Wasser bei 20 °C. Den interferometrisch ermittelten Brechungsindizes sind dabei beim gleichen Druck gemessene Dichtewerte [9] gegenübergestellt.

Beide Relationen liefern eine im Rahmen der Messgenauigkeit ausreichende Übereinstimmung mit den Messergebnissen, wobei sich jedoch für die Lorentz-Lorenz-Relation die geringere Abweichung ergibt. Da diese zusätzlich den Vorteil bietet, die Lorentz-Lorenz-Konstante von Stoffgemischen, die bei Normaldruck nicht stabil sind, aus den Daten der Reinstoffe ermitteln zu können, erfolgen die weiteren Auswertungen mit dieser Beziehung.

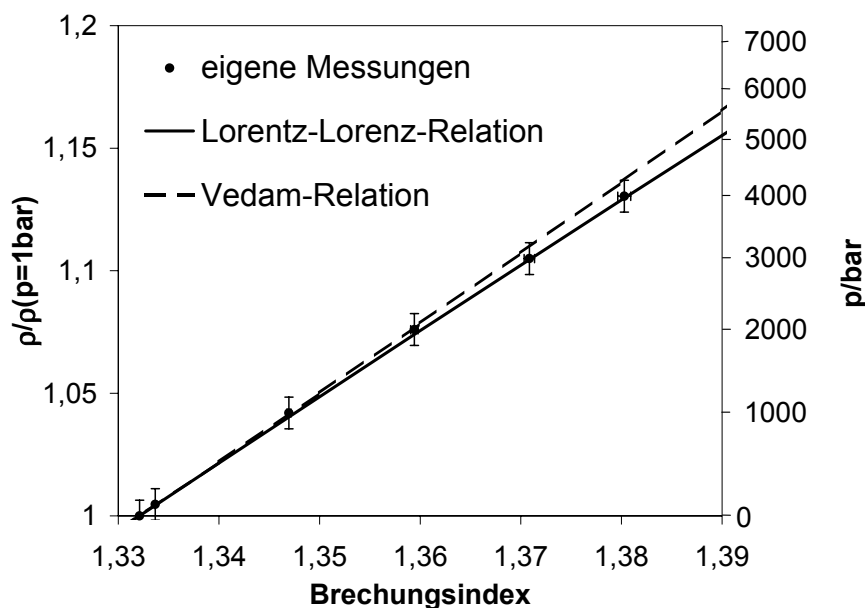


Abbildung 2: Vergleich der Vedam-Relation mit der Lorentz-Lorenz-Beziehung und experimentellen Daten für Wasser bei 20 °C

Die Unsicherheiten bei der Bestimmung des Brechungsindex pflanzen sich zu einem relativen, systematischen Fehler bei der Dichtemessung von 0,6 % fort. Die erreichbare Auflösung für Dichteänderungen beträgt dabei 0,01 %.

6. Diskussion der Messergebnisse

6.1 Dichte von Ethanol

Die bereits in Abbildung 2 für Wasser gezeigte Übereinstimmung der Messwerte des interferometrischen Densitometers mit Literaturwerten konnte zur weiteren Validierung des Messverfahrens auch für Ethanol bei 20 °C und Drücken bis zu 3000 bar bestätigt werden. Auch der interferometrisch bestimmte Verlauf der Dichte bei 40 °C und 60 °C deckt sich mit den Prognosen aus der Literatur (vgl. Abbildung 3).

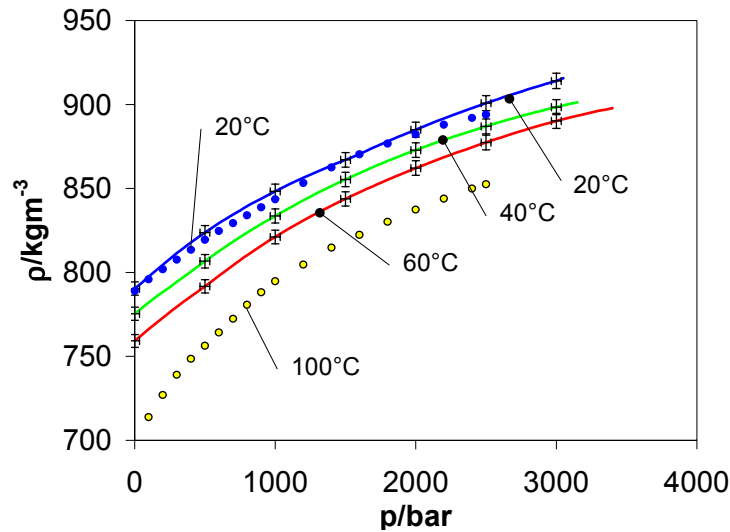


Abbildung 3: Am interferometrischen Densitometer gemessene Dichte (—) von Ethanol im Vergleich zu Literaturwerten [10] (●)

6.2 Flüssigkeiten mit gelöstem Kohlendioxid

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden in Kooperation mit der TU Hamburg-Harburg (Verfahrenstechnik II, Wärme- und Stofftransport, Dipl.-Ing. M. Golbach) durchgeführt und sollen in Zukunft mit Ergebnissen verglichen werden, die dort vorliegen und mit der Technik der Hochdruckmagnetschwebewaage erhalten worden sind [11].

Durch CO_2 -Vorlage in der Hochdruckzelle gelang es, bei einem Startdruck von 100 bar in Wasser etwa 10 Gew.-% sowie in kaltgepresstem Sonnenblumenöl ca. 30 Gew.-% Gas zu lösen. Dieser Gasanteil liegt deutlich über der Sättigungskonzentration bei Normalbedingungen, die für Wasser 0,2 Gew.-% und bei Sonnenblumenöl 0,3 Gew.-% beträgt. Wie Abbildung 4 zeigt, bewirkt das gelöste Gas keinen merklichen Unterschied bei der Zunahme des Brechungsindex im Vergleich zu den Reinsubstanzen. Dies steht in guter Übereinstimmung zu Beobachtungen an wässrigen Saccharose-Lösungen [12].

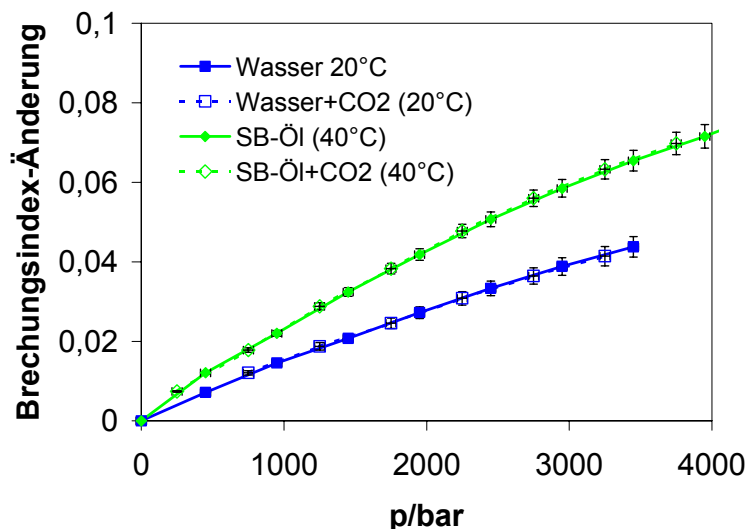


Abbildung 4: Auswirkung der Zugabe von CO_2 auf die druckabhängige Änderung des Brechungsindex

Die Daten der Reinstoffe ($C = 0,000151 \text{ m}^3/\text{kg}$ für CO_2) lassen bei bekannter Konzentration die Bestimmung der Lorentz-Lorenz-Konstante zu. So ergibt sich für das mit Kohlendioxid angereicherte Wasser eine Konstante von $0,000199 \text{ m}^3/\text{kg}$ statt $0,000206 \text{ m}^3/\text{kg}$ für die Reinstoffsubstanz. Die Lorentz-Lorenz-Konstante von Sonnenblumenöl reduziert sich durch die Gaszugabe von $0,000306 \text{ m}^3/\text{kg}$ auf $0,000261 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Die Berechnung der Dichte aus den Messdaten des interferometrischen Densitometers erfordert zudem die Kenntnis eines Absolutwertes für n oder ρ . Da beide Lösungen bereits bei moderaten Drücken ($<100 \text{ bar}$) stabil sind, existieren geeignete Messverfahren. Diese stehen aber am Institut derzeit nicht zur Verfügung. Eine Messung am Refraktometer bei Umgebungsbedingungen ergibt für Wasser und Sonnenblumenöl eine Abnahme des Brechungsindex der CO_2 -gesättigten Lösung gegenüber der Reinstoffsubstanz um $0,0002$. Die Extrapolation ermöglicht somit zumindest eine Abschätzung des Brechungsindex und weist auf eine geringe Verminderung von n hin.

Unter der Voraussetzung der beobachteten Unabhängigkeit der Brechungsindexänderung Δn vom Gasgehalt ergibt sich aus der Lorentz-Lorenz-Beziehung, dass für den Unterschied zwischen der druckabhängigen Dichteänderung des Reinstoffs ($\Delta\rho = \rho(p) - \rho_0$) und der mit w Gew.-% CO_2 angereicherten Lösung ($\Delta\rho^w = \rho^w(p) - \rho_0^w$) folgender Zusammenhang gilt:

$$\delta = \frac{\Delta\rho^w - \Delta\rho}{\rho_0} = \frac{n_0^2 + 2}{n_0^2 - 1} \cdot 6\Delta n \cdot \left(\frac{C}{C_w} \frac{n_w}{(n_w^2 + 2)^2} - \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \right) \approx \Delta n \cdot \left(\frac{C}{C_w} - 1 \right) \cdot \frac{6n_0}{(n_0^2 + 2)(n_0^2 - 1)}$$

An Ende der Druckrampe von 4000 bar beträgt der Wert für δ beim System Sonnenblumenöl/Kohlendioxid 2% sowie $0,4 \%$ für Wasser/Kohlendioxid. Die interferometrische Dichtemessung führt somit auch ohne die Kenntnis von Startwerten zu der Aussage, dass die Gasbeladung eine Parallelverschiebung des Verlaufs der Dichte über dem Druck bewirkt.

7. Literatur

- Hartmann, Chr.; Delgado A.: Numerical Simulation of Thermofluidynamics and Enzyme Inactivation in a Fluid Food System under High Hydrostatic Pressure, Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology, R. Hayashi (ed.), Elsevier Science B.V., S. 533-539 (2002)
- Pehl, M.; Werner, F.; Delgado, A.: First visualization of temperature fields in liquids at high pressure using thermochromic liquid crystals, Experiments in Fluids 29, S. 302-304 (2000)
- Först, P.; Werner, F.; Delgado, A.: A model for the pressure-viscosity behaviour of aqueous solutions of food ingredients, Trends in High Pressure Bioscience and Biotechnology, R. Hayashi (ed.), Elsevier Science B.V., S. 437-443 (2002)
- Köster, R.; Herres, G.; Buschmeier, M.; Gorenflo, D.: Thermodynamic properties of binary and ternary mixtures of the refrigerants R32, R125, R134a and R143a; High Temperatures-High Pressures 29, S.25-31 (1997)
- Bridgman, P.W.: The Physics of High Pressure, G. Bell and Sons Ltd., Chapter I, V (1952)
- Barbosa-Cánovas, G.V.; Pothakamury, U.R.; Palou, E.; Swanson, B.G.: Nonthermal preservation of foods, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong (1998)
- Diguet, R.: Dependence of Refractive Index and Static Dielectric Constant, Physica 139 & 140B, S. 126-130 (1986)
- Tödheide, K.: Water in high temperature and pressures. Water – a comprehensive treatise, F. Franks (Ed.), Chapter 13 (1972)
- Hilbert, R.; Tödheide, K.; Franck, E.U.: PVT Data for Water in Ranges 20 to 600°C and 100 to 4000 bar; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, S. 636-643 (1981)
- D'Ans; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, S. 802 (1967)
- Tegetmeier, A.; Dittmar, D.; Fredenhagen, A.; Eggers, R.: Density and volume of water and triglyceride mixtures in contact with carbon dioxide, Chem. Eng. Proc. 39 (2000) 399-405
- Eder, C.; Delgado, A.: Interferometrische Dichtemessung an flüssigen Lebensmitteln; 10. Fachtagung der Deutschen Gesellschaft für Laser-Anemometrie GALA e.V., Rostock (2002)