

## VERGLEICHENDE OPTISCHE MESSUNG DER KOMPRESSIBILITÄT FLUIDER LEBENSMITTEL BEI HOHEN DRÜCKEN

**C. Eder, A. Delgado**

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

**W. Doster**

Physik-Department E13, TU München,  
Weihenstephaner Steig 23, James-Franck-Straße, 85748 Garching

### Abstract

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 aus dem Brechungsindex erfolgt dabei über die Lorentz-Lorenz-Beziehung. Eine Korrektur der druckinduzierten Deformation der Sichtzelle erübrigt sich, da beide Teilstrahlen des Interferometers durch die Hochdruckzelle geführt werden und die Brechungsindexmessung im Vergleich mit einer Referenzprobe bekannter Druckabhängigkeit erfolgt. Die erreichbare Messgenauigkeit liegt daher in der Größenordnung der Auflösung/Interferenzstreifen von  $6 \cdot 10^{-5}$  für den Brechungsindex bzw. 0,01 % für die Dichte. Messungen wässriger Lösungen im Vergleich mit Wasser ermöglichen eine hochaufgelöste Messung des Unterschieds in der Kompressibilität, der in Bezug zur Molekulanordnung um den gelösten Stoff gesetzt wird.

### Einleitung

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln mit Drücken bis zu 10.000 bar ist eine innovative Technologie mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten. Sie ermöglicht die Schaffung neuer Produkte durch gezielte Beeinflussung der funktionellen Eigenschaften von Makromolekülen oder auch die schonende Konservierung bei niedrigen Temperaturen. Dabei beeinflusst nach Hartmann et al. 2003 die Dichte den Wärme- und Stofftransport beim Abbau von Heterogenitäten, die durch die Druckbeaufschlagung induziert werden.

Darüber hinaus ermöglicht die in-situ-Dichtemessung Rückschlüsse auf druck- und konzentrationsabhängige Konformationsänderungen, wie sie Först et al. 2002 beschreiben, denn der Unterschied zwischen der Kompressibilität einer Lösung und der des reinen Lösungsmittels hängt nach Kirkwood et al. 1951 von der radialen Verteilung der Lösungsmittelmoleküle um ein gelöstes Molekül ab.

### Stand der Forschung

Zur Ermittlung der Dichte während der Druckbeaufschlagung existieren verschiedene Verfahren. Schon Bridgman 1952 beschreibt die Bestimmung durch die Volumenreduktion bei konstanter Masse. Dieses Verfahren erfordert wie die Ultraschallmessung (siehe Barbosa-Cánovas et al. 1998) große Probenvolumina und die Korrektur der undefinierten, druckinduzierten Verformung der Messzelle.

Höhere Messgenauigkeiten wären mit Biegeschwingern zu erzielen. Diese stehen jedoch bisher nicht für den gesamten gewünschten Druckbereich zur Verfügung. Köster et al. 1997 beschreiben ihre Anwendung bis ca. 700 bar.

Für transparente Flüssigkeiten bieten sich optische Messungen an. Sie nutzen den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex  $n$  und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit, den die Clausius-Mosotti-Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot \sum_i N_i(\rho) \cdot \gamma_i$$

für ein Gemisch aus den Spezies  $i$  mit der Polarisierbarkeit  $\gamma_i$ , der Molmasse  $\mu_i$  und  $N_i$  Molekülen pro Volumeneinheit beschreibt. Sie geht durch die Einführung der druckunabhängigen Lorentz-Lorenz-Konstanten

$$C_{LL} = \sum_i w_i \cdot \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{\gamma_i}{\mu_i}$$

mit dem Massenanteil  $w_i$  in die Lorentz-Lorenz-Relation

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = C_{LL} \cdot \rho$$

über. Die Brechungsindexänderung bei Druckbeaufschlagung kann interferometrisch mit hoher Auflösung (ca  $8 \cdot 10^{-5}$ /Streifen) bestimmt werden. Die Kompensation der Zelldeformation in Strahlrichtung ermöglicht über den gesamten Druckbereich eine Genauigkeit der Dichtemessung von 0,5% (siehe Eder et al. 2003). Die Lorentz-Lorenz-Konstante wird dabei aus Messungen am Biegeschwinger bzw. Refraktometer bei Normaldruck ermittelt.

### **Versuchsaufbau zur differentiellen Brechungsindexmessung**

Bei der Untersuchung von Lösungen kennt man häufig bereits die Druckabhängigkeit des Lösungsmittels und ist daher nur am Einfluss der gelösten Substanz auf die Kompressibilität interessiert. Dazu bietet sich die vergleichende Messung des Brechungsindex von Lösungsmittel und Lösung mit einem Jamin-Interferometer, wie es Abbildung 1 zeigt, an.

In einer Hochdruckzelle mit zwei Sichtfenstern aus 8 mm starkem Saphir befindet sich eine Doppelküvette mit Proben der Lösung sowie des reinen Lösungsmittels als Referenz. Handelsübliche Frischhaltefolie als Abdeckung gewährleistet den Druckausgleich zum umgebenden Wasser, das als Druckübertragungsmedium dient. Eine 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.

Eine planparallele Platte zerlegt den Strahl eines He-Ne-Lasers mit 7 mW Leistung durch Reflexion an der vorderen bzw. hinteren Fläche in zwei parallele Teilstrahlen mit 3 mm Strahlabstand. Beide Strahlen durchlaufen die Hochdruckzelle, jedoch unterschiedliche Kammern der Doppelküvette. Durch Reflexion an einer weiteren planparallelen Platte steht ein Teilstrahl zur Verfügung, in dem sich Mess- und Referenzstrahl überlagern. Eine Linse weitet den Strahl auf und projiziert die entstehenden Interferenzstreifen auf einen Schirm. Die unterschiedliche Änderung der optischen Weglänge in den beiden Kammern der Küvette bewirkt eine Phasenverschiebung im Interferogramm. Die Streifen wandern. Die ortsfeste

Intensitätsmessung mit einer Photodiode ermöglicht das Zählen der durchlaufenden Interferenzstreifen. Eine Druckerhöhung bewirkt dabei den Durchlauf von

$$\Delta Z(p) = \frac{S}{\lambda} \cdot [n_1(p) - n_2(p) - (n_{10} - n_{20})]$$

Streifen. Der Index 0 steht dabei für die Verhältnisse bei Normaldruck, 1 bzw. 2 für Probe bzw. Referenz. Ein Versatz um eine Streifenbreite entspricht somit bei einer Küvettenlänge von 10 mm einer Auflösung der Brechungsindexdifferenz von  $\pm 6 \cdot 10^{-5}$ .

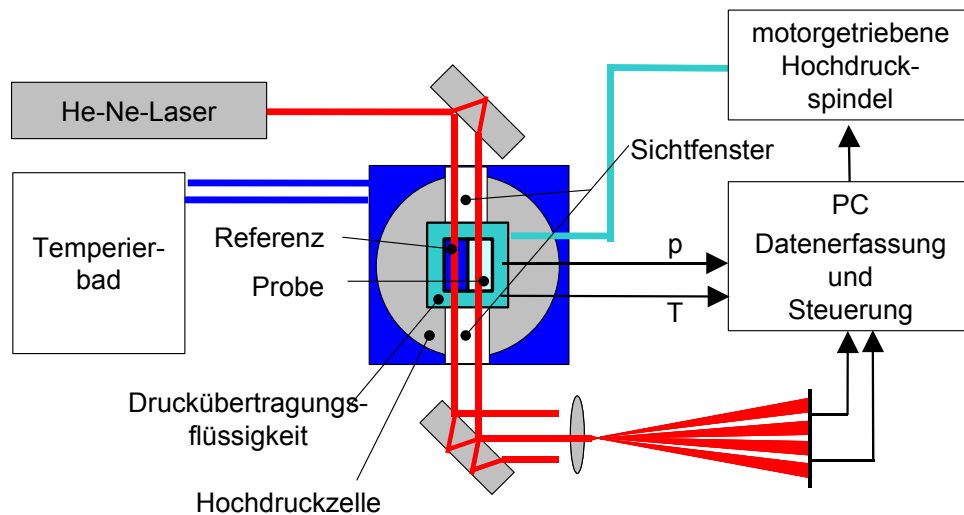


Abb. 1: Versuchsaufbau

### Vorteile der differentiellen Messung

Der Strahlengang beider Teilstrahlen verläuft mit Ausnahme der unterschiedlichen Medien in den Kammern der Küvette identisch. Druckinduzierte Veränderungen der Hochdrucksichtzelle, etwa Stärke und Brechungsindex der Saphirsichtfenster oder den Fensterabstand, müssen daher nicht wie beim Mach-Zender-Interferometer (siehe Eder et al. 2003) vorab ermittelt und nach jeder Messung rechnerisch kompensiert werden. Beim differentiellen Verfahren erfolgt die Kompensation durch die gewählte Konfiguration bereits während des Versuchs. Dies bestätigt sich bei Messungen mit identischen Flüssigkeiten in beiden Zellen der Küvette durch ein beim Druckaufbau zeitlich unverändertes Interferenzmuster. Die absolute Messgenauigkeit, die beim Mach-Zender-Interferometer im wesentlichen durch die Genauigkeit der Kompensation der Zelldeformation auf  $\pm 3 \cdot 10^{-3}$  beschränkt war, liegt daher hier in der Größenordnung der Auflösung.

Ein weiterer Vorteil resultiert aus der Anwendung der Lorentz-Lorenz-Relation sowohl auf die Probe wie für die Referenz. Auch wenn diese, wie Vedam et al. 1978 beschreiben, bei der Druckbeaufschlagung nicht exakt gelten würde, kompensieren sich dadurch entstehende systematische Fehler bei der Dichtebestimmung weitgehend, wenn sich Probe und Referenz ähnlich verhalten. Dies ist insbesondere für den Vergleich zwischen einer Lösung und dem reinem Lösungsmittel der Fall, für den das beschriebene Verfahren entwickelt wurde.

Daneben sind auch einige praktische Gründe zu nennen, die für den Einsatz der differentiellen Methode sprechen. So reduziert sich das benötigte Probenvolumen im Vergleich zum Mach-Zender-Interferometer von 25 ml auf 1,5 ml, da die Probenflüssigkeit nicht mehr als

Druckübertragungsmedium benötigt wird. Daraus resultiert auch ein wesentlich geringerer Reinigungsaufwand beim Probenwechsel, denn Zellenfenster und Hochdruckspindel kommen nicht mit der Probe in Kontakt.

### Messergebnisse

Die Untersuchung wässriger Saccharoselösungen erfolgt relativ zu Wasser als Referenzflüssigkeit. Abbildung 2 zeigt die Anzahl der beim Druckaufbau gezählten Interferenzstreifen.

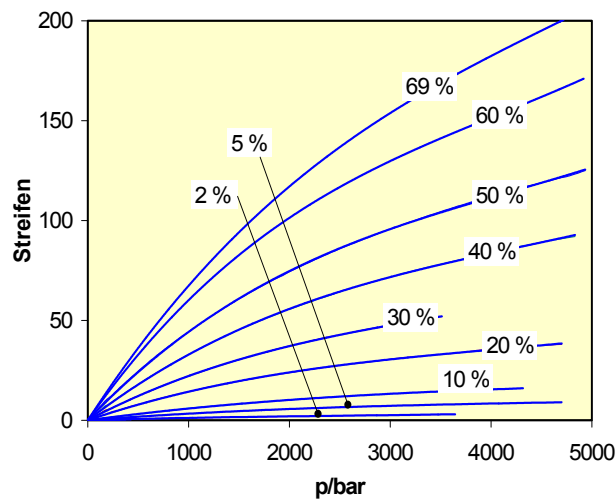


Abb. 2: gezählte Interferenzstreifen bei der Messung wässriger Saccharoselösungen ( $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Die Geschwindigkeit des Streifendurchlaufs steigt mit der Saccharosekonzentration an und sinkt zu höheren Drücken hin ab. Aus der Streifenanzahl ergibt sich direkt die Änderung der Differenz der Brechungsindizes von Lösung und Wasser.

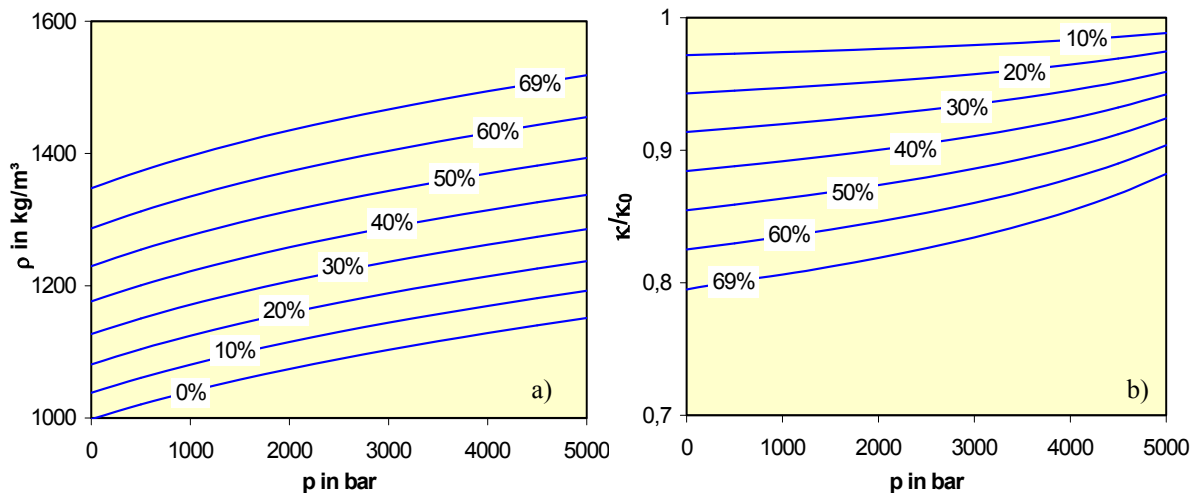


Abb. 3: Dichte und relative Kompressibilität wässriger Saccharoselösungen ( $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Mit der nach Hilbert et al. 1981 bekannten Druckabhängigkeit der Dichte von Wasser liefert die Lorentz-Lorenz-Beziehung den Brechungsindex unter Druck. Ausgehend von der Brechungsindexdifferenz bei Normaldruck ergibt sich daraus zusammen mit den Messdaten die Druckabhängigkeit des Brechungsindex der Probe. Eine weitere Anwendung der Lorentz-Lorenz-Beziehung führt schließlich zur Dichte (Abbildung 3a) bzw. zur Kompressibilität  $\kappa$ . Wie erwartet sinkt die relative Kompressibilität  $\kappa/\kappa_0$  ( $\kappa_0$ : Kompressibilität von Wasser) mit zu-

nehmendem Saccharose-Gehalt. Wie Abbildung 3b zeigt, ist diese Abnahme jedoch bei hohen Drücken weniger ausgeprägt.

Im Vergleich dazu führt der Zusatz von Kochsalz zu einem deutlich schnelleren Streifendurchlauf. Daraus ergibt sich bei einer wässrigen Kochsalzlösung mit 8 Gew.-% NaCl ein Verlauf der relativen Kompressibilität (Abbildung 4), der etwa dem einer 50%-igen Saccharoselösung entspricht.

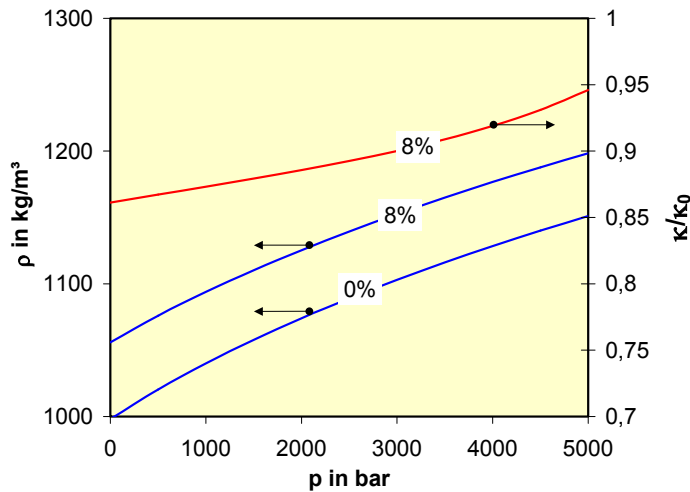


Abb. 4: Dichte und relative Kompressibilität einer wässrigen Kochsalzlösung ( $\vartheta = 20\text{ °C}$ )

### Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Der beobachtete höhere Einfluss von Kochsalz auf die Kompressibilität kann qualitativ mit einem einfachen Modell begründet werden. Im Vergleich zu einer Saccharoselösung gleicher Kompressibilität weist die Kochsalzlösung einen deutlich höheren Wassergehalt auf. Betrachtet man nur diesen als kompressibel, ergäben sich unter Zugrundelegen der Werte reinen Wassers für beide Lösungen stark abweichende Werte.

	NaCl	Saccharose
Massenanteil	0,08	0,5
relative Kompressibilität (Messwert)	0,86	0,85
<b>Annahme: nur Wasseranteil</b>		
Wasser in kg/m <sup>3</sup>	972	615
relative Kompressibilität (Schätzung)	0,97	0,62
<b>Annahme: nur ungebundenes Wasser</b>		
Feststoff in kmol/m <sup>3</sup>	1,5	1,8
Hydrathülle	Lenard 1943: 6 (Cl) + 12 (Na)	Först 2001: 2
gebundenes Wasser kg/m <sup>3</sup>	472	65
ungebundenes Wasser kg/m <sup>3</sup>	500	550
relative Kompressibilität (Schätzung)	0,50	0,55

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen relativer Kompressibilität und Hydratisierung

Geht man dagegen davon aus, dass ein Teil des Wassers in Hydrathüllen um die gelösten Moleküle gebunden ist, und nur das ungebundene Wasser zur Kompressibilität beiträgt, ist die Größe der Hydrathüllen zu betrachten. Tabelle 1 zeigt die Abschätzung für die 8%-ige Kochsalz sowie die vergleichbare 50%-ige Saccharoselösung.

Bei vergleichbarem Feststoffanteil bindet das gelöste Kochsalz durch die stärkere Hydratisierung etwa die siebenfache Wassermenge, was zu einem vergleichbaren Anteil freien Wassers in beiden Lösungen führt. Das Modell der inkompressiblen Hydrathüllen liefert daher ähnliche Werte für die Kompressibilität. Der zu niedrige Zahlenwert weist darauf hin, dass auch die Hydrathüllen nicht vollständig inkompressibel sind.

Über diesen halbquantitativen Ansatz hinaus stellen auch theoretische Arbeiten, wie die von Kirkwood et al. (1951), einen Zusammenhang zwischen der radialen Verteilung der Lösungsmittelmoleküle A um ein gelöstes Molekül B und der Differenz der Kompressibilitäten her. Sie finden für verdünnte Lösungen:

$$\kappa - \kappa_0 \approx \frac{1}{k_B T} \cdot x \cdot [G_{AB} - G_{AA}].$$

Dabei sind  $G_{AB}$  bzw.  $G_{AA}$  die Paarintegrale

$$G_{XY} = \int_0^{\infty} [g_{XY}(R) - 1] 4\pi R^2 dR,$$

wobei die radiale Verteilungsfunktion  $g_{XY}$  die Abweichung der Teilchenzahldichte der Spezies X in der Umgebung der Spezies Y in Relation zu der mittleren Teilchenzahldichte im reinen Lösungsmittel X ausdrückt (Abbildung 5).

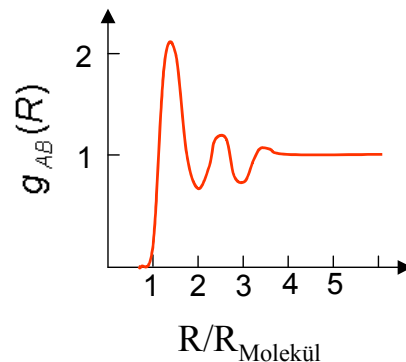


Abb. 5: radiale Verteilungsfunktion

Da  $\kappa - \kappa_0$  und die Brechungsindexdifferenz eng korreliert sind, stellt das hier beschriebene differenzielle Messverfahren eine Möglichkeit dar, durch die Untersuchung makroskopischer Größen experimentellen Zugang zu den Paarintegralen und der radialen Verteilungsfunktion zu finden.

Einen weiteren Schwerpunkt wird die Untersuchung von Proteinlösungen darstellen. Die hohe Auflösung des Verfahrens eröffnet die Möglichkeit die Volumenänderung bei der Druckdenaturierung in-situ zu beobachten und so neben den irreversiblen Effekten auch das Zeitverhalten reversibler Konformationsänderungen.

## Dankesworte

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Projekts im Rahmen der Forschergruppe „Einfluss von Hochdruck auf molekulare und zelluläre Systeme in Lebensmitteln“, DFG FG 358 bedanken.

## Literatur

Barbosa-Cánovas, G.V.; Pothakamury, U.R.; Palou, E.; Swanson, B.G.: Nonthermal preservation of foods, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong

Bridgman, P.W., 1952: The Physics of High Pressure, G. Bell and Sons Ltd., Chapter I, V

Eder, C., Delgado, A., Golbach, M., Eggers, R., 2003: Interferometrische in-situ Densitometrie fluider hochkomprimierter Lebensmittel; 11. Fachtagung der Deutschen Gesellschaft für Laser-Anemometrie GALA e.V., Braunschweig, pp. 28.1-28.6

Först, P., 2001: In-situ Untersuchungen der Viskosität fluider, hochkomprimierter Lösungsmittel-Modellsysteme, Dissertation, TU München

Hartmann, Ch., Delgado, A., Szymczyk, J., 2003: Convective and diffusive transport effects in a high pressure induced inactivation process of packed food. J.of Food Eng. 59, pp. 33-44

Hilbert, R.; Tödheide, K.; Franck, E.U., 1981: PVT Data for Water in Ranges 20 to 600°C and 100 to 4000 bar; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, pp. 636-643

Kirkwood, J.G., Buff, F.B., 1951: J. Chem. Phys. 19, pp. 774

Köster, R.; Herres, G.; Buschmeier, M.; Gorenflo, D., 1997: Thermodynamic properties of binary and ternary mixtures of the refrigerants R32, R125, R134a and R143a; High Temperatures-High Pressures 29, pp. 25-31

Lenard, P., 1943: Deutsche Physik, Band 3, Lehmanns Verlag, München, Berlin, p. 264

Vedam, K., Limsuwan, P., 1978: Piezo- and elasto-optic properties of liquids under high pressure. II. Refractive index vs density. J. Chem. Phys. 69 (11) pp. 4772-4778