

Dimitrios Argyropoulos, Rainer Alex und Joachim Müller

Bestimmung der Sorptionsisothermen von Zitronenmelisse mit der dynamischen Dampfsorption

Landwirtschaftliche Erzeugnisse und Lebensmittel können bei der Lagerung Wasserdampf in die Luft abgeben oder aus ihr aufnehmen (sorbieren). Das hat einen großen Einfluss auf die Stabilität der getrockneten Produkte. Graphisch dargestellt wird das Sorptionsverhalten in Sorptionsisothermen. Sie illustrieren den Zusammenhang (das Gleichgewicht) zwischen dem Wassergehalt eines Erzeugnisses und der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft bei einer bestimmten Temperatur. Die hier untersuchte dynamische Dampfsorptionsmethode ermöglicht es, schnell sehr genaue und verlässliche Daten über einen weiten, frei kombinierbaren Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich zu erzeugen. Aus den ermittelten Adsorptionsisothermen von Blättern der Zitronenmelisse wurden, basierend auf dem Modell von Halsey, die idealen Bedingungen für eine optimale Haltbarkeit berechnet.

Schlüsselwörter

Zitronenmelisse, *Melissa officinalis* L., Sorptionsisothermen, dynamische Wasserdampfsorption, Trocknung, Lagerung, Haltbarkeit

Keywords

Lemon balm, *Melissa officinalis* L., sorption isotherms, dynamic vapor sorption, drying, storage, shelf life

Abstract

Argyropoulos, Dimitrios; Alex, Rainer and Müller, Joachim

Determination of sorption isotherms of lemon balm using the dynamic vapour sorption

Landtechnik 66 (2011), no. 2, pp. 88-91, 5 figures, 6 references

Agricultural and food materials absorb or release moisture during storage. This has a great influence on the stability of the dried product. The sorption isotherm is defined as the equilibrium relationship between the moisture content in the material and the relative humidity of the atmospheric surroundings at a given temperature. The dynamic vapour sorption

(DVS) is a modern technique which can produce sorption data at different temperatures with high accuracy under controlled conditions in a short period of time. The adsorption isotherms of lemon balm leaves were established at temperatures commonly found in storage and the recommended values for their adequate preservation were computed by the Halsey model.

■ Zitronenmelisse (*Melissa officinalis* L.) (Abbildung 1) ist ein Staudengewächs aus der Familie der Lippenblütler und wird überwiegend zur Gewinnung der charakteristischen, nach Zitrone riechenden Blätter gewonnen. Aufgrund ihres



Abb. 1

Frische Zitronenmelisse (*M. officinalis*). Foto: Argyropoulos
Fig. 1: Fresh lemon balm herb (*M. officinalis*)

typischen Aromas und ihrer therapeutischen Wirkung findet Zitronenmelisse vielseitige Verwendung in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie. Die am weitesten verbreitete Methode zur Verarbeitung und Konservierung von Heilpflanzen ist die Luftkonvektionstrocknung.

Bei diesem Verfahren wird der Wassergehalt der Pflanzen soweit reduziert, dass eine problemlose, sichere Lagerung möglich ist [1]. Fundierte Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen dem Feuchtegehalt des pflanzlichen Substrats und der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre bilden die Grundlage zur Vorhersage physikalischer, chemischer und mikrobiologischer Veränderungen, die während des Trocknens oder im Verlauf der Lagerung auftreten können. Dieser wichtige Zusammenhang wird durch sogenannte Sorptionsisothermen abgebildet.

Viele der klassischen Methoden zur Bestimmung von Sorptionsisothermen basieren auf den Grundlagen der europäischen COST Studien [2]. Die darin aufgeführte statisch-gravimetrische Methode verwendet temperierte Exsikkatoren, welche mit gesättigten Salzlösungen gefüllt werden. Dieses Vorgehen ermöglicht eine sehr genaue Einstellung von relativen Luftfeuchtigkeiten. Allerdings kann die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts, vor allem bei hohen Luftfeuchtigkeiten, bis zu einem Monat oder mehr betragen.

In den letzten Jahren wurden automatisierte Analysensysteme entwickelt, welche die Bestimmung von Sorptionsisothermen ermöglichen, ohne an die bekannten Nachteile der statisch-gravimetrische Methode gebunden zu sein. Dazu gehört die dynamische Dampfsorption (DVS – Dynamic Vapor Sorption). Diese neue Technologie ermöglicht eine sehr schnelle Einstellung beliebiger relativer Luftfeuchten über einen großen Temperaturbereich bei gleichzeitiger kontinuierlicher Wägung des Probenmaterials.

Somit können Sorptionsisothermen in relativ kurzer Zeit bestimmt werden. Grundlegende Untersuchungen zu Sorptionsisothermen im Bereich der Agrar- und Lebensmitteltechnologie wurden bereits mit dynamischen, gravimetrischen und vollautomatisierten Systemen durchgeführt [3; 4]. Darauf aufbauend, wird in dieser Arbeit das Adsorptionsverhalten von Blättern der Zitronenmelisse bei drei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung der DVS-Methode untersucht. Die experimentell gewonnenen Isothermen werden mit entsprechenden Sorptionsmodellen verglichen und beschrieben.

Material und Methoden

Die Zitronenmelisse aus ökologischem Anbau wurde auf einem landwirtschaftlichen Betrieb in Magstadt, kurz vor der Blüte im Juni und Juli geerntet. Die untersuchten Blätter wurden von Hand vom Stängel getrennt.

Die Adsorptionsisothermen von Melisseblättern wurden exemplarisch für drei Temperaturen bestimmt, wie sie für die industrielle Trocknung und Lagerung typisch sind. Die Messungen wurden am Reutlingen Research Institute, Hochschu-

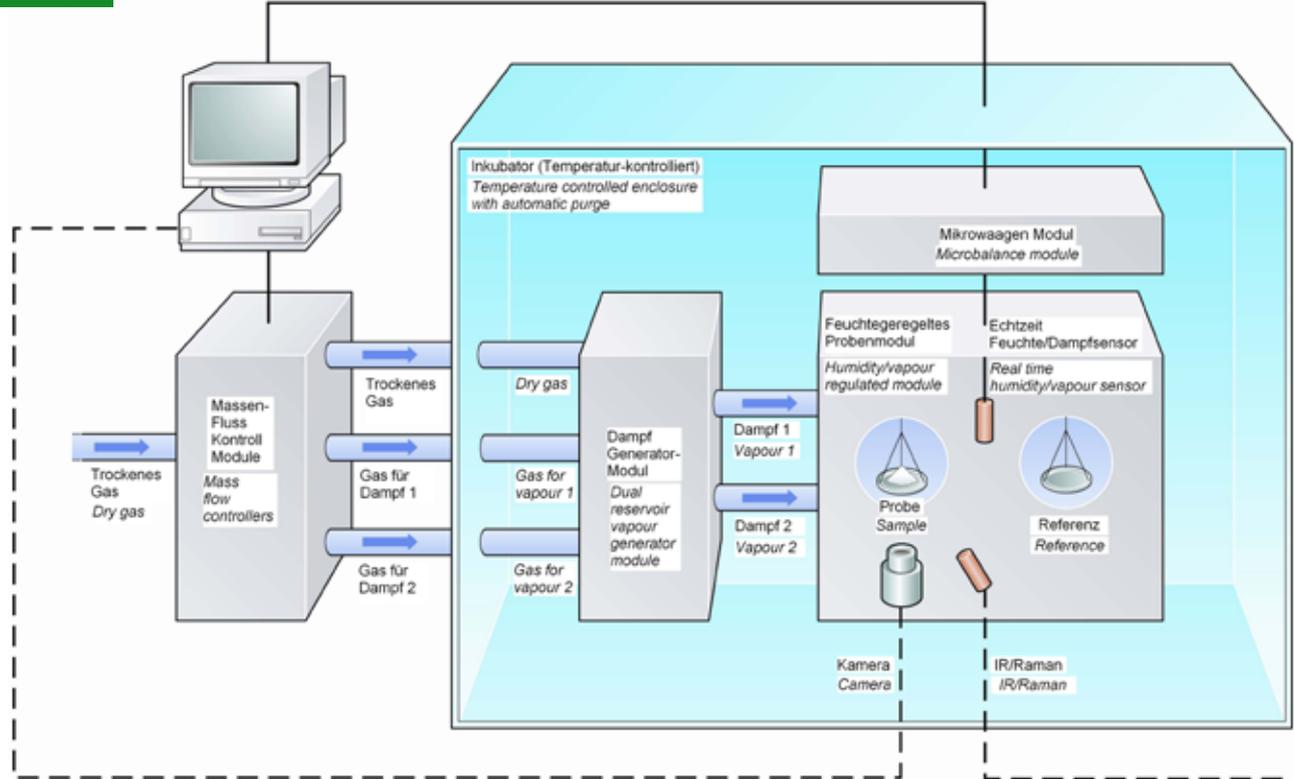
le Reutlingen, mittels eines kontinuierlich-gravimetrischen DVS Systems (DVS-1000; Surface Measurement Systems Ltd., London, U.K.), durchgeführt. Der Aufbau des DVS-1000 ist in **Abbildung 2** schematisch dargestellt.

Die kontinuierliche Gewichtsbestimmung wurde mit einer Cahn Differenzialwaage durchgeführt, die permanent die Gewichtsänderung zwischen leerer Referenz- und gefüllter Probenzelle maß. Die Beschickung der eigentlichen Messzellen erfolgte über offene, schalenförmige „Pfännchen“ aus Quarzglas, in welche die Proben eingebracht wurden. Proben- und Referenzzelle wurden gleichmäßig mit einem inerten Gasstrom beschickt, welcher die offenen Pfännchen umströmte. Über zwei elektronisch geregelte Massenflussregler wurde die gewünschte Luftfeuchtigkeit eingestellt, indem ein absolut trockener und ein extrem feuchter Gasstrom gemischt wurden. Somit konnten relative Feuchten von 0 bis ca. 95 % stufenlos generiert werden. Feuchtegenerator und Proben- und Referenzzelle befanden sich innerhalb eines exakt temperierbaren Inkubators. Über einen angeschlossenen PC wurde der DVS-1000 programmiert, geregelt und seine Daten erfasst.

Analyse

Für die Messungen wurden vorgetrocknete Blätter der Zitronenmelisse verwendet. Die Einwaage lag zwischen 10 und 15 mg. Es wurden die Adsorptionsisothermen bei 25 °C, 35 °C und 45 °C ermittelt. Um einen möglichst genauen Verlauf der Isothermen zu erhalten, wurden 15 Feuchtigkeitsstufen zwischen 0 % und 95 % rel. Feuchte eingestellt. Zu Beginn der Messung wurden die Proben bei 0 % rel. Feuchte solange getrocknet, bis sich Gewichtskonstanz einstellte. Danach wurde die relative Feuchte schrittweise erhöht und die Probe auf jeder Stufe solange dem Luftstrom ausgesetzt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Probe und umgebender Atmosphäre eingestellt hatte. Als Gleichgewichtskriterium diente die Massenänderung der Probe über die Zeit. Als Gleichgewichtszustand wurde eine Massenänderung von weniger als 0,001 g/min definiert. Um die gesamte Messdauer möglichst kurz zu halten, wurde die maximale Expositionszeit auf 360 min pro Stufe begrenzt. Bei rel. Feuchtigkeiten von > 90 % wurde die maximale Expositionszeit auf 1 000 min erhöht. Die Adsorptionsisothermen wurden aus den Gleichgewichtszuständen der einzelnen Feuchtigkeitsstufen berechnet. Der Feuchtegehalt der Probe im Gleichgewichtszustand wurde in Gramm Wassergehalt pro Gramm Trockensubstanz (g/g TS) angegeben. Zur Validierung der Methode wurden bei jeder Temperatur drei Messungen durchgeführt.

Abb. 2



Prinzip der dynamischen Messung der Wasserdampf-Sorption (Quelle: Surface Measurement Systems Ltd., London, U.K.)
 Fig. 2: Schematic diagram and principle of the dynamic water vapour sorption apparatus

Mathematisches Modell

Im Rahmen früherer Forschungen hatte sich die modifizierte Halsey-Gleichung zur mathematischen Beschreibung der Sorptionsisothermen von Heilpflanzen bewährt [5; 6] und wurde auch in dieser Arbeit als Modell verwendet.

$$M_e = \left[\frac{-\exp(a + b \cdot T)}{\ln(a_w)} \right]^{1/c} \tag{Gl. 1}$$

$$a_w = \frac{RH_e}{100} \tag{Gl. 2}$$

Dabei sind

M_e = Wassergehalt der Probe im Gleichgewichtszustand [g/g Ts]

T = Temperatur [°C]

a_w = Wasseraktivität [-]

RH_e = relative Feuchte der Luft [%]

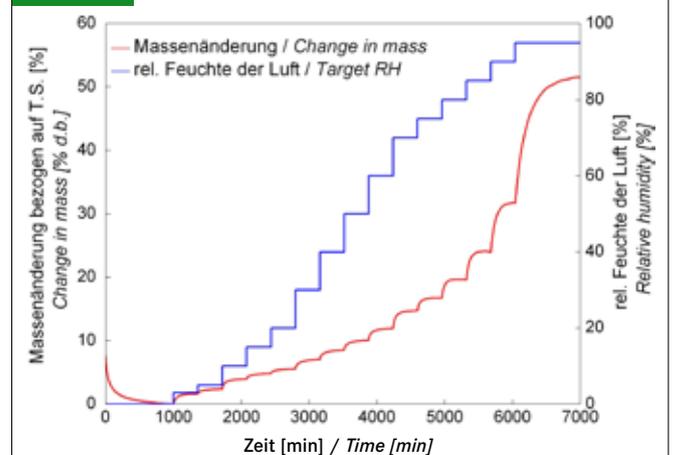
a, b, c = Konstanten

Ergebnisse

Die Messmethode sowie die erfassten Gewichtsänderungen der Melisseblätter sind am Beispiel der 25°C-Isotherme in **Abbildung 3** dargestellt. Im ersten Schritt, durchgeführt bei 0% rel. Feuchte, wurden die vorgetrockneten Blätter bis zur Ge-

wichtskonstanz getrocknet. Der Gleichgewichtszustand stellte sich nach ca. 16 h ein. In den darauf folgenden Schritten wurde die relative Luftfeuchtigkeit schrittweise erhöht, was sich in einer Gewichtszunahme der Probe bemerkbar machte. Die Expositionsdauer, die bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands notwendig war, betrug bei allen Feuchtigkeitsstufen ca. 6 h. Davon

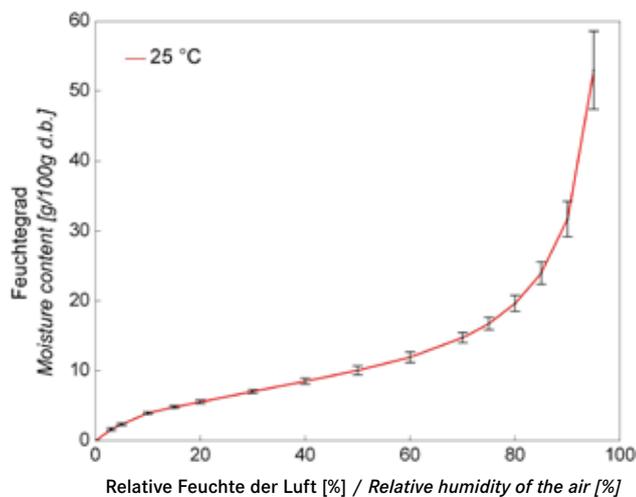
Abb. 3



Trocknungskurve und Adsorptionsprofil der Gleichgewichtsfeuchte von *M. officinalis* bei verschiedenen relativen Luftfeuchten bei 25 °C

Fig. 3: Drying curve and equilibrium moisture adsorption profile of *M. officinalis* exposed to different values of relative humidity at 25 °C

Abb. 4



Adsorptionsisotherme für *M. officinalis* bei 25 °C
 Fig. 4: Adsorption isotherm of *M. officinalis* at 25 °C

ausgenommen waren Luftfeuchtigkeiten von > 90%. Hier waren weitaus längere Messzeiten erforderlich. Der quasi konstante Verlauf der Gewichtskurve, der sich am Ende jeder Feuchtigkeitsstufe einstellte, spiegelte den Gleichgewichtszustand wider. Aus den zum Ende jeder Stufe gemessenen Daten (Gleichgewichtszustand) wurden die Adsorptionsisothermen berechnet. In **Abbildung 4** ist die aus drei Einzelmessungen gemittelte 25 °C-Isotherme der Melisseblätter dargestellt.

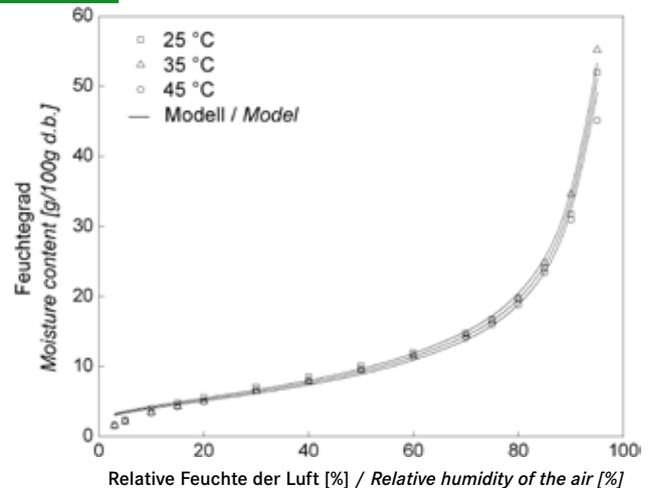
Die experimentell ermittelte Isotherme gleicht sehr stark dem charakteristischen S-förmigen Verlauf einer Typ-II-Isotherme. Bei geringen Luftfeuchtigkeiten wird nur wenig Wasser adsorbiert. Bei höheren Luftfeuchtigkeiten nimmt die Wasseraufnahme asymptotisch zu. **Abbildung 5** vergleicht die experimentell ermittelten Isothermen mit den über die modifizierte Halsey-Gleichung berechneten Isothermen.

Die gemessenen Isothermen stimmen mit den berechneten nahezu vollständig überein. Lediglich bei relativen Feuchtigkeiten < 10% sind Abweichungen zu erkennen. Weiterhin erkennt man, dass bei gleicher Wasseraktivität und mit zunehmender Temperatur die Wasseraufnahme der Probe im Gleichgewichtszustand abnimmt. Der für die Lagerung empfohlene Wassergehalt von getrockneten Melisseblättern liegt bei einer Wasseraktivität von 0,6. Dies entspricht $11,9 \pm 0,78$ g Wasser pro 100 Gramm Trockensubstanz. Anders ausgedrückt, um mikrobiologisches Wachstum sowie Schimmelbefall bei 25 °C möglichst zu vermeiden, wird eine Lagerung bei einem Feuchtegehalt von maximal 10% empfohlen.

Schlussfolgerungen

Die dynamische Dampfsorption kann als erfolgreiche Methode zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Melisseblättern eingesetzt werden. Die DVS-Technik liefert genaue und verlässliche Daten zur Ermittlung und Beschreibung der Gleichgewichtszustände über den gesamten Feuchtigkeitsbereich (0 bis 95% rel. Feuchte). Darüber hinaus kann durch die Möglichkeit, kleine Probenmassen zu analysieren, die Messzeit

Abb. 5



Adsorptionsisothermen für *M. officinalis* und berechnete Kurven nach Halsey für 25 °C, 35 °C und 45 °C

Fig. 5: Adsorption isotherms of *M. officinalis* fitted by Halsey-model

verkürzt werden. Die modifizierte Halsey-Gleichung beschreibt passend die Sorptionscharakteristik von Melisseblättern. Für eine sichere Lagerung von Melisseblättern können für jede Temperatur zwischen 25 °C und 45 °C die optimalen relativen Luftfeuchtigkeiten berechnet werden.

Literatur

- [1] Müller, J.; Heindl, A. (2006): Drying of medicinal plants. In: Medicinal and aromatic plants – agricultural, commercial, ecological, legal, pharmacological and social aspects, Eds.: Bogers, R. J.; Craker L. E.; Lange D., Berlin/Heidelberg/New York/London/Paris/Tokyo, Springer, pp. 237-252
- [2] Wolf, W.; Spiess, W. E. L.; Jung, G.; Weisser, H.; Bizot, H.; Duckworth, R. B. (1984): The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch. Results of a collaborative study. *Journal of Food Engineering* 3(1), pp. 51-73
- [3] Argyropoulos, D.; Alex, R.; Müller, J. (2010): Establishing moisture sorption isotherms of wild mushroom varieties using a dynamic vapor sorption method. XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural Engineering (CIGR) - Section VI: Postharvest Technology and Process Engineering, Quebec City (Canada), pp. 1-8
- [4] Desmorieux, H.; Decaen, N. (2005): Convective drying of *Spirulina* in thin layer. *Journal of Food Engineering* 66(4), pp. 497-503
- [5] Arabhosseini, A.; Huisman, W.; van Boxel, A.; Müller, J. (2006): Sorption isotherms of tarragon (*Artemisia dracuncululus* L.). [Sorptionsisothermen von Estragon (*Artemisia dracuncululus* L.)]. *Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen* 11(1), pp. 48-51
- [6] Soysal, Y.; Oztekin, S. (1999): Equilibrium Moisture Content Equations for some Medicinal and Aromatic Plants. *Journal of Agricultural Engineering Research* 74(3), pp. 317-324

Autoren

M. Sc. agr. Dimitrios Argyropoulos ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Agrartechnik in den Tropen und Subtropen, Universität Hohenheim, (Leitung **Prof. Dr. J. Müller**), Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart; E-Mail: dimitrios.argyropoulos@uni-hohenheim.de

Dipl.-Ing. Rainer Alex ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Reutlingen Research Institute, Reutlingen University, Reutlingen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) für die Förderung des Projektes (Förderkennzeichen: 22012509). Die finanzielle Unterstützung erfolgte über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMELV für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe und der Arzneipflanzen.