



## Erst frieren, dann trocknen

Lebensmittel und Medikamente schonend haltbar zu machen, gelingt mit dem direkten Übergang von Eis zu Wasserdampf bei frostigen Temperaturen.

Denise Müller-Dum und Jens Kube

**M**it Instant-Pulver lässt sich morgens fix ein Kaffee anrühren; gefriergetrocknete Gewürze und Kräuter überzeugen durch ihre lange Haltbarkeit und einfache Handhabung. Auch in der Pharmazie kommt Gefrier-trocknung zum Einsatz, um schnell verderbliche Medikamente in Pulver zu verwandeln, die sich unter Zugabe von Wasser wieder in eine Lösung verwandeln.

Einem Produkt Wasser zu entziehen, macht es in der Regel haltbarer, weil sich Mikroorganismen weniger vermehren und chemische Prozesse, wie die Oxidation von Fetten, langsamer ablaufen. Die Gefrier-trocknung ist besonders schonend und erhält die Struktur des Stoffes, der zunächst eingefroren wird. Erst die anschließende Sublimation entzieht das Wasser, wenn es direkt vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht. Dazu darf die umgebende Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt sein.

In Asien nutzen Menschen das Prinzip seit Jahrtausenden zur Konservierung von Lebensmitteln: Sie hängen Fleisch in klirrender Kälte auf, und der trockene Wind transportiert den Wasserdampf ab. Auch in Norwegen trocknet noch heute Stockfisch auf großen Holzgestellen auf gleiche Weise. Die industrielle Gefrier-trocknung (Lyophilisation) nutzt dagegen aufwändige Kühl- und Vakuumsysteme, die Druck und Temperatur exakt kontrollieren, um die Sublimation zu erzwingen.

Das Phasendiagramm von Wasser zeigt (**Abb. 1**), wie der Aggregatzustand von Druck und Temperatur abhängt. Bei Atmosphärendruck auf Meereshöhe (1013 mbar) siedet Wasser bei 100 °C, auf dem Mount Everest bei nur noch 330 mbar bereits bei rund 70 °C. Die Grenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase verläuft entlang der Dampfdruckkurve. Analog trennt die Schmelzdruckkurve zwi-

sehen fest und flüssig und die Sublimationsdruckkurve zwischen fest und gasförmig. In ihrer Umgebung spielt sich die Gefrier-trocknung ab.

Beim Gefrier-trocknen trennt zunächst das Einfrieren des zu trocknenden Produkts das Wasser von den gelösten Nährstoffen. Während sich immer mehr Eiskristalle bilden, steigt die Konzentration in der flüssigen Lösung an, sodass ihr Gefrierpunkt sinkt. Wenn immer mehr Wasser kristallisiert, bilden gelöste Substanzen wie Kochsalz Kristalle (**Abb. 2a**), während aus Zuckern amorphe Gläser entstehen (**Abb. 2b**). Die hochkonzentrierte Lösung verfestigt sich bei der eutektischen Temperatur bzw. der Glasübergangstemperatur. Die Gefrier-temperatur bei der Lyophilisation ergibt sich aus diesen stoffabhängigen Kenngrößen. Eine Salzlösung besitzt beispielsweise eine Löslichkeitsgrenze von 23,4 Prozent mit einer dazugehörigen eutektischen Temperatur von

-21,2 °C. Darüber hinaus spielt die Geschwindigkeit des Einfriervorgangs eine Rolle: Wenn es schnell geht, entstehen kleine ungeordnete Eiskristalle, sonst größere. Das entscheidet, wie gut sich die ursprünglichen Produkteigenschaften beim Rehydrieren wiederherstellen lassen.

### Trocknen im Unterdruck

Die Primärtrocknung erfolgt nach dem Einfrieren. Dazu muss der Umgebungsdruck so weit sinken, dass der Partialdruck von Wasser in der Trocknungskammer unter den Sublimationsdruck fällt. Dann können die Eismoleküle in den gasförmigen Zustand übergehen: je kleiner der Wasserpartialdruck im Vergleich zum Sublimationsdruck, desto schneller das Trocknen. Daher gilt es, den entstehenden Wasserdampf an Kältefallen abzuscheiden und als Eis aus der Trocknungskammer zu entfernen – analog zu einem Kondens-Wäschetrockner. Beim Sublimieren entziehen die Eismoleküle dem Produkt Energie, sodass dessen Temperatur und damit der Sublimationsdruck ständig sinkt. Um zu verhindern, dass deshalb die Sublimation an Geschwindigkeit verliert oder ganz zum Erliegen kommt, wird die Stellfläche mit dem Produkt vorsichtig beheizt.

An der Trocknungsfront entweichen die Eismoleküle; sie wandert von der Oberfläche ins Innere des Produkts. Austretende Wassermoleküle

müssen nun trockene Stoffschichten passieren – durch Lücken der bereits sublimierten Eiskristalle. Dieser Widerstand verlangsamt den Prozess bei fortschreitender Trocknung. Nimmt der Wassergehalt ab, reduziert sich auch der Wärmetransport von der Stellfläche ins Produkt. Dem wirkt eine höhere Temperatur entgegen, die aber weder die Schmelztemperatur noch die Glasübergangstemperatur überschreiten darf. Entscheidend ist es, genauso viel Energie zuzuführen, wie die Sublimation benötigt. Nach der Sublimation gleicht sich die Temperatur des Produkts der Heiztemperatur an.

Einige „ungefrorene“ Wassermoleküle, die an den Kristalloberflächen haften oder im amorphen Glas eingeschlossen sind, verbleiben im Produkt. Diese Restfeuchte entweicht während der Sekundärtrocknung bei höherer Temperatur. Bei kristallinen Strukturen lässt sich diese beliebig einstellen; amorphe Gläser dürfen die mit sinkendem Wassergehalt steigende Glasübergangstemperatur nicht überschreiten.

Die schonend getrockneten und besonders haltbaren Erzeugnisse zeichnen sich durch einen Wassergehalt von wenigen Prozent aus. Manche lassen sich direkt verzehren, z. B. Trockenfrüchte im Müsli. Andere Lebensmittel und Medikamente müssen zunächst rehydriert oder rekonstituiert werden: Instant-Kaffee, Kräuter, Tütensuppen und ein Teil der Astro-

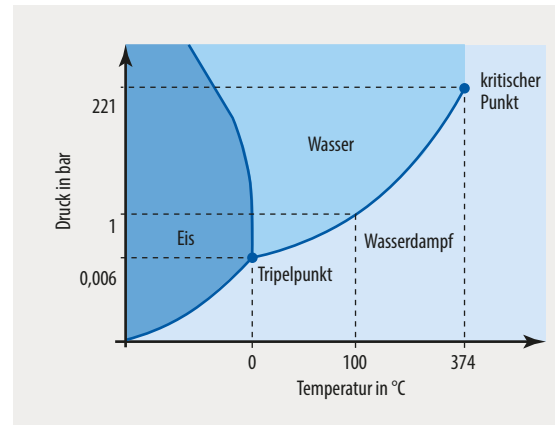


Abb. 1 Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunkts kann Eis direkt in Wasserdampf übergehen.

nautennahrung auf der Internationalen Raumstation.

Die niedrigen Temperaturen machen das Verfahren teuer und zeitaufwändig; höhere wären schneller, könnten aber die Produktstruktur zerstören. Forschende untersuchen daher, was während der Gefrier-trocknung auf mikroskopischer Skala passiert. Neutronenstrahlen erlauben es, den Verlauf der Trocknungsfront während des Prozesses zu beobachten. Das hilft, die Geschwindigkeit des Verfahrens und den Erhalt der Produktstruktur zu optimieren.

### Autor:innen

Dr. Denise Müller-Dum und Dr. Jens Kube, awk/jk – Agentur für Wissenschaftskommunikation, awkjk.de

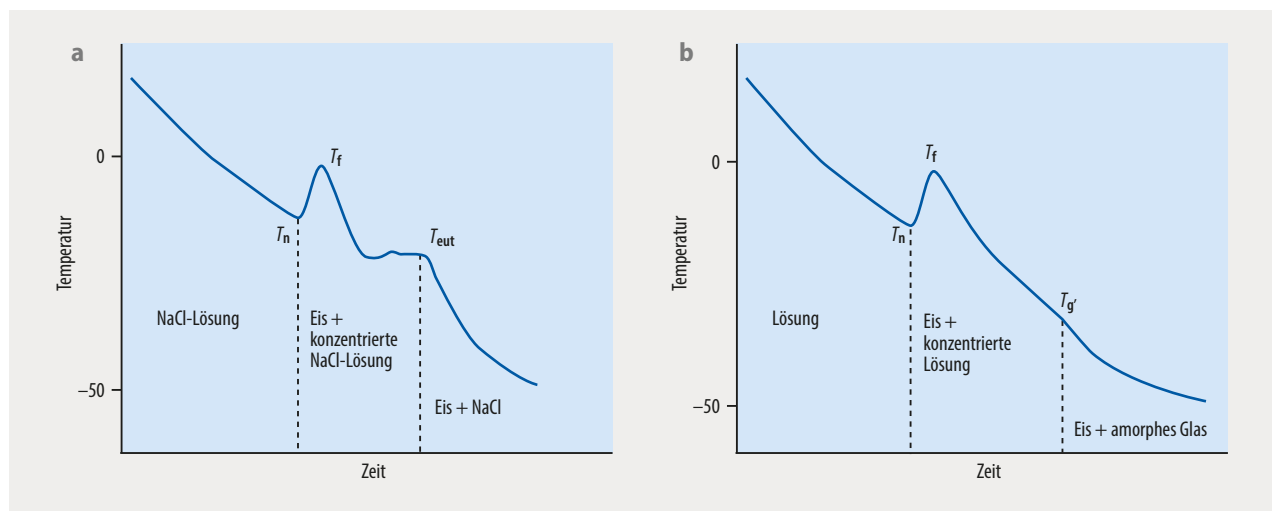


Abb. 2 Mit sinkender Temperatur kristallisiert bei einer Kochsalz-Lösung (a) und einer Saccharose-Lösung (b) immer mehr Wasser zu Eis. Während sich bei der eutektischen Temperatur  $T_{eut}$  Kochsalz-Kristalle bilden, wird aus der konzentrierten Saccharose-Lösung bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ein amorphes Glas.