

Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation der Technischen
Universität München

In-situ Untersuchungen der Viskosität fluider, komprimierter Lebensmittel-Modellsysteme

Petra Först

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des
akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Weisser

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. A. Delgado
2. Prof. Dr.-Ing. E. Windhab, Eidgenössische Technische
Hochschule Zürich/Schweiz
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Hinrichs, Universität Hohenheim

Die Dissertation wurde am 05.09.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und
Umwelt am 18.10.2001 angenommen.

Hinweis:

Diese Arbeit wurde unter dem gleichen Titel als VDI Fortschrittsbericht in der Reihe 3, Nr. 725 (2002) unter der ISBN-Nr. 3-18-372503-7 im VDI Verlag, Düsseldorf, veröffentlicht.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von 1997 bis 2001 am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation (LFP) der TU München unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. A. Delgado. Mein Dank gilt insbesondere allen Mitarbeitern des LFP, die mich während dieser Zeit begleitet haben.

Im einzelnen gilt mein Dank

- Herrn *Prof. Dr.-Ing. A. Delgado*, der mir die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit gab und mir dabei sehr viele Freiräume gewährt hat. Er stand mir zudem mit zahlreichen Diskussionen zur Seite, insbesondere bei strömungsmechanischen und mathematischen Problemen.
- Herrn *Prof. Dr.-Ing. F. Werner*, meinen direkten Ansprechpartner, der immer Zeit für mich hatte und durch sein großes Interesse und seinen Enthusiasmus in zahlreichen Diskussionen wesentlich zum Fortschritt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Zudem danke ich ihm für seine Hilfe beim Korrekturlesen.
- den Herren *Prof. Dr.-Ing. J. Hinrichs* (Universität Hohenheim) und *Prof. Dr.-Ing. E.J. Windhab* (ETH Zürich) für ihr Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Korreferats sowie Herrn *Prof. Dr.-Ing. H. Weisser* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.
- den Herren *H. K. Bofinger* und *A. Buchner* für das Korrekturlesen.
- den Mitgliedern der Werkstatt, Herrn *W. Seidl* und *J. Rohrer* für den Aufbau der Versuchsanlage und die vielfältigen Hilfestellungen im Laufe der Versuche.
- dem Sekretariat, *Frau Gerzer* und *Frau Fraunhofer*, die mir viele lästige Verwaltungsaufgaben abgenommen haben und für die netten Gespräche.
- den an der Arbeit in der Form von Diplom- und Semesterarbeiten beteiligten Studenten.
- der DFG und der TU München für die finanzielle Unterstützung des Projektes.
- meiner Familie und meinen Freunden für ihr Interesse und für ihr Verständnis.

Freising, Nov. 2001

Petra Först

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	II
Inhaltsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	VII
Lateinische Formelzeichen.....	VII
Griechische Formelzeichen.....	VIII
Konstanten	IX
Indices	IX
Summary	X
1 Einführung	1
1.1 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln	1
1.2 Motivation, Zielsetzung und Problemstellung	3
2 Zur Bedeutung der Druckabhängigkeit der Viskosität bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln.....	5
2.1 Druckinduzierte Strukturänderung	5
2.2 Wärme-, Masse- und Impulsaustausch.....	7
3 Grundlagen und Literaturübersicht	10
3.1 Thermodynamische Grundlagen.....	10
3.1.1 Zustandsgrößen und pVT-Beziehungen für Flüssigkeiten.....	10
3.1.2 Einfluss von Druck und Temperatur auf das chemische Gleichgewicht und Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion	12
3.1.3 pVT-Beziehungen.....	16
3.1.4 Flüssig-Fest-Phasenänderungen unter Druck	19
3.1.5 Verschiebung der Löslichkeitsgrenze von binären Lösungen	20

3.2	Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität von reinen Fluiden, binären Mischungen und Lösungen	21
3.2.1	Reine Flüssigkeiten.....	21
3.2.2	Mischungen, Lösungen und Suspensionen.....	25
3.3	Experimentelle Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität	28
3.4	Messgeräte zur Bestimmung der Druck-Viskositätsfunktion	30
3.4.1	Kapillarviskosimeter.....	30
3.4.2	Rotationsviskosimeter.....	31
3.4.3	Schwingungviskosimeter.....	31
3.4.4	Fallkörperviskosimeter.....	32
3.4.5	Sonstige Messverfahren	34
4	Material und Methoden	35
4.1	Untersuchte Flüssigkeiten	35
4.2	Normaldruck-Stoffdaten der untersuchten Fluide	37
4.3	Experimentelle Methoden unter Normaldruck.....	37
4.3.1	Messung der Viskosität.....	37
4.3.2	Bestimmung der Dichte.....	39
4.4	Entwicklung experimenteller Methoden unter Hochdruck	40
4.4.1	Optische Methode zur Messung der Viskosität	40
4.4.2	Induktive Methode zur Messung der Viskosität.....	45
4.4.2.1	Aufbau des Messsystems	46
4.4.2.2	Aufbau des induktiven Zeit-Messsystems.....	48
4.4.2.3	Temperatur- und druckabhängige Kalibrierung des Viskosimeters.....	50
5	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse.....	57
5.1	Experimentelle Ergebnisse.....	57
5.1.1	Validierung der entwickelten Messsysteme.....	57
5.1.1.1	Validierung des induktiven Messsystems	57

5.1.1.2	Vergleich der Messsysteme	59
5.1.1.3	Vergleich mit Literaturdaten	60
5.1.2	Ergebnisse zur Druckabhängigkeit der Dichte der untersuchten Fluide	62
5.1.3	Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität sowie des Temperatureinflusses ..	67
5.1.3.1	Wasser	67
5.1.3.2	Wässrige Lösungen.....	70
5.1.3.3	Speiseöle und Triglyceride.....	78
5.1.4	Vergleich der Messdaten mit Modellgleichungen.....	81
5.1.4.1	Vergleich der Messdaten für Wasser mit Modellgleichungen.....	81
5.1.4.2	Vergleich der Messdaten mit den weiteren Modellgleichungen	84
5.2	Modellierungsansätze	87
5.2.1	Modellierung der Viskosität von wässrigen Zuckerlösungen	87
5.2.1.1	Modellvorstellung unter Normaldruck.....	87
5.2.1.2	Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Messwerte unter Hochdruck.....	89
5.2.1.3	Bündelung der Ergebnisse und Vorstellung einer universellen Beziehung zur Beschreibung der Viskosität in einem erweiterten Parameterbereich.....	91
5.2.1.4	Ergebnisse für Glucoselösung.....	94
5.2.2	Molekulare Interpretation der gefundenen Ergebnisse des Suspensionsmodells	96
5.2.2.1	Verhalten der verdünnten Lösung unter Normaldruck.....	96
5.2.2.2	Verhalten der konzentrierten Lösung unter Normaldruck	99
5.2.2.3	Aussagen über die temperatur- und konzentrationsabhängige Hydratisierung.....	100
5.2.2.4	Verhalten der Lösung unter Druck.....	103
5.2.3	Anwendung der Modellvorstellung auf Molkenproteinlösungen.....	104
5.2.3.1	Molekulare Interpretation des Verhaltens der Lösung unter Normaldruck	106
5.2.3.2	Molekulare Interpretation des Verhaltens der Lösung unter Hochdruck.....	108
5.3	Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln.....	110

5.3.1	Chemische und mikrobiologische Effekte.....	110
5.3.2	Homogenität von Hochdruckprozessen.....	112
5.3.3	Instabilität von Proteinen.....	114
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
Anhang A: Bestimmung der Messfehler		122
A.1.	Optische Methode.....	122
A.2	Induktive Methode.....	123
Anhang B: Elastische Aufweitung des Viskosimeterrohrs		125
Anhang C: Vorgehensweise bei der Modellierung der Viskosität von Zuckerlösungen.....		128
Anhang D: Herleitung der Gleichung für die Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Temperatur für Speiseöl		130
7	Literaturverzeichnis	131

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

<i>a</i>	Temperaturleitfähigkeit	[m ² /s]
<i>C</i>	Konzentration	[mol/l]
<i>c</i>	Volumenanteil disperse Phase	[-]
<i>C</i>	Kapazität	[As/V]
<i>c_{max}</i>	Feststoff-Volumenanteil bei maximaler Packungsdichte	[-]
<i>c_p</i>	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	[kJ/kgK]
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
<i>d</i>	Durchmesser Kugel	[m]
<i>E</i>	Elastizitätsmodul	[N/mm ²]
<i>E</i>	Energie	[J]
<i>f</i>	Fraktion	[-]
<i>G</i>	Freie Gibbsche Enthalpie	[J]
<i>H</i>	Mittlere Anzahl Wassermoleküle	[-]
<i>H</i>	Enthalpie	[J]
<i>h</i>	Hydratisierungsfaktor	[-]
<i>h₀</i>	Hydratisierungsfaktor bei unendlicher Verdünnung	[-]
<i>J_s</i>	Massenstrom	[mol/m ² s]
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante	[-]
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante	[1/s]
<i>K</i>	Kalibrierfaktor	[m ² /s ²]
<i>k₁</i>	Formfaktor eines Einzelpartikels	[-]
<i>k₂</i>	Formfaktor eines Kollisionsdoublets	[-]
<i>l</i>	Charakteristische Länge	[m]
<i>L</i>	Induktivität	[Vs/A]
<i>L_p</i>	Hydraulische Leitfähigkeit	[m ² s/kg]
<i>m</i>	Masse	[kg]
<i>M</i>	Molekulargewicht	[g/mol]
<i>N</i>	Anzahl	[-]
<i>p</i>	Druck	[MPa]
<i>P</i>	Stoßhäufigkeit	[1/s]
<i>Pr</i>	Prandtl-Zahl	[-]
<i>Q</i>	Hydrodynamische Wechselwirkungskonstante	[-]
<i>R</i>	Radius	[m]

r	Abstand	[m]
r_2	Zeitkonstante	[-]
S	Entropie	[J/K]
s	Feststoff-Volumenanteil ohne Hydratisierung	[-]
s	Länge der Messstrecke	[m]
t	Zeit	[s]
T	Absolute Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
T_0	Bezugstemperatur	[K]
u	Radienverhältnis Außen- zu Innenradius r_a/r_i	[-]
u	Schallgeschwindigkeit	[m/s]
u_1	Radienverhältnis Grenz- zu Innenradius c/r_i	[-]
u_r	Örtliches Radienverhältnis r_a/r	[-]
U_v	Molare Verdampfungsenthalpie	[J/mol]
V	Volumen	[m ³]
\bar{V}	Partielles molares Volumen	[ml/mol]
v	Kugelgeschwindigkeit	[m/s]
w	Feststoff-Massenanteil	[-]
x	Konzentration	[kg/m ³]
Z	Wahrscheinlichkeitsfaktor	[-]

Griechische Formelzeichen

α	Neigungswinkel	[°]
α	Isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient	[1/K]
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
$\dot{\gamma}$	Scherrate	[1/s]
η	Dynamische Viskosität	[Pas]
[η]	Viskositätszahl oder Staudinger-Index	[-]
κ	Kompressibilität	[1/Pa]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/mK]
Λ	Elektrische Leitfähigkeit	[1/ Ω]
μ	Poisson-Zahl bzw. Querkontraktionszahl	[-]
ν	Kinematische Viskosität	[m/s ²]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Spannung	[N/m ²]
σ_f	Streckgrenze	[N/m ²]
ω_b	Eigenfrequenz Schwingkreis	[1/s]

Konstanten

$k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
$R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	Plancksche Konstante
$N = 6,0220 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$	Avogadrosche Konstante
$g = 9,807 \text{ m/s}^2$	Norm-Fallbeschleunigung

Indices

#	Kinetische Größen, aktiviert
ϑ	Standardbedingungen, 25 °C, 10^5 Pa
∞	Unendlich
*	Dimensionslose Größe
0	Atmosphärendruck
a	Aktivierung
auto	Autofrettage
ax	Axiale Komponente
el	elastisch
f	Fluid
fd	fluiddynamisch
g	Gas
ges	Gesamt-
h	Hydrathülle
i	Innendruck
korr	Korrektur-
LM	Lösungsmittel
m	molar
n	unverzweigt
p	Druck
pl	plastisch
r	Radiale Komponente
r	relativ
s	Feststoff
schm	Schmelz-
sp	spezifisch
t	Tangentiale Komponente
th	thermisch
th	thermisch
v	verzweigt

Summary

High pressure treatment of foods is a novel technology with various advantages compared to traditional food processing methods. The most striking feature is that pressure acts homogeneous and instantaneous. The pressures are in the range of 100 MPa to 1000 MPa and the typical dwell times lie in the range of 10 min to 60 min. The pressure is applied either by direct compression of the food or indirectly by means of a pressure transmitting medium; e.g. water or glycerine.

Potential applications of the high pressure treatment in science and engineering are discussed in miscellaneous respects. Examples therefore are the “cold” pasteurisation and sterilisation and the pressure-assisted thawing and freezing of water-based foods. Furthermore, potential applications of pressure-induced shifts in chemical equilibrium and metabolism pathways and their biotechnological applications are studied at present. More recently, the possibilities of “structural engineering” with high pressure as a tool to achieve defined structures are explored.

For a better understanding of the processes occurring under pressure and the effects of pressure on cellular and molecular structures there is a need for physicochemical properties of food ingredients under pressure. So far there is a lack of knowledge because suitable *in-situ* measurement techniques are missing.

An important physicochemical property is the viscosity because it provides basic and supplementary information on pressure induced structural changes, on fluiddynamic and diffusion processes. However there is a lack of data concerning the pressure dependence of the viscosity of fluid food ingredients and aqueous solutions.

Therefore the aim of the present work is to provide new measurement data on the pressure dependence of the viscosity of fluid food ingredients and to explore the relevance of the viscosity for the high pressure treatment of foods. Additional to the measurement data, a model to describe the viscosity of aqueous solutions is presented and its validity is shown in a broad parameter range.

The experimental investigations are based on two viscometric measurement techniques which have been developed in the present work. Both measurement techniques refer to gravity driven viscometers with a maximum pressure of 700 MPa. The first method is based on the investigation of the sedimentation behaviour of glass microspheres ($d = 50.8 \mu\text{m}$) with a light

microscope. Here, an absolute determination of the viscosity is made. The second method refers to a rolling ball viscometer that was adapted for the use at high pressures and has a variable inclination angle. As it is a relative method, a calibration procedure, which is described in the work, is needed. The timing is based on a non-invasive, inductive circuit. The comparison of both methods shows a good agreement and the applicability of the systems for in-situ viscosity measurements on fluid food ingredients.

The experimental investigations were carried out in a broad parameter range of temperature, concentration and pressure. The fluids, which were looked at, were typical food ingredients. Both aqueous systems, which are polar, and non-polar systems like edible oil and triglycerids are analysed. For the aqueous systems, solutions of sucrose, glucose and whey proteins are considered next to pure water.

It was found out that pressure dependence of the viscosity is strongly different for the food ingredients studied. Except for water and diluted aqueous solutions at low and moderate temperatures the viscosity is increasing with pressure and can be described with an exponential function. The viscosity of water shows a very weak pressure dependence and for low temperature its viscosity at first decreases with pressure. The fluid with the strongest pressure dependence is edible oil. Its viscosity increases for a pressure raise from 0.1 to 200 MPa more than tenfold. For pressurized aqueous solutions the viscosity is strongly influenced by concentration. The pressure dependent viscosity changes are reversible for the most fluids studied. For whey protein solutions, however, irreversible viscosity changes and hysteresis effects have been found, that are depending on the concentration.

Next to the experimental data a predictive model has been developed for the viscosity of sugar solutions in a broad parameter range of pressure, temperature and concentration. The model is based on a suspension model that has been derived from Vand [68] and is valid for ambient pressure. In addition to the ability to predict unknown viscosities very accurately, the model can be used to give insights into the hydration behaviour of the pressurized solutions and to estimate the solubility. It is shown that a pressure increase is equivalent to an increase in concentration and the concentration dependent ambient pressure data for the relative viscosity coincide with the pressure dependent data for a fixed sugar mass fraction suggesting no pressure-induced structural changes.

The application of the model to whey protein solutions shows a different picture. For pressures smaller than 100 MPa the model that is valid for sugar solutions can also be used to predict the viscosity. For pressures higher than 100 MPa the high pressure values of the relative viscosity

deviate from the curve derived for ambient pressure suggesting pressure-induced conformational changes. Therefore the model can be used to detect these changes.

These results lay the foundations for an improved analysis of processes under high pressure. The viscosity is a main factor for the uniformity of high pressure processes and has to be taken into account for scale-up considerations. In this context it is shown that the pressure dependence of the Prandtl-number is mainly determined by the viscosity. Furthermore the relevance of the viscosity in diffusion processes, reaction kinetics and for the estimation of phase boundaries is shown.

1 Einführung

1.1 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln ist eine innovative Technologie, die im Vergleich zu herkömmlichen thermischen Verfahren vielerlei Vorteile bietet. Dabei werden Lebensmittel einem hohen Druck mit einer Größenordnung zwischen 100 MPa und 1000 MPa ausgesetzt. Bei der Druckerzeugung lassen sich dynamische Effekte nutzen, wie etwa die in rotierenden Apparaten entstehende Zentrifugalkraft. In der vorliegenden Arbeit interessiert hingegen ganz überwiegend die hydrostatische Druckbehandlung. Die Behandlungszeit liegt meist in der Größenordnung von 10 bis 60 Minuten. Der Druck kann dabei entweder durch direkte Kompression des Lebensmittels oder indirekt durch Kompression eines druckübertragenden Mediums (z.B. Wasser) erzeugt werden. Die direkte Kompression kann bei flüssigen Lebensmitteln angewendet werden, die indirekte Kompression bei flüssigen, halbfesten und festen Lebensmitteln.

Das Potential der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln wird gegenwärtig in vielerlei Hinsicht diskutiert. Die potentiellen Anwendungsgebiete und die Forschung beziehen sich in der Hauptsache auf die folgenden Bereiche:

- (i) Pasteurisation und Sterilisation bei niedrigen oder moderaten Temperaturen und dadurch Erhöhung der Qualität der Produkte
- (ii) Beeinflussung der Struktur und Funktionalität von Lebensmitteln und Lebensmittelinhaltsstoffen und Schaffung neuer Produkte
- (iii) Beeinflussung des Phasenübergangs von Lebensmittelinhaltsstoffen und dessen technologische Nutzung
- (iv) Veränderung von Reaktionsgleichgewichten und –wegen unter Druck
- (v) Beeinflussung des mikrobiellen Stoffwechsels und dessen gezielte biotechnologische Nutzung
- (vi) Ersatz von herkömmlichen Verfahren mit dem Ziel der Umwelt- und Ressourcenschonung

Zu (i): Hoher hydrostatischer Druck besitzt eine inaktivierende Wirkung auf Mikroorganismen und Enzyme bei gleichzeitiger Beibehaltung vieler Qualitätsmerkmale wie Vitamingehalt, Farbe, Aroma oder Gehalt an essentiellen Aminosäuren. Durch Hochdruckbehandlung kann also z.B. Fehlgeschmack, der bei thermischer Behandlung auftreten kann, bei gleichzeitiger Haltbarmachung des Produkts verhindert werden. Die Druckempfindlichkeit ist u.a. abhängig von der Art der Mikroorganismen (z.B. Pilze, vegetative Bakterien, Sporen) und von den physikochemischen Eigenschaften des Mediums, in dem sich die Mikroorganismen befinden. Genaue Aussagen über die Druckstabilität von Mikroorganismen in Lebensmitteln können also nur durch Untersuchungen im Lebensmittel selbst und nicht in Nährlösungen gemacht werden. Eine Sterilisation von neutralen, sporenhaltigen Lebensmitteln ($\text{pH} > 4,5$) ist bisher nicht möglich, da sich Sporen als sehr druckresistent erweisen.

Da hydrostatischer Druck instantan und homogen wirkt, lässt sich durch Hochdruckanwendung eine gleichmäßigere Behandlung des Lebensmittels als durch herkömmliche, thermische Verfahren, realisieren, bei welchen es besonders bei Produkten mit hoher Viskosität und bei stückigen Produkten durch hohe Temperaturgradienten zu thermischen Schädigungen des Produkts kommt.

Zu (ii): Die Anwendung hoher hydrostatischer Drücke beeinflusst im betrachteten Druckbereich vorwiegend nicht-kovalente Bindungen. Kleine Moleküle mit niedrigem Molekulargewicht wie Aminosäuren, Vitamine, Farbstoffe, werden dem gemäß durch die Druckbehandlung nicht verändert. Makromoleküle, deren Struktur in Zusammenhang mit ihrer Funktion steht, werden indessen durch Druck beeinflusst. So kann durch eine Druckbehandlung die Textur von Lebensmitteln, z.B. Fisch, Fleisch, Joghurt, Milch- oder Eiprodukten gezielt beeinflusst bzw. eine neuartige Textur erzeugt werden. Zudem kann durch Hochdruckbehandlung das allergene Potential von Lebensmitteln reduziert werden (u.a. bei Milchprodukten, Reis). Somit wird eine Schaffung neuer Produkte mit einer gezielten Beeinflussung funktioneller Eigenschaften möglich.

Zu (iii) Der Druck beeinflusst das Phasenverhalten von Lebensmitteln. Für die meisten Lebensmittelinhaltsstoffe nimmt der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck zu; z.B. für Speisefette und -öle, für Wasser nimmt bei niedrigen Drücken der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck zunächst ab. Diese Phänomene können gezielt technologisch genutzt werden. So kann die Kristallstruktur beim Temperieren von Schokolade beeinflusst werden und die Prozesszeiten herabgesetzt werden. Zudem ergeben sich durch Hochdruck neue Möglichkeiten beim Gefrieren und Auftauen von Lebensmitteln, die mit einer Erhaltung der Qualität verbunden sind. Hier sind vor allem Hochdruckgefrieren, Lagern bei tiefen Temperaturen ohne Eiskristallbildung und druckunterstütztes Auftauen zu nennen.

Zu (iv) Durch die Anwendung von Hochdruck kommt es häufig zu einer Verschiebung von Reaktionsgleichgewichten sowie Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit. Beispiele hierfür sind die saure Hydrolyse von Biopolymeren oder die Maillard-Reaktion.

Zu (v) Zudem wird untersucht, ob sich Stoffwechselwege von Mikroorganismen unter Druck ändern oder ob neue Stoffe gebildet werden und somit eine gezielte biotechnologische Nutzung möglich wird.

Zu (vi) Die Behandlung von Lebensmitteln durch Hochdruck wird im wesentlichen durch den Energiebedarf für den Druckaufbau und die damit einhergehende Kompression des Produkts bestimmt. Wasser als häufige Lebensmittelmatrix zeichnet sich dabei durch eine geringe Kompressibilität aus, so dass die notwendige Volumenänderungsarbeit geringe Werte annimmt. Eine thermische Behandlung benötigt hingegen, bedingt durch die hohe spezifische Wärmekapazität von Wasser, einen hohen Energieeintrag. Der Energiebetrag, der für die Kompression von 1 kg Wasser auf 800 MPa aufgewendet werden muss, entspricht bei der thermischen Behandlung lediglich einer Temperaturerhöhung von ca. 13 K. Somit ist gegenüber der Hochdruckbehandlung der bei thermischen Behandlung notwendige Energiebetrag um etwa eine Größenordnung erhöht.

Die ersten durch Hochdruckbehandlung hergestellten Produkte sind seit 1990 auf dem japanischen Markt zu finden; z.B. Fruchtsäfte, Konfitüren, Reis, Fischprodukte. Später folgten Lebensmittel in USA (z.B. Avocadomus); Frankreich (Zitrussaft) und Spanien (gekochter Schinken). In Europa ist jedoch noch nicht abschließend geklärt, ob durch Hochdruck hergestellte Produkte als neuartige Produkte gelten und unter die *Novel-Food-Verordnung* fallen.

1.2 Motivation, Zielsetzung und Problemstellung

Für die thermische Behandlung von Lebensmitteln existieren Erfahrungen, die sich geschichtlich Jahrtausende zurückverfolgen lassen. Die moderne Lebensmittelherstellung stützt sich auf eine Vielzahl an Forschungsarbeiten, die es erlauben, den thermischen Behandlungsschritt im Prozess immer weiter zu optimieren. Wie oben erläutert, führt die thermische Behandlung häufig zu einer Beeinträchtigung der Produktqualität. Als Alternative zur thermischen Behandlung, aber auch zu anderen herkömmlichen Prozessen, bieten sich in Einzelfällen Hochdruckverfahren an, die aber bisher nur unzureichend charakterisiert sind. Der langjährigen Erfahrung bei der thermischen Behandlung stehen nur wenige Jahrzehnte Erfahrung bei der Hochdruckbehandlung gegenüber. Die bisher entwickelten Prozesse beziehen sich auf die gezielte Nutzung von Phänomenen [1], wobei die grundlegenden Mechanismen bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln noch

weitgehend unbekannt sind. Viele Forschungsarbeiten beziehen sich auf Modellsysteme und vernachlässigen die Beeinflussung durch die Matrix [2]. Zudem reduzieren sich die meisten Forschungsarbeiten auf die irreversiblen Auswirkungen der Hochdruckbehandlung auf physikochemische Eigenschaften des Lebensmittels, die nach einer gezielten Druckbehandlung mit Standard-Messverfahren bestimmt werden können [3, 4].

Die Erarbeitung gesicherter Erkenntnisse zum verbesserten Verständnis der Kinetiken und Mechanismen erfordert jedoch die Untersuchung des Lebensmittels im Prozess; d.h. während der Hochdruckbehandlung. Dazu sind *in-situ* Messverfahren notwendig, die bisher nur sehr vereinzelt existieren [2, 5] und kommerziell nicht erhältlich sind. An flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen wurden außer Wasser [6, 7] bisher nur sehr vereinzelt Messungen der Viskosität durchgeführt [8, 9]. Meist beziehen sich diese Messdaten nur auf eingeschränkte Druckbereiche oder wurden nur für einzelne Temperaturen ermittelt [8, 10]. Es existieren z.B. bisher keine Hochdruck-Messdaten für Zucker- oder Proteinlösungen.

Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, einen Teil dieser hier dargestellten Lücken zu schließen. Es werden in der vorliegenden Arbeit keine komplexen Lebensmittel, sondern Lebensmittelinhaltsstoffe, v.a. wässrige Lösungen untersucht, welche die Basis für das Verständnis realer Lebensmittel bilden. Deshalb sollen zunächst Messsysteme entwickelt werden, die es erlauben, die Viskosität von flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen *in-situ* in einem möglichst weiten Parameterbereich zu bestimmen. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit neue Messdaten zur Druckabhängigkeit der Viskosität von flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen bereitgestellt, die eine Grundlage für das Verständnis der unter Druck ablaufenden Prozesse darstellen. Dabei werden sowohl wässrige (polare) als auch unpolare Systeme betrachtet.

Da es neben dem Mangel an Messdaten auch an Theorien zur Vorhersage der Druckabhängigkeit der Viskosität, insbesondere von Mischungen und Lösungen (vgl. Bondi [11]), fehlt, werden in der hier vorliegenden Arbeit auch Modelle vorgestellt, die es erlauben, anhand von bekannten Viskositätsdaten unter Normaldruck die unbekanntes Viskositäten unter Hochdruck vorherzusagen. Zudem erlauben die Modelle ein tieferes Verständnis des Viskositätsverhaltens unter Hochdruck. So ist es z.B. möglich, Aussagen über die druckabhängige Hydratisierung von Zuckern, gelöst in Wasser, zu machen bzw. druckinduzierte Konformationsänderungen an Proteinen zu detektieren.

Abschließend werden die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ergebnisse im Hinblick auf Hochdruckprozesse sowie auf das Verhalten von Lebensmitteln unter Druck interpretiert.

2 Zur Bedeutung der Druckabhängigkeit der Viskosität bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Im nachfolgenden Kapitel wird auf die Bedeutung der Viskosität im Hinblick auf druckinduzierte Strukturänderungen eingegangen, die sich in der Viskosität widerspiegeln. Dazu werden die druckinduzierten Änderungen der verschiedenen Lebensmittelinhaltsstoffe Wasser, Proteine, Zucker bzw. Polysaccharide sowie Lipide betrachtet, die bereits aus der Literatur bekannt sind.

Die Bedeutung der Viskosität bei thermofluidodynamischen Prozessen sowie die Zusammenhänge zwischen der Viskosität und anderen Transportgrößen werden zudem näher erläutert.

2.1 Druckinduzierte Strukturänderung

Die Haupt-Lebensmittelinhaltsstoffe sind Wasser, Proteine, Zucker bzw. Polysaccharide und Lipide. Eine Druckerhöhung wirkt sich auf die Struktur und damit auf das rheologische Verhalten der verschiedenen Lebensmittelinhaltsstoffe unterschiedlich aus. Der Effekt kann, abhängig vom Inhaltsstoff und der angewandten Druck-Temperatur-Kombination reversibel oder irreversibel sein. Irreversible Änderungen des rheologischen Verhaltens, z.B. druckinduzierte Gelbildung, können nach der Hochdruckbehandlung unter Normalbedingungen in einem kommerziellen Rotationsrheometer untersucht werden und wurden bereits von mehreren Forschergruppen untersucht; z.B. [12, 13].

In der vorliegenden Arbeit gilt das Haupt-Augenmerk den reversiblen Änderungen, die nur durch eine in-situ-Messung detektiert werden können.

Zunächst soll Wasser betrachtet werden, da flüssiges Wasser der Hauptbestandteil vieler Lebensmittel ist. Die Kenntnis des Viskositäts-Druckverhaltens in einem weiten Parameterbereich ist auch für die Untersuchung von komplexer aufgebauten Lebensmitteln von Bedeutung. Wasser besitzt eine komplexe Struktur, die in engem Zusammenhang mit seiner Viskosität steht [14]. Eine Druckerhöhung führt im betrachteten Druckbereich zu einer reversiblen Änderung der Struktur von flüssigem Wasser. Auf diesen Zusammenhang wird näher eingegangen in 5.1.3.1. In wässrigen Lösungen von Biomolekülen beeinflusst die Struktur des Wassers auch die Thermodynamik der Hydratation und somit deren Druckabhängigkeit [15]. Dies wird dadurch veranschaulicht, dass die Oberfläche von aufgefalteten Proteinen, die dem

Wasser zugänglich sind, in der Größenordnung zwischen 10000 und 60000 Å² liegt. Das entspricht ungefähr einer Anzahl von ungefähr 3000 bis 18000 Wassermolekülen in der Hydrathülle. Eine kleine Änderung der Wasserstruktur und damit der Viskosität unter Druck hat somit einen großen Einfluss auf die Hydratisierung des gelösten Moleküls sowie auf dessen Phasenverhalten.

Lipide

Bei den Lipiden werden in dieser Arbeit v.a. Triglyceride betrachtet. Eine Druckerhöhung begünstigt den kristallinen Zustand in Form der stabilen β-Kristalle, die die höchste Dichte besitzen. Eine Druckerhöhung bewirkt eine Abnahme der Fluidität. Der Schmelzpunkt der Triglyceride verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen, d.h. die Lipide durchlaufen bei Druckerhöhung eine Phasenumwandlung. Die Erhöhung des Schmelzpunktes verläuft linear mit dem Druck und liegt bei etwa 20 °C/100 MPa [16]. Da die Phasenumwandlung reversibel ist, kann die Viskositätsänderung, die sich bei Annäherung an die Phasengrenze ergibt, nur anhand von *in-situ*-Messmethoden detektiert werden.

Proteine

Der Druck beeinflusst die Struktur von Proteinen stark. Bridgman [17] stellte bereits 1914 fest, dass Hühnereiweiß durch Druckbehandlung (30 min, 7 kbar) irreversibel denaturiert und dass die resultierende Struktur von derjenigen von gekochtem Hühnereiweiß abweicht.

Die Proteinstruktur setzt sich aus vier Organisationsebenen zusammen. Die unterste Ebene ist die Primärstruktur, die die Aminosäuresequenz vorgibt. Kovalente Bindungen verknüpfen die Aminosäuren zu einer Polypeptidkette. Durch eine Druckerhöhung in dem hier betrachteten Druckbereich bis ca. 10000 bar werden kovalente Bindungen und damit die Primärstruktur von Proteinen nicht beeinflusst, siehe z.B. Heremans [16]. Die zweite Ebene ist die Sekundärstruktur, die die räumliche Anordnung der Polypeptidkette ohne Berücksichtigung der Seitenketten vorgibt. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Polypeptidkette und zwischen zwei Polypeptidketten stabilisieren diese. Die Stabilität von Wasserstoffbrückenbindungen nimmt mit dem Druck zu (vgl. auch Abschnitt 3.1.2). Deshalb ist eine druckinduzierte Stabilisierung dieser Organisationsebene zu erwarten. Die dritte Ebene bildet die Tertiärstruktur, die die spezifische Packung des Moleküls in einen mehr oder weniger globulären Zustand angibt. In dieser Ebene herrschen nicht-kovalente Bindungen vor, die eine Beeinflussung durch Hochdruck erfahren. Nicht-kovalente Bindungen sind Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen und hydrophobe Wechselwirkungen. Die letzte Ebene bezieht sich auf die Quartärstruktur, die die Anordnung verschiedener

Untereinheiten zueinander beschreibt. Diese Struktur beruht ebenfalls auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen, vorwiegend hydrophobe Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten erweisen sich als sehr druckempfindlich und werden durch Druck destabilisiert [18].

Durch eine Druckbehandlung können Proteine abhängig von der Art des Proteins, von den Eigenschaften des Lösungsmittels (vgl. auch Eigenschaften von Wasser), vom pH-Wert und der Temperatur und der Höhe des Druckes reversible oder irreversible Strukturänderungen erfahren: Bis zu einem Druck von 150 MPa ergeben sich im allgemeinen keine größeren Änderungen, bis ca. 300 MPa erweisen sich die Änderungen als reversibel und oberhalb davon können die Änderungen irreversibel sein [19]. Die Strukturänderung verläuft vom nativen über den aufgefalteten zum denaturierten Zustand. Insbesondere bei Druckdenaturierung kann auch eine partielle Denaturierung vorliegen. Die Auffaltung beeinflusst auch die Hydratisierung des Moleküls [15]. Eine Denaturierung, die sich auf molekularer Ebene abspielt, kann als makroskopische Konsequenz eine Gelbildung mit sich bringen. Die rheologischen Eigenschaften druckinduzierter Gele unterscheiden sich von denjenigen thermisch hergestellter Gele. Sie besitzen häufig eine höhere Elastizität, aber eine geringere Festigkeit als hitzeinduzierte Gele [20].

Zucker und Polysaccharide

Eine druckinduzierte Gelbildung lässt sich auch bei manchen Polysacchariden beobachten; z.B. bei Maltodextrinen, siehe Schuricht et al. [3]. Bei den meisten Polysacchariden verhindert eine Druckerhöhung jedoch die Gelbildung. Über den Einfluss von hohem Druck auf Zucker ist in der Literatur wenig bekannt. Es ist auffällig, dass Sporen, die einen hohen Kohlehydratanteil besitzen, durch Druckbehandlung sehr wenig beeinflusst werden [16].

2.2 Wärme-, Masse- und Impulsaustausch

Die Viskosität und die Dichte beeinflussen neben anderen Stoffgrößen den Wärme-, Massen- und Impulsaustausch im hochdruckbehandelten Medium sowie im druckübertragenden Medium bei indirekter Druckbehandlung. Wird in der Kompressionsphase kaltes Medium in den HD-Autoklaven transportiert, so entsteht eine inhomogene Temperaturverteilung im Autoklaven. Zudem erhöht sich die Temperatur im Autoklaven aufgrund der Kompression der Flüssigkeit und der dadurch eingebrachten Energie. Durch diese Effekte entsteht eine erzwungene Konvektionsbewegung aufgrund des Massenflusses. Zudem kann eine freie Konvektionsbewegung aufgrund der Temperatur- und daraus resultierenden Dichteunterschiede im Medium entstehen. Nach der Kompressionsphase verstreicht eine bestimmte Zeit, bis die

Bewegung aufgrund der Konvektion abklingt. Diese fluiddynamische Abklingzeit charakterisiert die Eigenzeit des Mediums [21]. Sie beschreibt ein Maß für die Zeitspanne, welche das Medium benötigt, um die durch die Bewegung erzeugte Störung zu dämpfen. Sie ist indirekt proportional zur kinematischen Viskosität des Fluids:

$$t_d \sim \frac{l^2}{\nu} \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad . \quad (2-1)$$

l ist eine charakteristische Länge des Systems, z.B. der Durchmesser des Autoklaven. Neben der fluiddynamischen Abklingzeit existiert die thermische Abklingzeit, welche die Zeit des Temperatenausgleichs beschreibt [22].

$$t_{th} \sim \frac{l^2}{a} \quad . \quad (2-2)$$

Die Größe a bezeichnet die Temperaturleitfähigkeit und l eine charakteristische Länge des Systems.

Die Viskosität charakterisiert als Transportgröße den Impulstransport. Sie steht für Gase und einfach aufgebaute Flüssigkeiten in Zusammenhang mit anderen Transportgrößen, die den Transport von Energie (Wärmeleitfähigkeit), Masse (Diffusionskoeffizient) und elektrischen Ladungen (elektrische Leitfähigkeit) charakterisieren, siehe Hamann [23]. Im folgenden wird eine kurze Literaturzusammenstellung über die Beziehung zwischen der Druckabhängigkeit der Viskosität und anderen Transportgrößen gegeben.

Wärmeleitfähigkeit

Für ein- und zweiatomige Flüssigkeiten nimmt die Viskosität η mit dem Druck im gleichen Maße zu wie die Wärmeleitfähigkeit λ und es gilt näherungsweise folgende Beziehung:

$$\frac{\lambda_p}{\lambda_0} = \frac{\eta_p}{\eta_0} \quad , \quad (2-3)$$

wobei sich der Index 0 auf die Größen bei Normaldruck und der Index p auf einen erhöhten Druck bezieht. Die Gültigkeit der Beziehung wurde experimentell an flüssigem CO₂ bis zu einem Druck von 9 MPa nachgewiesen [24]. Für komplizierter aufgebaute Moleküle stimmt diese Beziehung nicht mehr. Die Druckabhängigkeiten weichen umso stärker voneinander ab, je komplexer die molekulare Struktur ist. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Viskosität im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeit sehr stark von der molekularen Struktur beeinflusst wird [23, 70]. Ein Vergleich zwischen Methanol und iso-Amylalkohol zeigt, dass sich die Wärmeleitfähigkeit für beide Alkohole bei einer Druckerhöhung auf 1177 MPa um den Faktor

zwei erhöht, wobei die Viskosität sich im gleichen Druckbereich für Methanol um den Faktor 10, für iso-Amylalkohol jedoch um den Faktor 895 erhöht [25].

Diffusionskoeffizient

Die Stokes-Einstein-Beziehung [26] stellt einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten her:

$$D = \frac{kT}{3\pi\sigma\eta} \quad (2-4)$$

Hierin ist σ der Molekülradius und k die Boltzmann-Konstante. Wenn die Moleküle als inkompressibel betrachtet werden, dann nimmt die Viskosität unter Druck in dem Maße zu, wie der Diffusionskoeffizient abnimmt, und es gilt folgende Beziehung:

$$\frac{D_p}{D_0} = \frac{\eta_0}{\eta_p} \quad (2-5)$$

Benedek und Purcell [27] haben diese Beziehung für Wasser bis zu einem Druck von ungefähr 1000 MPa überprüft und ihre Gültigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit nachgewiesen. Die Viskositätsdaten stammten von Bridgman [17].

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit Λ ist ein Maß für die Ionenmobilität und sollte daher umgekehrt proportional zur Viskosität des Lösungsmittels sein:

$$\frac{\Lambda_p}{\Lambda_0} = \frac{\eta_0}{\eta_p} \quad (2-6)$$

In [23] wurde dies für NaBr in CH₃OH und KCl in Wasser überprüft und eine Übereinstimmung im Bereich der Messgenauigkeit festgestellt. Die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Viskosität ermöglicht also in vielen Fällen eine Abschätzung der Abhängigkeit anderer Transportgrößen vom Druck.

3 Grundlagen und Literaturübersicht

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Nachfolgend wird eine kurze Einführung in die thermodynamischen Beziehungen gegeben, die notwendig sind, um die Einflüsse der Zustandsgrößen Druck und Temperatur auf das System zu verstehen. Ausführlichere Darstellungen sowie Übersichtsarbeiten zu den thermodynamischen Grundlagen findet man z.B. in Atkins [28] bzw. Hamann [23]. Durch thermodynamische Überlegungen kann z.B. die Verschiebung des Gleichgewichts einer Reaktion vorhergesagt werden. Dies ist hier von Bedeutung in Zusammenhang mit dem rheologischen Verhalten unter Druck. Zudem ermöglichen thermodynamische Betrachtungen die Bestimmung der Verschiebung von Phasen- und Löslichkeitsgrenzen unter Druck, die für die *in-situ*-Messung der Viskosität von Bedeutung sind. Für die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln sowie für die Kenntnis der experimentellen Randbedingungen bei der Messung der Viskosität ist weiterhin die Temperaturerhöhung im Lebensmittel, die durch die Kompression hervorgerufen wird, von Bedeutung.

3.1.1 Zustandsgrößen und pVT-Beziehungen für Flüssigkeiten

Die Enthalpie H stellt eine thermodynamische Zustandsgröße dar und beschreibt den Energieinhalt eines Systems. Sie wird oft verwendet, wenn Reaktionen bei konstantem Druck untersucht werden. Sie ist definiert als:

$$H = U + pV \quad . \quad (3-1)$$

Hierin ist U die Innere Energie des Systems, p der Druck und V das Volumen. Definitionsgemäß hängt jede thermodynamische Zustandsgröße eines reinen, einphasigen Systems von der Temperatur und dem Druck ab. Die Änderung der Enthalpie mit Druck und Temperatur lässt sich dem gemäß durch das vollständige Differential

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (3-2)$$

darstellen. Der erste Klammerausdruck $(\partial H / \partial T)_p$ entspricht der Definition der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck, auch isobare Wärmekapazität genannt.

Um festzustellen, ob ein Vorgang bei konstantem Druck und konstanter Temperatur freiwillig abläuft, wird eine weitere Größe eingeführt, die freie Gibbsche Enthalpie G . Sie ist definiert als:

$$G = H - T \cdot S \quad . \quad (3-3)$$

Hierin ist S die Entropie des Systems. Die Entropiezunahme ΔS ist die Triebkraft eines spontan ablaufenden Prozesses. Für ein geschlossenes System, bei dem keine andere Arbeit als Volumenänderungsarbeit geleistet wird, gilt:

$$dG = Vdp - SdT \quad . \quad (3-4)$$

Für eine konstante Temperatur ergibt sich für die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad . \quad (3-5)$$

Für konstanten Druck resultiert aus Gl. (3-4):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad . \quad (3-6)$$

Die Änderung der freien Enthalpie bei einer Zustandsänderung oder bei einer chemischen Reaktion errechnet sich aus der Differenz der Summe der freien Enthalpien der Produkte und der Edukte:

$$\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}} \quad (3-7)$$

Ist $\Delta G < 0$, verläuft die Umwandlung Edukte \rightarrow Produkte freiwillig. Die freie Enthalpie ist von Bedeutung für die Lage des Gleichgewichtes einer chemischen Reaktion. Die freie Enthalpie hängt von Druck und Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie kann bei bekannter Enthalpie des Systems nach der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* berechnet werden:

$$\left\{ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right\}_p = -\frac{H}{T^2} \quad (3-8)$$

Für die Änderung der freien Enthalpie, z.B. bei einer chemischen Reaktion, gilt:

$$\left\{ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right\}_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad . \quad (3-9)$$

Nach Gl. (3-5) genügt es für die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie, das Volumen des Systems zu kennen. Da V positiv ist, nimmt bei einer Druckerhöhung, wenn sich Temperatur und Zusammensetzung nicht ändern, G immer zu. Die Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur und konstanter Zusammensetzung bezogen auf einen Referenzdruck ergibt sich aus Gl. (3-4) zu

$$G(p) = G(p') + \int_{p'}^p V dp \quad . \quad (3-10)$$

Wenn sich das Volumen bei der betrachteten Druckerhöhung nur wenig ändert, kann das Volumen als konstant betrachtet werden und vor das Integral gezogen werden. Die Gleichung vereinfacht sich dann zu:

$$G(p) = G(p') + (p - p')V \quad . \quad (3-11)$$

Die Beziehung (3-11) ist gültig für Flüssigkeiten und Festkörper bei kleinen Druckdifferenzen ($p - p'$). Die Drücke, die bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln angewendet werden, sind jedoch so hoch, dass diese Annahme nicht mehr gemacht werden kann, da sich das Volumen ausgehend von Umgebungsdruck um bis zu 30% verringert. Die Verschiebung der freien Enthalpie einer Reaktion ist die thermodynamische Ursache dafür, dass Materialien bei hohen Drücken ihre Struktur ändern.

3.1.2 Einfluss von Druck und Temperatur auf das chemische Gleichgewicht und Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion

Ist eine isotherm und isobar ablaufende Reaktion im Gleichgewicht, ist $\Delta_r G$ gleich Null. Eine Zustandsänderung bei konstanter Temperatur wird als isotherm bezeichnet, bei konstantem Druck als isobar und bei konstantem Volumen als isochor. Chemisches Gleichgewicht bedeutet, dass sich die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, d.h. die Konzentrationen der Reaktionspartner, bei bestimmtem Druck und Temperatur in einem Gleichgewichtszustand befindet. Es gilt:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \quad . \quad (3-12)$$

$\Delta_r G^\ominus$ bezeichnet die freie Reaktionsenthalpie, bezogen auf die reinen Reaktanden und Produkten in ihren Standardzuständen. K wird als *thermodynamische Gleichgewichtskonstante* bezeichnet. Bei einer chemischen Gleichgewichtsreaktion $\nu_a A + \nu_b B + \dots \rightleftharpoons \nu_c C + \nu_d D + \dots$ kann die thermodynamische Gleichgewichtskonstante angegeben werden:

$$K = \frac{a_c^{\nu_c} \cdot a_d^{\nu_d} \cdot \dots}{a_a^{\nu_a} \cdot a_b^{\nu_b} \cdot \dots} = \prod a_i^{\nu_i} \quad . \quad (3-13)$$

Dabei sind a die Aktivitäten der Reaktionspartner und ν die stöchiometrischen Koeffizienten. Es gilt:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad . \quad (3-14)$$

Die Aktivität a ist der molaren Konzentration x des jeweiligen Reaktionspartners proportional. Für ideale Lösungen nimmt der Aktivitätskoeffizient γ den Wert eins an. Der Einfluss von Druck und Temperatur auf die freie Reaktionsenthalpie ist gegeben durch:

$$\Delta_r G = \Delta U + p\Delta V + T\Delta S \quad (3-15)$$

Druckabhängige Verschiebung des Gleichgewichts bei konstanter Temperatur

Die druckabhängige Verschiebung der Gleichgewichtskonstante K ist sehr gering und spielt erst oberhalb einiger kbar eine Rolle, siehe Heremans [16]. Die Beziehung für die druckabhängige Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten wurde zuerst von Planck [29] gegeben:

$$\Delta V = -RT \frac{\partial \ln K}{\partial p} \quad (3-16)$$

ΔV ist das Reaktionsvolumen; d.h. die Volumenänderung pro Formelumsatz der Reaktion. Ist das Reaktionsvolumen $\Delta V < 0$, dann verschiebt sich unter Druck das Gleichgewicht in Richtung der Produkte, ist $\Delta V > 0$, verschiebt es sich in Richtung der Reaktanten. Für $\Delta V = 0$ beeinflusst der Druck die Lage des Gleichgewichts dem gemäß nicht.

Dieses Verhalten kann durch das Prinzip von *LeChatelier* qualitativ erklärt werden:

Ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, versucht auf eine Störung so zu reagieren, dass die Wirkung der Störung möglichst gering wird.

Durch dieses Prinzip können druckinduzierte strukturelle Änderungen verstanden werden, die makroskopisch messbare rheologische Änderungen zur Folge haben. Biomoleküle, z.B. Proteine (vgl. Abschnitt 2.1) sind in ihren verschiedenen Organisationsebenen durch verschiedene Bindungstypen stabilisiert. Für die Bildung der verschiedenen Bindungen haben die Reaktionsvolumina unterschiedliche Vorzeichen. Dies ist in Tabelle 3-1 für die unterschiedlichen Bindungstypen sowie für Mizellbildung dargestellt:

Das beobachtete Reaktionsvolumen setzt sich aus molekularen Volumenänderungen (z.B. intramolekularen Packungseffekten oder intermolekularen Wechselwirkungen), sowie aus Volumenänderungen, die durch Wechselwirkungsänderungen mit dem Lösungsmittel (Solvatation oder Hydratation) hervorgerufen werden, zusammen. Der letzte Beitrag übt den größten Einfluss auf ΔV aus [19].

Tabelle 3-1: Reaktionsvolumina für die verschiedenen Bindungstypen

Bindungstyp	ΔV	Quelle(n)
Kovalente Bindung	≈ 0	[30],[31]
Wasserstoffbrückenbindung	< 0	[32],[33]
Ionenbindung	> 0	[32],[34],[35],[36]
Hydrophobe Wechselwirkung	> 0	[32],[34],[35]
Mizellbildung	> 0	[35],[37]

Temperaturabhängige Verschiebung des Gleichgewichts bei konstantem Druck

Eine Änderung der Temperatur wirkt sich ebenfalls auf das Gleichgewicht aus. Die Richtung der Verschiebung hängt davon ab, ob eine Reaktion exotherm ($\Delta H < 0$) oder endotherm ($\Delta H > 0$) abläuft. Bei exothermen Reaktionen begünstigt ein Temperaturanstieg die Reaktanten, bei endothermen Reaktionen die Produkte. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann durch die *van't Hoffsche Reaktionsisochore* [38] berechnet werden:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad (3-17)$$

Qualitativ kann der Einfluss der Temperatur wiederum mit dem Prinzip von LeChatelier beschrieben werden:

Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der Zustandsvariablen T einen äußeren Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht in der Weise, dass dieser Zwang vermindert wird.

Kinetische Bedingungen: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Geschwindigkeit einer Reaktion

In ähnlicher Weise wie für die Gleichgewichtskonstante kann auch der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Geschwindigkeit einer Reaktion beschrieben werden. Die Geschwindigkeit einer Reaktion wird durch die Reaktionsrate k charakterisiert. Die Reaktionsrate k beschreibt die zeitliche Abnahme der Ausgangskonzentration C eines Stoffes

$$\frac{dC}{dt} = -k C^n \quad (3-18)$$

Die Größe n ist die Reaktionsordnung. Sie gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktanten an. Demnach bedeutet $n = 1$ eine Reaktion 1. Ordnung, wie sie häufig für die thermische Inaktivierung von Mikroorganismen und Enzymen gefunden wird. Die Reaktionsrate k ist druck- und temperaturabhängig.

Erklärungsansätze für die Auswirkungen von hydrostatischem Druck auf Reaktionsraten entstammen zwei Theorien, der *Kollisionstheorie* [39] und der *Theorie des aktivierten Komplexes* [40].

Nach der Kollisionstheorie errechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach:

$$k = P Z e^{-E/RT} \quad . \quad (3-19)$$

Dabei ist Z die Stoßhäufigkeit der Reaktionspartner in einem Volumenelement, P ein Wahrscheinlichkeitsfaktor und E die minimale thermische Energie, die benötigt wird, um nach dem Zusammenstoß miteinander zu reagieren. Nach [41] ist die Druckabhängigkeit nur im präexponentiellen Term zu finden und zwar nur in der Druckabhängigkeit der Viskosität. Es gilt:

$$Z \propto \eta_s \quad , \quad (3-20)$$

wobei η_s die Viskosität des Lösungsmittels ist. Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird jedoch am häufigsten die *Theorie des aktivierten Komplexes* angewandt, da sie experimentelle Daten zum Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zutreffender beschreibt, siehe Hamann [23]. Nach dieser Theorie verläuft eine Reaktion von A nach B über einen Übergangszustand $X^\#$, der als eigenständige molekulare Spezies betrachtet werden kann



Nach [42] ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} K^\# \quad \text{mit} \quad K^\# = \frac{X^\#}{A} \quad . \quad (3-22)$$

Hier ist k die Boltzmann-Konstante, h die Plancksche Konstante, $K^\#$ die Gleichgewichtskonstante für den aktivierten Komplex und κ der Transmissionsfaktor, der die Wahrscheinlichkeit beschreibt, mit welcher der aktivierte Komplex zu den Produkten übergeht. Üblicherweise wird der Transmissionskoeffizient als unabhängig von Druck und Temperatur betrachtet und wird gleich eins gesetzt. Nach [43] ist der Transmissionskoeffizient jedoch abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels und deshalb auch von Druck und Temperatur.

Aus den Gleichungen (3-19) und (3-22) folgt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur:

$$k = A e^{-\Delta H^\#/RT} \quad \text{mit} \quad A = \kappa \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\#/R} \quad . \quad (3-23)$$

Dabei sind $\Delta H^\#$ und $\Delta S^\#$ die Enthalpie- und Entropiedifferenzen zwischen aktiviertem Komplex und Edukt. Für Reaktionen in Lösungen gilt:

$$\Delta H^\# = E_a - RT \quad . \quad (3-24)$$

Dabei ist E_a die Aktivierungsenergie, die 1mol Edukt aufnehmen muss, um in den aktivierten Zustand zu gelangen. Für $RT \ll E_a$ resultiert die *Arrhenius-Gleichung*:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3-25)$$

Je höher die Aktivierungsenergie einer Reaktion, desto größer ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate.

Die Reaktionsrate hängt zudem vom Druck ab. Ihre Druckabhängigkeit ist gegeben durch:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad , \quad (3-26)$$

wobei ΔV^\ddagger das Aktivierungsvolumen darstellt. Das Aktivierungsvolumen bezeichnet analog zur Aktivierungsenergie die Volumendifferenz zwischen dem Volumen der Reaktanten im Grundzustand und dem Volumen des aktivierten Komplexes. Für $\Delta V^\ddagger < 0$ läuft die Reaktion unter Druck beschleunigt ab und umgekehrt. Eine Übersicht über Aktivierungsvolumina verschiedener organischer Reaktionen geben van Eldik et al. [44]. Falls ΔV^\ddagger unabhängig vom Druck ist, kann die Differentialgleichung aufgelöst werden. Nach [45] hängt ΔV^\ddagger jedoch stark vom Druck ab.

3.1.3 pVT-Beziehungen

Der Zustand einer reinen Flüssigkeit ist durch die Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen eindeutig festgelegt. Bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen kann das System nur einen bestimmten Druck haben; d.h. $p = f(V, T)$. Für ideale Gase ist diese Zustandsgleichung das ideale Gasgesetz. Der Zustand realer Gase kann anhand des *Van-der-Waals-Gesetzes* beschrieben werden. Für Flüssigkeiten existiert keine allgemeine Zustandsgleichung, da die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die Gestalt der Moleküle sehr komplex sind. Für einzelne Flüssigkeiten, z.B. Wasser [46] oder Methanol [47] existieren empirische Zustandsgleichungen bzw. Tabellenwerke bis hin zu hohen Drücken. Die meisten organischen Flüssigkeiten verringern ihr Volumen bei isothermer Druckerhöhung um 20-30% im Druckbereich bis 1200 MPa und um 36-39% im Druckbereich 5000 MPa [23].

Die druckabhängige Volumenänderung bei konstanter Temperatur, bezogen auf das Ausgangsvolumen wird als isotherme Kompressibilität κ bezeichnet:

$$\kappa = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad . \quad (3-27)$$

Die temperaturabhängige Volumenänderung bei konstantem Druck, bezogen auf ein bestimmtes Ausgangsvolumen, ist der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient α :

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3-28)$$

Sowohl die isotherme Kompressibilität als auch der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient verändern sich mit dem Druck [25].

Wird einer reinen Flüssigkeit eine zweite Substanz beigemischt, verändert sich in den meisten Fällen die Kompressibilität der Mischung oder Lösung in nicht-linearer Weise. Die Kompressibilität von Wasser wird durch Zugabe einer geringen Menge gelösten Stoffes immer verringert, unabhängig davon, ob der gelöste Stoff eine geringere oder eine höhere Kompressibilität hat. Dies wurde u.a. für wässrige Lösungen von Kochsalz, Pyridin und Alkohol [48] festgestellt.

In einem abgeschlossenen System verläuft eine Zustandsänderung adiabatisch; d.h. es findet kein Wärmeaustausch durch die Systemgrenzen statt. Bei einer adiabatischen Druckerhöhung erhöht sich die Temperatur im Hochdruckautoklaven um einen bestimmten Betrag. Hochdruckautoklaven sind jedoch in der Regel keine adiabatischen Gefäße. Vielmehr bestehen sie aus wärmeleitenden Metallen. Deshalb verläuft die reale Zustandsänderung polytrop. Dennoch ist eine Abschätzung der Temperaturerhöhung bei einer adiabatischen Kompression sinnvoll, da sie die im Versuch maximal zu erwartende Temperaturerhöhung darstellt. Wie stark die polytrope Temperaturerhöhung von der adiabatischen abweicht, hängt u.a. stark davon ab, wie schnell der Druck aufgebaut wird (Druckrampe). Die Temperaturerhöhung durch adiabatische Kompression kann berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{ad} = \frac{\alpha T}{\rho c_p} \quad (3-29)$$

Wenn der Wert von $\alpha/(\rho c_p)$ als unabhängig von Druck und Temperatur angenommen wird, dann kann die Differentialgleichung integriert werden und es ergibt sich:

$$\frac{T_2}{T_1} = \exp \left(\frac{\alpha}{\rho c_p} (p_2 - p_1) \right) \quad (3-30)$$

Nach dieser Berechnung ergibt sich für Wasser bei adiabatischer Druckerhöhung von 0,1 auf 700 MPa bei einer Starttemperatur von 20 °C eine Temperaturerhöhung ΔT von ca. 10 K. Tatsächlich ist jedoch der Quotient $\alpha/\rho c_p$ nicht unabhängig von Druck und Temperatur, wie Bild 3-1 für Wasser zeigt.

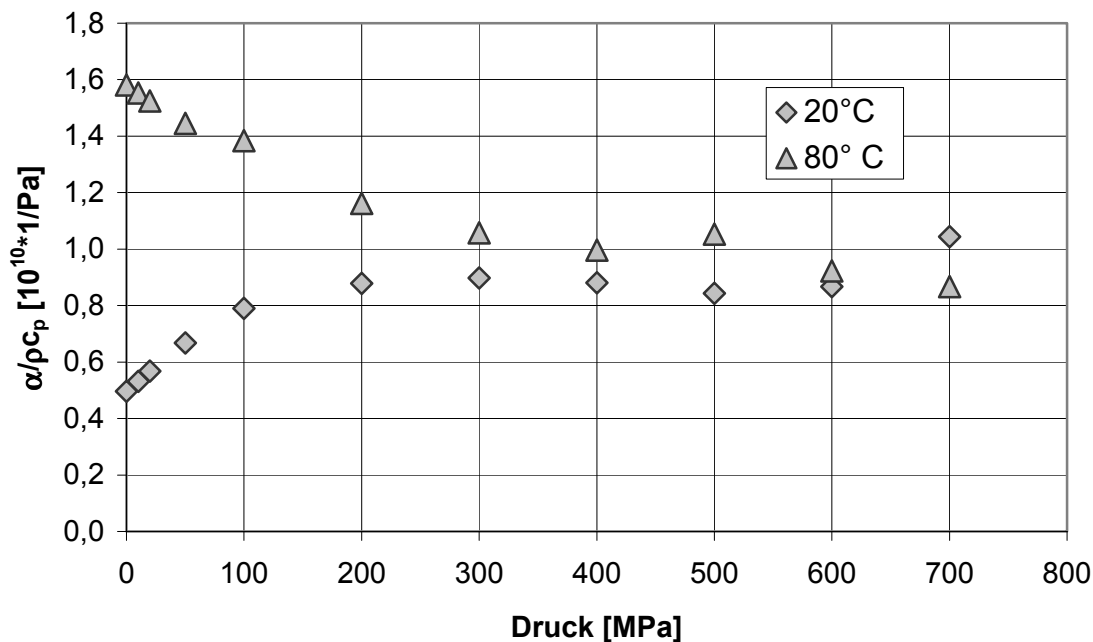


Bild 3-1: Quotient $\alpha/\rho c_p$ für Wasser in Abhängigkeit vom Druck für 20 °C und 80 °C. Die Werte für c_p und ρ sind aus [46]; die Werte für α aus [25].

Bei höherer Temperatur und höherem Druck wird die Temperaturzunahme größer. Die meisten anderen Lebensmittelinhaltsstoffe, (z.B. Öle oder Emulgatoren) führen zu höheren Temperaturanstiegen bei adiabatischer Kompression. In [49] wurden z.B. Öle und Emulgatoren bei einer schnellen Druckerhöhung sowie -entspannung bis 300 MPa und bei 20 °C und 40 °C untersucht. Die größten Temperaturanstiege wurden für Emulgatoren gefunden. Sie liegen im Bereich von 35-40 K bei einer schnellen Druckerhöhung von 0,1 auf 300 MPa. Die experimentell ermittelte Temperaturerhöhung für Tristearin wird in Bild 3-2 gezeigt.

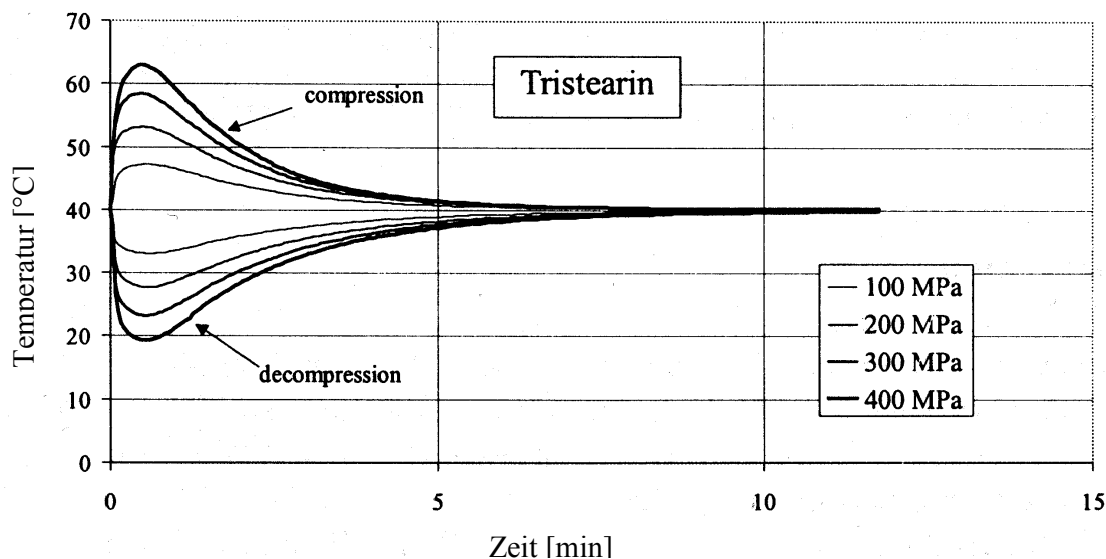


Bild 3-2: Experimentell ermittelte Temperaturerhöhung für Tristearin für eine schnelle Druckrampe (nach [49])

3.1.4 Flüssig-Fest-Phasenänderungen unter Druck

Die Zustandsfläche ist eine Fläche im Raum, die von den Koordinatenachsen p , V und T aufgespannt wird. Im Unterschied zu idealen Gasen zerfällt die Zustandsfläche der Flüssigkeit in verschiedene Teilflächen, deren Grenzen nicht differenzierbar sind. Jede Teilfläche entspricht einem Aggregatzustand oder einem Koexistenzgebiet. Meist werden zur Darstellung der Phasendiagramme zweidimensionale Parameter-Darstellungen benutzt. Bild 3-3 zeigt das p,T -Diagramm für Wasser im flüssigen Bereich sowie in den verschiedenen Eismodifikationen.

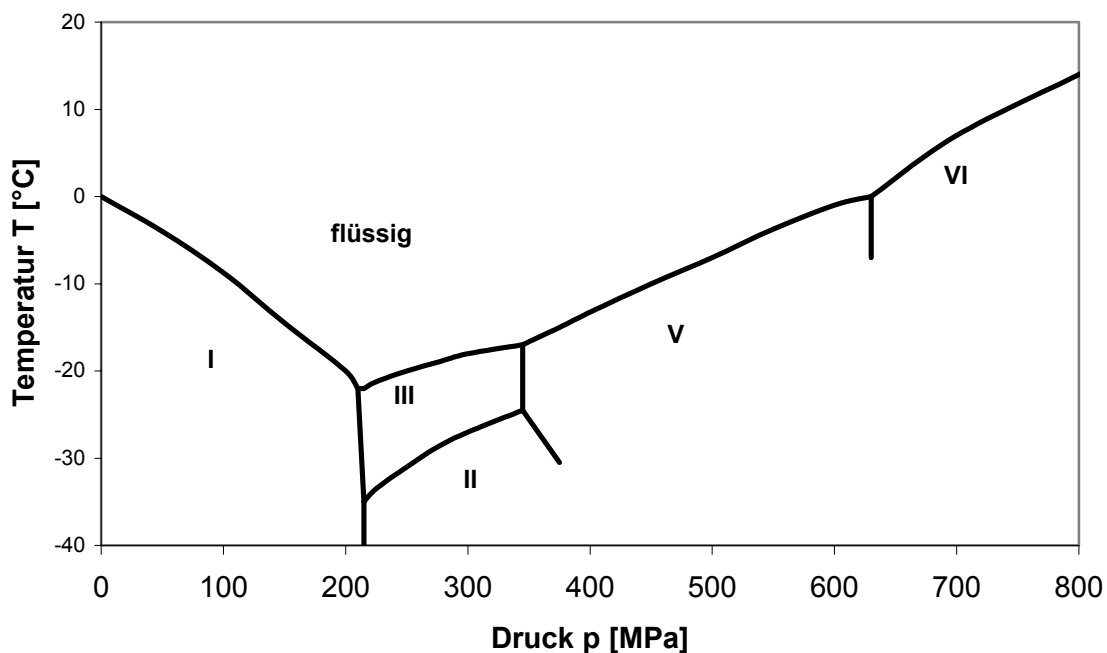


Bild 3-3: Phasendiagramm für Wasser (p,T -Projektion; nach [50])

Wasser verhält sich bereichsweise bis ca. 200 MPa anomal, denn seine Schmelztemperatur sinkt mit zunehmendem Druck. Der thermodynamische Grund dafür ist die Abnahme des Volumens ΔV beim Schmelzen von Eis (I), vgl. Bild 3-3. Dieser Effekt kann technologisch genutzt werden, z.B. für das Tiefgefrieren von wasserhaltigen Lebensmitteln mit homogener Eiskristallbildung [51]. Für die meisten Flüssigkeiten steigt der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck. Der Grund dafür ist aus Gl. 3-31 ersichtlich

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{schm,m}}{T_f \Delta V_{schm,m}} \quad (3-31)$$

Hierin bezeichnet ΔH_{schm} die molare Schmelzenthalpie, T_f die Schmelztemperatur bei Normaldruck sowie $\Delta V_{schm,m}$ die Änderung des Molvolumens beim Schmelzen. Die Schmelzenthalpie ΔH_{schm} ist immer positiv, so dass das Vorzeichen der druckabhängigen

Schmelzpunktverschiebung durch den Dichteunterschied zwischen Fluid und Feststoff bestimmt wird. Für die meisten Flüssigkeiten ist der Feststoff dichter als die Flüssigkeit. Oberhalb von 207.2 MPa [52] verhält sich Wasser wieder normal, da durch den hohen Druck andere Eismodifikation entstehen, die eine höhere Dichte als die Flüssigkeit besitzen.

Wird $\Delta H_{schm,m}$ und $\Delta V_{schm,m}$ als unabhängig von Druck und Temperatur angenommen, so kann die Differentialgleichung (3-31) aufgelöst werden

$$T - T_0 = \Delta T = T_0 \left(\exp \left((p - p_0) \frac{\Delta V_{schm,m}}{\Delta H_{schm,m}} \right) - 1 \right) . \quad (3-32)$$

T_0 ist die Schmelztemperatur beim Druck p_0 , ΔT die Erhöhung des Schmelzpunktes beim Druck p gegenüber dem beim Druck p_0 .

Für Speiseöle werden z.T. empirische Gleichungen angegeben, die eine lineare Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck beinhaltet

$$T = a_1 p - a_2 . \quad (3-33)$$

Für Sojaöl nimmt der Koeffizient a_1 den Wert $0,121 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1}$ und a_2 den Wert $10,9 \text{ K}$ an. [32]. Das heißt, dass eine Druckerhöhung um 100 MPa den Schmelzpunkt um ca. 12 K erhöht.

Experimentell wurde festgestellt [53], dass aufgrund der hohen Viskosität der Medien unter Druck der Phasenübergang verhindert wird und ein metastabiler Bereich auftritt, in dem sich die Flüssigkeit in einem glasartigen Zustand befindet.

Ähnlich den Phasendiagrammen für reine Flüssigkeiten wie Wasser können auch Phasendiagramme für Biomoleküle wie biologische Membranen [54] oder Proteine [16] in wässriger Lösung angegeben werden.

3.1.5 Verschiebung der Löslichkeitsgrenze von binären Lösungen

Im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zuckerlösungen wird eine kurze Betrachtung der druckabhängigen Verschiebung der Löslichkeitsgrenze gemacht. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeitsgrenze kann durch folgende Beziehung

$$\frac{\partial \ln m_s}{\partial p} \approx \frac{V' - \bar{V}}{RT} \quad (3-34)$$

näherungsweise beschrieben werden. Dabei ist m_s die molare Konzentration des gelösten Stoffes im Sättigungszustand, V' das molare Volumen des Feststoffs und \bar{V} das partielle molare Volumen in der gesättigten Lösung. Das partielle molare Volumen ist definiert als:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)_{T, p, x_2}, \quad (3-35)$$

mit x_1 als Molanteil der Komponente 1 (des gelösten Stoffes) und x_2 als Molanteil der Komponente 2 (Lösungsmittel).

Der anfängliche Einfluss des Druckes auf die Löslichkeitsgrenze kann durch Gl. (3-34) leicht beschrieben werden, da V' und \bar{V} bei Normaldruck im Allgemeinen bekannt sind. Ihre Druckabhängigkeiten sind jedoch nicht bekannt und dürfen auch nicht vernachlässigt werden, denn die Differenz von $(V' - \bar{V})$ kann sogar negativ werden, wie es für eine Kochsalzlösung bei einem Druck größer als 400 MPa der Fall ist. Das heisst, dass für Kochsalz in Wasser die Löslichkeitsgrenze zunächst steigt und oberhalb von 400 MPa wieder sinkt. Die Verschiebung der Löslichkeitsgrenzen für wässrige Lösungen verschiedener Mono- und Disaccharide unter Druck sind nicht bekannt.

3.2 Theoretische Ansätze zur Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität von reinen Fluiden, binären Mischungen und Lösungen

3.2.1 Reine Flüssigkeiten

Für Flüssigkeiten existieren bisher keine geschlossenen Transportgleichungen, die eine Berechnung der dynamischen Viskosität, im folgenden kurz als Viskosität bezeichnet, erlauben. Für Newtonsche Flüssigkeiten ist die Viskosität eine Proportionalitätskonstante zwischen dem Spannungs- und dem Deformationsgeschwindigkeitstensor, die nur von der Temperatur und vom Druck abhängig ist.

Im folgenden werden kurz zwei Theorien vorgestellt, die die Abhängigkeit der Viskosität von einfachen Flüssigkeiten vom Druck und von der Temperatur behandeln. Die hier vorgestellten Theorien beziehen sich auf das Modell von Frisch et al. [55] und van Wijk und Seeder [56].

Frisch et al. [55] stellen ein Modell vor, bei dem die Flüssigkeit als gitterähnliche Anordnung von strukturlosen Molekülen betrachtet wird. Der viskose Fluss entsteht dadurch, dass eine äussere Schubkraft Molekülsprünge in benachbarte, „leere Gitterplätze“ bewirkt. Dazu muss eine bestimmte Potentialschwelle überwunden und die Aktivierungsenergie E aufgebracht werden. Die Aktivierungsenergie stellt die Arbeit dar, die beim Platzwechsel zu leisten ist, einschließlich der Arbeit zur Bildung der Lücken. Das viskose Fließen wird also in Analogie zu einer

chemischen Reaktion gesehen. Die von Frisch et al. abgeleitete Näherungsgleichung für die Viskosität lautet:

$$\eta = \frac{(\pi RMT)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{u_g}{u_f} \right)}{(NV)^{\frac{1}{3}}} e^{-E/RT} \quad (3-36)$$

Hierin ist M das Molekulargewicht der Flüssigkeit, V das molare Volumen, N die *Avogadro'sche* Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Der Quotient (u_g/u_f) beschreibt das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten im gasförmigen und im flüssigen Zustand. Die Aktivierungsenergie ΔE setzt sich aus zwei Hauptanteilen zusammen: der Energie, die zum Aufbruch der Bindungen zwischen dem betrachteten Molekül und seinen Nachbarn benötigt wird, und der mechanischen Arbeit pV , die zur Bildung einer Lücke des Volumens V_L beim Druck p , aufgebracht werden muss. Nach Frisch et al. steht der erste Term in Zusammenhang mit der molaren Verdampfungsenergie.

$$E = \frac{\Delta U_V}{n} + \frac{pV}{n'} \quad (3-37)$$

Dabei ist $1/n$ der Anteil an Bindungen, der für die Bildung der Lücke aufgebrochen werden muss. $1/n'$ ist ein fester Anteil des Volumens V . n und n' können nicht theoretisch angegeben werden. Sie können jedoch experimentell über die Änderung der Viskosität mit der Temperatur bzw. mit dem Druck ermittelt werden. Für die Berechnung der Viskosität muss die Abhängigkeit der molaren Verdampfungsenthalpie vom Druck bekannt sein. Diese Abhängigkeit ist jedoch nicht bekannt. Somit eignet sich die Theorie nicht zur Vorhersage unbekannter Viskositäten. Aus den Gleichungen (3-36) und (3-37) ist eine annähernd exponentielle Abhängigkeit der Viskosität vom Druck erkennbar.

Die Theorie von van Wijk und Seeder [56] beschreibt die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und vom Volumen. Sie unterscheidet zwischen Flüssigkeiten, für die die Temperatur einen direkten Einfluss auf die Viskosität ausübt („configurational liquids“) und für die die Temperatur nur indirekt über die Volumenänderung einen Einfluss auf die Viskosität ausübt („non-configurational liquids“). Beispiele für configurational liquids sind Wasser und Alkohole. Beispiele für non-configurational liquids sind Kohlenwasserstoffe oder Ether. Flüssigkeiten der ersten Gruppe besitzen eine innere Struktur; d.h. die Moleküle üben Wechselwirkungen aufeinander aus. Flüssigkeiten der zweiten Gruppe besitzen keine innere Struktur und die Moleküle üben außer durch Kollision keine weiteren Kräfte aufeinander aus. Van Wijk und

Seeder [56] geben für die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und vom Volumen folgende Beziehung an:

$$\eta = \frac{C}{V(V-b)} e^{\frac{B(V,T)}{T}}. \quad (3-38)$$

Der Exponent $B(V,T)$ hängt von der Temperatur und vom Volumen ab und wird größer, je stärker die innere Struktur der Flüssigkeit ausgeprägt ist. Für Flüssigkeiten ohne innere Struktur entfällt der Exponent und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\eta = \frac{C}{V(V-b)}. \quad (3-39)$$

Hierin ist C eine Konstante, die abhängig ist vom Moleküldurchmesser, der mittleren thermischen Geschwindigkeit und der Anzahl der Molekülzentren pro Volumeneinheit. Die Größe b bezeichnet das Volumen, das die Moleküle in der dichtesten Packung einnehmen.

Die vorgestellten Theorien sind für kugelförmige Moleküle mit einfachen zwischenmolekularen Potenzialfunktionen hergeleitet worden. Die Voraussetzung kugelförmiger Moleküle trifft für die meisten Flüssigkeiten nicht zu. Insbesondere flüssige Lebensmittelinhaltsstoffe, die in der vorliegenden Arbeit Gegenstand der Untersuchung sind, sind meist komplexer aufgebaut und keine reinen Flüssigkeiten. Deshalb sind die Theorien nicht zur Vorhersage unbekannter Viskositäten geeignet. Sie können jedoch einen Beitrag zum Verständnis der Druckabhängigkeit der Viskosität auch für komplexer aufgebaute Stoffsysteme leisten.

Einen Sonderfall bei den in diesem Abschnitt betrachteten Fluiden nimmt Wasser ein. Die Viskosität verhält sich hinsichtlich einer Druck- und Temperaturänderung anomal. Nach den zwei oben genannten Beschreibungen zur Abhängigkeit der Viskosität vom Volumen bzw. vom Druck müsste aufgrund der Abnahme des freien Löchervolumens die Viskosität mit dem Druck steigen. Deshalb lässt sich das bei niedrigen Temperaturen auftretende anomale Verhalten von Wasser mit den oben dargestellten Theorien nicht beschreiben.

Zum Verständnis der Theorien zur Wasserviskosität sind die nachfolgenden Ausführungen zur Struktur von Wasser von Bedeutung. Es gibt in der Literatur verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Struktur von Wasser. Von diesen Ansätzen ist das Mischungsmodell der am weitesten verbreitete Ansatz. Das Mischungsmodell geht von zwei oder mehr verschiedenen Spezies aus, die durch unterschiedliche Bindungstypen gekennzeichnet sind. Dabei wird postuliert, dass sie sich in einem druck- und temperaturabhängigen dynamischen Gleichgewicht befinden. In der Literatur existieren viele Abwandlungen des Mischungsmodells (siehe z. B. [57, 58, 14]). Das bekannteste bezieht sich auf das „flickering-cluster“-Modell von Frank und Wen [59]. Lokale Energiefluktuationen sind für die Bildung und Auflösung von sehr kurzlebigen (10^{-10}

bis 10^{-11} s) Regionen verantwortlich, die durch ein Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerk ähnlich wie in Eis (I) gekennzeichnet sind. Diese Cluster von gebundenen Molekülen sind umgeben von und stehen im Gleichgewicht mit nicht-wasserstoffbrücken-gebundenen Molekülen, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stabilisiert sind. Die Regionen ungebundener Moleküle haben eine größere Dichte als die Regionen mit eisähnlich strukturierten, angeordneten Molekülen. Basierend auf diesem Modell lassen sich viele anomale Eigenschaften qualitativ erklären, wie z.B. das Dichtemaximum bei 3,98 °C. Bei Druck- und Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung ungebundener Moleküle. Basierend auf diesem Modell haben Nemethy und Schegara [58] mittels statistischer Thermodynamik die temperaturabhängige, mittlere „Clustergrösse“ und den Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen sowie andere thermodynamische Grössen berechnet.

Eine Abwandlung des Mischungsmodells wird in [14] vorgestellt. Dabei wird auch eine Beschreibung der Wasserstruktur vorgestellt, die eine molekulare Interpretation der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität zulässt. Bei dieser Modellvorstellung setzt sich Wasser aus zwei Mikrodomänen zusammen, die in einem druck- und temperaturabhängigen dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen. Die zwei Mikrodomänen sind durch unterschiedliche Bindungstypen gekennzeichnet. Ein Typ ist regulär tetraedrisch ähnlich wie in Eis(Ih) und durch eine höhere Viskosität und niedrigere Dichte gekennzeichnet. Der zweite Typ ist dichter gepackt und durch irreguläre tetraedrische Bindungen, ähnlich wie in Eis (II) (vgl. Bild 3-3), gekennzeichnet. Mit zunehmendem Druck oder Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Typ-II.

Mit diesem Modell ist eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Wasser möglich. Wenn beide Fraktionen scharf voneinander abgegrenzt werden können und jeder Fraktion eine eigene Viskosität zugeordnet werden kann, dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{f}{\eta_I} + \frac{(1-f)}{\eta_{II}}, \quad (3-40)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial p} = \frac{f \eta_{II}^2 \frac{\partial \eta_I}{\partial p} + (1-f) \eta_I^2 \frac{\partial \eta_{II}}{\partial p} + \eta_I \eta_{II} (\eta_I - \eta_{II}) \frac{\partial f}{\partial p}}{(f \eta_{II} + (1-f) \eta_I)^2}$$

Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Komponenten wird über die Arrhenius-Beziehung beschrieben; siehe Gleichungen (3-25) und (3-36):

$$\eta = \eta_{\infty} e^{-E_a/RT} \quad (3-41)$$

Hierin gibt f den Anteil an Typ (Ih), $(1-f)$ den Anteil an Typ (II) wieder, η_I und η_{II} sind die zugehörigen Viskositäten. Wasser wird also als Mischung von zwei sich „normal“ verhaltender Flüssigkeiten betrachtet. f kann aus der isobaren Wärmeausdehnung und der isothermen Kompressibilität ermittelt werden [60]. Da $\partial f / \partial p$ negativ ist und $\eta_I > \eta_{II}$, wird der letzte Term im Zähler negativ. Die beiden ersten Terme nehmen positive Werte an, da die einzelnen Komponenten als sich normal verhaltende Flüssigkeiten betrachtet werden. Für tiefe Temperaturen kleiner als etwa 30 °C und niedrige Drücke dominiert der negative Term das Verhalten.

Neben dieser Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität von Wasser gibt es noch andere Beschreibungen, die aber entweder rein empirischer Natur sind oder empirische Modifikationen zur Beschreibung des anomalen Verhaltens enthalten und deshalb hier nur kurz erwähnt werden.

Lederer [61] gibt die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck p an. Die Gleichung enthält empirische Modifikationen, um das Viskositätsminimum zu beschreiben. Bruges und Gibson [62] drücken die Viskosität als Reihe aus, die abhängig von der Dichte und Temperatur ist. Die Gleichung enthält 25 Koeffizienten, die durch Anpassung an experimentelle Daten gefunden wurden und für die keine physikalische Interpretation von den Autoren angegeben wird. Der Gültigkeitsbereich wird zwischen 0 und 130 °C und 0,1 und 1000 MPa angegeben. Watson et al. [63] geben eine ähnliche Beziehung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dichte mit 23 Koeffizienten an. Der Gültigkeitsbereich wird hier bezogen auf die Temperatur mit $0\text{ °C} < T < 800\text{ °C}$ und bezogen auf den Druck mit $0.1 \leq p \leq 500\text{ MPa}$ angegeben.

Da Lebensmittelinhaltsstoffe bzw. Matrixfluide in der Regel keine reinen, sondern Mischungen, Lösungen oder mehrphasige Fluide sind, reichen die beschriebenen Modellvorstellungen nicht aus, um das Viskositätsverhalten unter Druck zu beschreiben.

3.2.2 Mischungen, Lösungen und Suspensionen

Die Mischung zweier reiner Flüssigkeiten bewirkt eine Viskositätsänderung des Gemisches in Abhängigkeit vom Anteil der Komponenten. Eine theoretische Berechnung der Viskositäts-Konzentrations-Funktion auf der Basis der Molekulartheorie ist aufgrund der Formulierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen des binären Systems nicht möglich. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass sich die Viskosität der Mischung meist in nichtlinearer Abhängigkeit von der Konzentration ändert; z.B. zeigt eine Wasser-Alkohol-Mischung ein

Viskositätsmaximum bei etwa 40 Gew.-% [64] Ethanol. Eine Theorie zur Beschreibung der Viskosität binärer Systeme bei hohen Drücken existiert nicht.

Ist das Molekulargewicht des gelösten Stoffes groß gegenüber dem des Lösungsmittels, können zur Beschreibung der Viskosität des Systems hydrodynamische Überlegungen auf der Basis von Suspensionstheorien hinzugezogen werden. Für verdünnte Suspensionen von Kugeln, bei denen sich die Kugeln gegenseitig nicht beeinflussen, hat Einstein eine Beziehung hergeleitet, die die relative Viskosität η_r in Abhängigkeit des Volumenanteils an Kugeln beschreibt [65]. Einen umfangreichen Überblick über verschiedene Modelle zur Beschreibung der relativen Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration unter Normaldruck gibt Rutgers [66].

Für Lösungen und Suspensionen bei Normaldruck wird die relative Viskosität η_r eingeführt, die der Quotient der Viskosität der Lösung η und der Viskosität des reinen Lösungsmittels η_{LM} ist:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_{LM}}. \quad (3-42)$$

Die spezifische Viskosität wird als Quotient

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_{LM}}{\eta_{LM}} = \eta_r - 1 \quad (3-43)$$

definiert. Die intrinsische Viskosität $[\eta]$, auch als „Viskositätszahl“ oder Staudinger-Index bezeichnet, berechnet sich aus

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]. \quad (3-44)$$

Für starre kugelförmige Teilchen beträgt die Viskositätszahl $[\eta] = 2,5$. Für nicht-kugelförmige Partikel wie Ellipsoide oder Zylinder nimmt die Viskositätszahl Werte größer als 2,5 an.

Vand [67] leitet auf der Basis von hydrodynamischen Überlegungen zur inneren Scherratenenerhöhung durch die Zugabe von Partikeln eine Beziehung her, welche die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Konzentration der dispersen Phase und der Teilchenform beschreibt:

$$\ln \eta_r = \frac{k_1 c + r_2 (k_2 - k_1) c^2 + \dots}{1 - Qc} \quad (3-45)$$

Hierin stellt k_1 den Formfaktor eines Einzelteilchens dar, der gleichbedeutend mit der Viskositätszahl $[\eta]$ eines Einzelteilchens ist. Die Größe k_2 beschreibt den Formfaktor zweier Partikel, die sich gerade in Kollision befinden. Die Größe r_2 bezeichnet eine Zeitkonstante, die

beschreibt, welchen Zeitanteil ein Partikel in Kollision verbringt. Die Größe c stellt die Volumenkonzentration an Partikeln und Q eine Konstante dar, welche die Störung des Strömungsfeldes eines Partikels durch Zugabe eines weiteren Partikels angibt. Für Kugeln ohne gegenseitige Kräfte und ohne Brownsche Molekularbewegung gibt Vand [67] folgende Zahlenwerte für die dimensionslosen Konstanten an:

Tabelle 3-2: Konstanten der Gleichung von Vand [67]

Konstante	Zahlenwert
k_1	2,5
k_2	3.175
r_2	4
Q	0.609

Der erste Term im Zähler von Gl. (3-45) bezieht sich auf die Erhöhung der Viskosität ohne Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. Der zweite Term beschreibt indessen den Einfluss von Partikel-Kollisionen und der Term im Nenner die hydrodynamischen Wechselwirkungen der Partikel in der Scherströmung. Bei den Partikel-Kollisionen werden nur Zweierstöße berücksichtigt, da die Reihe nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird.

Für Lösungen bzw. molekulare Dispersionen, bei denen die Partikel solvatisiert sind, und die Volumenkonzentration im allgemeinen nicht bekannt ist, sondern nur die Massenkonzentration, gibt Vand [68] eine abgewandelte Form der Beziehung (3-45) an:

$$\frac{x}{\ln \eta_r} = q_0 + q_1 x + \dots, \quad (3-46)$$

$$\text{mit } x = \rho \cdot w, \quad q_0 = \frac{\rho_s}{h_0 k_1} \quad \text{und} \quad k_1 q_1 = \frac{3(h_0 - 1)}{h_0(h_0 + 2)} - \frac{r_2(k_2 - k_1)}{k_1} - Q.$$

Hierin ist x die Massenkonzentration des gelösten Stoffes, ρ_s die Dichte der gelösten Partikel in der Lösung und h_0 der Hydratisierungsfaktor, der ein Maß für die Oberflächenbelegung der Moleküle des gelösten Stoffes mit Wassermolekülen bei unendlicher Verdünnung ist. h_0 beschreibt den Anteil an Wasser, das den hydrodynamischen Querschnitt eines Moleküls vergrößert und das sich bei Diffusions-, Viskositäts- und Sedimentationsvorgängen zusammen mit dem Molekül bewegt. Da für molekulare Dispersionen, bei denen die Brownsche Molekularbewegung eine Rolle spielt, die Größen von r_2 und h_0 sowie deren Temperaturabhängigkeiten nicht bekannt sind, kann dieses Modell nicht zur Vorhersage der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen herangezogen

werden. Durch Vergleich mit Viskositäts- und Dichte-Messwerten liefert das Modell aber Einblicke in die Hydratisierung der Moleküle.

Eine Theorie zum Verhalten von Suspensionen bei hohen Drücken existiert bisher nicht. Es existieren zudem nur sehr vereinzelte Untersuchungen zu Mischungen, Lösungen und Suspensionen unter Hochdruck, meist nur bei niedrigen Drücken bis zu 200 MPa [10, 69].

3.3 Experimentelle Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität

Im folgenden wird ein kurzer Literaturüberblick über experimentelle Untersuchungen über den Einfluss charakteristischer Merkmale von Molekülen sowie den Einfluss der Isomerisierung auf die Druckabhängigkeit der Viskosität gegeben. Über Lebensmittelinhaltsstoffe existieren bisher keine systematischen Untersuchungen. Die Erkenntnisse von anderen Fluiden können jedoch zum besseren Verständnis der Druckabhängigkeit der Viskosität von Lebensmittelinhaltsstoffen beitragen.

Bridgman [7] stellt anhand von experimentellen Untersuchungen an 40 reinen Flüssigkeiten fest, dass der Einfluss des Druckes auf die Viskosität im Vergleich zu anderen physikalischen Eigenschaften des Fluids sehr groß ist und sich die Viskosität im Druckbereich bis 1200 MPa bis zu 10^6 -fach erhöhen kann. Das Volumen verringert sich im gleichen Druckbereich um nicht mehr als das zweifache. Er stellt fest, dass der Druckeffekt mit der Anzahl der substituierten Gruppen des Moleküls zunimmt und definiert eine „Komplexitätszahl“ als Strukturparameter, die den Einfluss der Struktur auf die Druckabhängigkeit beschreiben soll. Die Komplexitätszahl wird definiert als Produkt aus der Anzahl extranuklearer Elektronen und der Anzahl der Atome im Molekül. Quecksilber hat z.B. eine sehr einfache molekulare Struktur und auch eine sehr schwache Druckabhängigkeit der Viskosität. Eine Unterscheidung zwischen Isomeren kann mit dieser Definition jedoch nicht gemacht werden. Bridgman [7] findet trotz der Einfachheit dieses Strukturparameters eine Korrelation zur druckabhängigen Viskositätserhöhung.

Pollmann [70] untersuchte den Einfluss der Zahl und der Stellung von Verzweigungen von gesättigten aliphatischen Hexanen und Heptanen auf die Druckabhängigkeit der Viskosität bis 150 MPa. Die Zahl und Stellung der Verzweigungen zueinander wird durch einen Strukturparameter, dem sog. Verzweigungsgrad, der das Verhältnis zwischen dem mittleren Radiusquadrat des verzweigten zum unverzweigten Moleküls angibt, beschrieben

$$^{\circ}V = g - 1 \quad \text{mit } g = \frac{\bar{R}_n^2}{R_V^2} \quad . \quad (3-47)$$

Hierin bezeichnet $^{\circ}V$ den Verzweigungsgrad, \overline{R}_n^2 das mittlere Radiusquadrat des unverzweigten, und \overline{R}_V^2 des verzweigten Moleküls. Das mittlere Radiusquadrat ist wie folgt definiert:

$$\overline{R}^2 = \left[\frac{1}{N} \right] \sum_{i=1}^N \overline{r}_i^2, \quad (3-48)$$

wobei N die Zahl der (gleichen) Massenpunkte und r_i der mittlere Abstand des i -ten Massenpunktes vom Schwerpunkt des Moleküls bedeuten. Es handelt sich also um den quadrierten Mittelwert des Molekülradius. Die genaue Berechnung des mittleren Radiusquadrat findet sich in [70] und [71]. Für ein unverzweigtes Molekül ist der Verzweigungsgrad Null. Bei Vorliegen einer einzelnen Seitengruppe wird der Verzweigungsgrad umso größer, je weiter die Seitengruppe in die Mitte des Moleküls rückt. Auch die gegenseitige Stellung mehrerer Gruppen zueinander wird im Verzweigungsgrad berücksichtigt. Die Druckabhängigkeit der Viskosität wird durch den Parameter α definiert, der die mittlere Steigung der Kurve $\ln(\eta/\eta_0) = f(p)$ darstellt. Für Moleküle mit gleichem Molekulargewicht, d.h. gleichem N und unterschiedlichem Verzweigungsgrad, ergibt sich ein funktioneller Zusammenhang zwischen dem Druckkoeffizienten α und dem Verzweigungsgrad. Die Druckabhängigkeit der Viskosität nimmt bei gleichem Molekulargewicht mit zunehmendem Verzweigungsgrad stark zu. Eine quantitative Beschreibung des Zusammenhangs wird nicht angegeben.

Nach Kuss [72, 73] steigt in homologen Reihen der Absolutwert der Viskosität mit wachsender Kettenlänge an, die Druckabhängigkeit der Viskosität bleibt aber – abgesehen von den ersten Gliedern der Reihe - konstant. Eine Erhöhung der inneren Beweglichkeit eines Moleküls verringert die Druckabhängigkeit der Viskosität. Durch Einbau von Seitengruppen ergibt sich eine stark erhöhte Druckabhängigkeit, ebenso durch den Einbau funktioneller Gruppen wie z.B. OH-Gruppen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen, experimentell gefundenen Zusammenhänge können zum besseren Verständnis der Druckabhängigkeit der Viskosität für reine Fluide beitragen. Da die hier betrachteten Medien i.a. keine reinen Flüssigkeiten sind, stellen sich diese Zusammenhänge bei flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen aber wesentlich komplexer dar. Des weiteren ist deren genaue Zusammensetzung oftmals nicht bekannt. Deshalb reichen diese Zusammenhänge ebenfalls nicht zur Abschätzung der Druckabhängigkeit der Viskosität flüssiger Lebensmittelinhaltsstoffe aus. Aus diesem Grund werden in der hier vorliegenden Arbeit *in-situ* Viskositätsbestimmungen an flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen durchgeführt.

3.4 Messgeräte zur Bestimmung der Druck-Viskositätsfunktion

Für die einzelnen, bisher in der Literatur ausgewiesenen *in-situ* Messverfahren wurden die unter Normaldruck gebräuchlichen Messverfahren für die Verwendung unter hohen Drücken modifiziert. Die in der Literatur beschriebenen Messverfahren beziehen sich häufig auf Anwendungen in der Schmierungstechnik [74, 75, 76], Kunststofftechnik [77, 78, 79] oder Petrochemie [80]. Hier spielen vor allem hohe Schubspannungen und hohe Scherraten eine Rolle. Die weiteren in der Literatur ausgewiesenen Messverfahren beziehen sich meist auf die Messung der Viskosität von Wasser [7, 81, 57] sowie organischen Substanzen, um ein erweitertes molekulares Verständnis der Viskosität zu erhalten. Ein umfangreicher Überblick über bestehende Messverfahren im Bereich der Schmieröle ist in [82] gegeben. Im Bereich der fließfähigen Lebensmittel gibt es neben Wasser keine *in-situ* Viskositätsbestimmungen. Im folgenden werden kurz die einzelnen, bisher in der Literatur existierenden Messgeräte und ihre Grenzen sowie Fehler diskutiert.

3.4.1 Kapillarviskosimeter

In der Literatur finden sich sehr wenige Arbeiten, die sich mit Kapillarviskosimetrie bzw. -rheometrie von Flüssigkeiten unter hohen Drücken befassen, obwohl die Kapillarviskosimetrie als sehr genaue Messtechnik gilt. Die Hauptgründe dafür werden von Dow [83] angegeben: Die zur Ausbildung eines genau messbaren Druckabfalls notwendigen Kapillarlängen sind sehr groß und die Viskosität sowie die Dichte ändern sich entlang der Messstrecke. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Ausbildung von Temperaturgradienten entlang der Messstrecke. Die Methode eignet sich vorwiegend zur Untersuchung von Extrusionsprozessen.

Mackley und Spitteler [78] wenden ein Multi-Pass-Kapillarviskosimeter mit zwei kommunizierenden Kolben zur Messung der Druckabhängigkeit der Viskosität sowie der viskoelastischen Eigenschaften von Polymerschmelzen an. Der Maximaldruck beträgt jedoch nur 30 MPa. Barnett und Bosco [84] verwenden ein Kapillarviskosimeter, bei dem zwei ineinander liegende Druckkammern mit einer Kapillare verbunden sind und sich bei Druckerhöhung ein instationärer Druckgradient ausbildet. Der Maximaldruck beträgt 6000 MPa und der Messbereich liegt zwischen 10^3 und 10^9 Pas. Da die notwendigen Korrekturen sehr groß und die Druckdifferenz mit ca. 5 MPa sehr klein sind, ist diese Messmethode sehr unsicher und eignet sich nicht für Untersuchungen an fließfähigen Lebensmittelinhaltsstoffen.

3.4.2 Rotationsviskosimeter

Es gibt nur sehr vereinzelte Arbeiten in der Literatur, bei denen Hochdruck-Rotationsrheometer zum Einsatz kamen. Meist wurden sie zur Untersuchung von Schmierstoffen bei hohen Schubspannungen und Scherraten eingesetzt. Der maximale Druck ist 500 MPa. Dabei werden grundsätzlich zwei Antriebsarten für den rotierenden Zylinder unterschieden: Systeme mit magnetischer Einkopplung und Systeme mit rotierenden Dichtungen. Larsson und Jonsson [76] verwenden ein Rotationsrheometer der ersten Bauart zur Messung eines Öls auf Paraffinbasis bis 400 MPa und eines Hydraulik-Öls bis 300 MPa. Der Messfehler ist aber, bedingt durch die druck- und temperaturabhängige Spaltänderung, relativ hoch (5-10%). Cogswell [77] verwendet ein Couette-Rheometer der zweiten Bauart mit einem Maximaldruck von 170 MPa. Bair [74] verwendet ein Hochdruck-Rheogoniometer mit einem Maximaldruck von 300 MPa mit einer Platte-Platte-Geometrie zur Bestimmung der Fließkurven und Normalspannungsdifferenzen verschiedener Schmierstoffe bei hohen Scherraten.

Bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln interessiert die Viskosität bei sehr geringen Schubspannungen und Scherraten, da es sich um Batch-Verfahren handelt und deshalb kleine Fließgeschwindigkeiten vorherrschen. Deshalb sind Hochdruck-Rotationsrheometer für diese Untersuchungen nicht geeignet. Zudem eignen sich die Hochdruck-Rotationsviskosimeter nicht zur Viskositätsmessung an niedrigviskosen Lebensmittelinhaltsstoffen, wie z.B. wässrigen Lösungen. Der Maximaldruck liegt für die vorhandenen Geräte bei 300-500 MPa. Bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln interessiert man sich jedoch für höhere Drücke bis 1000 MPa.

3.4.3 Schwingungviskosimeter

Eine häufiger unter hohen Drücken angewendete Methode ist die Schwingungviskosimetrie, bei der die Dämpfung und/oder die Frequenzverschiebung eines Schwingers, meist eines Piezokristalles, durch ein viskoses Fluid bestimmt wird. Die Bestimmung der Dämpfung erfolgt durch die Messung einer Impedanzänderung, wodurch sich dieses Messsystem nur für nicht oder nur sehr gering leitfähige Medien, also nicht für Lebensmittel, eignet. Die Dichte des Mediums hat einen großen Einfluss auf die Schwingungsdämpfung. Deshalb ist für diese Messmethode eine möglichst genaue Kenntnis der Druckabhängigkeit der Dichte erforderlich. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt meist bei sehr hohen Frequenzen in der Größenordnung von kHz. Das bedeutet, dass bei dieser Methode die komplexe Viskosität bei einer hohen Frequenz gemessen wird, welche einer hohen Scherrate entspricht. Die Bereiche sehr hoher Scherraten sind jedoch

für die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln nicht relevant, da die bei der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln vorkommende Scherraten und Geschwindigkeiten niedrig sind, wenn man nur die stationäre Druckhaltezeit betrachtet. Es sei dennoch ein kurzer Überblick über bestehende Messverfahren gegeben. Zur Bestimmung der dynamische Viskosität aus der komplexen Viskosität müssen zudem Modellvorstellungen mit einbezogen werden.

Collins und McLaughlin [85] messen die Dämpfung eines Quarz-Torsionsschwingers zur Bestimmung der Viskositäten von Benzen, Cyclohexan, Isopentan und n-Pentan im Temperaturbereich zwischen 30 und 50 °C und bis zu einem Maximaldruck von 700 MPa. Bode [86, 87] hat ein Quarzviskosimeter zur Untersuchung von Schmierstoffen bei Drücken bis zu 1000 MPa und hohen Frequenzen von 10^5 bis 10^8 Hz entwickelt, welches sich wiederum nicht für Untersuchungen an Lebensmitteln eignet.

3.4.4 Fallkörperviskosimeter

Das am häufigsten unter hohen Drücken eingesetzte Messverfahren ist das Fallkörperviskosimeter, bei dem ein Fallkörper, der meist kugel- oder zylinderförmig ist, und durch Gravitations- oder magnetische Kräfte angetrieben wird, in einem Rohr fällt. Das Rohr kann dabei senkrecht stehen oder geneigt sein. Bei konstanter Geschwindigkeit des Fallkörpers und rein viskoser Umströmung ist die Viskosität proportional der Fallzeit. Dieser Viskosimetertyp wird deshalb so häufig für die Messung unter hohen Drücken eingesetzt, da die für die Erweiterung des Druckbereiches notwendigen Modifikationen gering sind [94] und die Messunsicherheit auch unter hohen Drücken sehr gering ist [83].

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick in chronologischer Reihenfolge über die bisher existierenden Messverfahren und deren Druck- und Temperaturbereich. Es wurden nur Messsysteme mit einem Mindestdruck von 100 MPa berücksichtigt. Die Fallzeit wird dabei mit verschiedenen Methoden gemessen. Dabei finden nicht alle Messungen im Bereich konstanter Fallgeschwindigkeiten statt (z.B. [7]). Die Fallzeitmessungen erfolgen optisch [90, 89], mittels elektrischer Kontakte [7] oder induktiv [81]. Bei den induktiven Methoden, die bei Drücken über 500 MPa ablaufen, bestehen die Fallkörper aus einem Verbundmaterial mit einem ferritischen Eisenkern. Eine druckabhängige Berücksichtigung der Kompression des Fallkörpers ist dadurch schwierig. Bei allen in der Literatur vorgestellten Methoden handelt es sich um Relativmethoden, die eine Kalibrierung erfordern. Letztere geschieht mit Hilfe empirischer oder theoretischer Methoden.

Tabelle 3-3: Überblick über die existierenden Fallkörpermessverfahren

Autor	Quelle(n)	Messprinzip	Druck- Temperatur- bereich	Medien	Druckabhängige Kalibrierung
Bridgman, 1926	[7]	Fallzylinder in senkrechtem Rohr	1200 MPa 30-75 °C	43 reine Medien	ja
Cappi, 1964	[6]	Fallzylinder in senkrechtem Rohr	1000 MPa 2,2 – 100 °C	Wasser, D ₂ O, Pentan	teilweise ⁽¹⁾
Kuss, 1965	[72]	Kugelrollviskosimeter	200 MPa, 25-80 °C	Mineralöle, reine organische Medien	nein
Horne und Johnson, 1966	[69]	Kugelrollviskosimeter	200 MPa 2-20 °C	Wasser	nein
Isdale u. Spence, 1975	[88]	Fallzylinder in Hochdruckrohr	1000 MPa, 20-100 °C	Wasser, Benzen, FCKW	nein
Piermani et al., 1978	[89]	Kugel in Diamantamboßzelle	7000 MPa, Raumtemperatur	Methanol-Ethanol-Mischung	teilweise ⁽²⁾ , Wandeinfluß nicht bekannt
Sawamura et al., 1990	[90]	Kugelrollviskosimeter	375 MPa 25 °C	Wasser, Salzlösung	ja
King et al., 1992	[91]	Rollende Kugel in Diamantamboßzelle	3,5 GPa, Raumtemperatur	Chloroform, reine org. Medien	nein
Cook et al., 1994a,b	[92, 93]	Rollende Kugel in Zentrifugalfeld	3 GPa, 0-125 °C	Glycerin und Dibutyl-Phtalat	nein
Mattiscek u. Sobczak, 1994, 1997	[94, 95]	Fallende Kugel in Magnetfeld	100 MPa, 250 °C	Polymer-schmelzen	nein
LeBlanc u. Secco, 1995	[96]	Fallende Kugel in senkrechtem Rohr	2,4-2,9 GPa 1350-1450 °C	Jadeschmelze	nein

Für Lebensmittel existieren bisher keine Hochdruckviskositätsmessungen. Die druckinduzierte, irreversible Strukturänderung von Lebensmitteln wurde bisher nach der Hochdruckbehandlung unter Normaldruck anhand von Standard-Messverfahren untersucht (siehe z.B. [97]).

¹ Änderung der Länge der Messstrecke wurde berücksichtigt

² Änderung des Kugeldurchmessers wurde berücksichtigt

3.4.5 Sonstige Messverfahren

Neben den oben beschriebenen Messmethoden unter hohen Drücken gibt es noch weitere, vorwiegend optische Verfahren zur Bestimmung der Viskosität, z.B. dynamische Streulichtverfahren [98, 99, 100]. Hier werden dem Fluid kleine Kugeln zugesetzt und der Diffusionskoeffizient der Kugeln bestimmt. Die Viskosität errechnet sich dann nach der Stokes-Einstein-Beziehung [26]. In [98] wird der Diffusionskoeffizient von PS-Kugeln in Methanol bis zu einem Druck von 2,9 GPa in einer Diamantamboßzelle bestimmt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Kompressibilität der PS-Kugeln bei derart hohen Drücken nicht bekannt ist und dass aufgrund des kleinen Probevolumens das Streulichtsignal sehr schwach ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Fallkörpermethoden bis zu einem Maximaldruck von 700 MPa entwickelt, die sich für Viskositätsmessungen an fließfähigen Lebensmittelinhaltsstoffen eignen, und die in Abschnitt 3.4.4 beschriebenen Nachteile der Messsysteme aus der Literatur umgehen. Die erste Methode bezieht sich auf ein induktives Kugelrollviskosimeter mit einstellbarem Neigungswinkel zwischen 0° und 90° . Dadurch wird die Abdeckung eines breiten Viskositätsbereichs möglich. Der Fallkörper ist nicht aus mehreren Materialien zusammengesetzt. Dies erlaubt eine genaue Bestimmung der druckabhängigen Änderung des exzentrischen Spalts. Zudem wird im Bereich konstanter Fallgeschwindigkeit gemessen. Die notwendigen Korrekturen reduzieren sich somit auf ein Minimum. Das Messsystem zeichnet sich durch eine einfache Handhabung aus.

Die zweite Methode bezieht sich auf eine Absolutmethode. Das Sedimentationsverhalten mikroskopisch kleiner, hochgenau gefertigter Glaskugeln wird optisch untersucht. Die Methode erlaubt eine absolute Bestimmung der Viskosität und kommt fast ohne Korrekturen aus. Sie ist auf optisch durchlässige Fluide beschränkt.

Beide Messsysteme sowie die weiteren verwendeten Methoden und Materialien werden im nachfolgenden Kapitel sehr detailliert beschrieben.

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchte Flüssigkeiten

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Flüssigkeiten waren entionisiertes Wasser, Leitungswasser, wässrige Lösungen von Saccharose, Glucose, Molkenproteinisolat sowie Sonnenblumenöle und Trilinolein. Die untersuchten Substanzen werden nachfolgend genauer charakterisiert.

Wasser und wässrige Lösungen

Das untersuchte Wasser war, wenn nicht anders bezeichnet, durch Ionenaustausch entionisiertes Wasser. Zur Herstellung aller wässrigen Lösungen wurde dasselbe Wasser verwendet. Die Saccharoselösungen wurden mit handelsüblichem Haushaltszucker hergestellt, da dessen Reinheit sehr hoch ist [101]. In einem Fall wurde zur Überprüfung reine Saccharose verwendet. Das Molekulargewicht der Saccharose beträgt 342,3 g/mol. Als Glucose wurde D(+)-Glucosemonohydrat mit einem Molekulargewicht von 198,17 g/mol verwendet. Beide Zucker sind von J.T. Baker, Holland. Die Reinheit beträgt mehr als 99%. Die Zuckergehalte der Lösungen wurden durch Einwiegen eingestellt (Scaltec SBA 52, Auflösung: 0,01g). Beim Glucosemonohydrat bezieht sich die Einwaage auf den Zuckeranteil, das Hydratwasser wurde also bei der Einwaage berücksichtigt. Nach dem Einwiegen des Zuckers und des Wassers wurden die Komponenten ca. 30 bis 60 min mit einem Magnetrührer gemischt, um eine homogene Zuckerlösung herzustellen. Die Zuckerlösungen wurden dabei auf ca. 50 °C erwärmt.

Bei dem Molkenproteinisolat handelt es sich um MILEI Isolac (Milei GmbH, Stuttgart). Es enthält 90 % Protein, 1 % Lactose, 1 % Fett, 3 % Asche und 5 % Wasser. Das Verhältnis der Anteile der einzelnen Molkenproteinfraktionen entspricht denen von Milch. Der prozentuale Anteil der einzelnen Molkenproteinfraktionen in Milch und das zugehörige Molekulargewicht ist in Tabelle 4-1 angegeben. Der prozentuale Anteil der Molkenproteine in Milch beträgt ca. 20 %. Die Konzentration der Molkenproteinlösung wurde ebenfalls durch Einwiegen eingestellt. Die Lösung wurde ca. 30 min unter Erwärmung auf ca. 40 °C mit einem Magnetrührer gerührt und danach 12 h im Kühlschrank gelagert. Die Temperatur von 40 °C liegt noch unterhalb der Temperatur, bei der eine Hitzedenaturierung einer der Molkenproteinfraktionen auftritt [102].

Tabelle 4-1: Massenanteile der einzelnen Molkenproteinfraktionen in Milch

Name	Anteil [%]	Molekulargewicht [g/mol]
β -Lactoglobulin	9	18300
α -Lactalbumin	4	14200
Serumalbumin	1	66300
Immunoglobulin	2	zw. 80000 und 950000

Öle und Triglyceride

Exemplarisch für die unpolaren Phasen in Lebensmitteln und zur Überprüfung der Eignung des Messgeräts wurden zunächst die halborgansichen Silikonöle AK 10 und AK 20 der Fa. Wacker, Burghausen, verwendet.

Als organisches Öle wurde handelsübliches Sonnenblumenöl verwendet. Sonnenblumenöl wurde ausgewählt, da dessen Fettsäureverteilung sehr eng ist [103]. Die Fettsäureverteilung der verwendeten Öle wurde zusätzlich durch gaschromatographische Analyse bestimmt. Bild 4-1 gibt die Fettsäureverteilung von handelsüblichem Sonnenblumenöl wieder.

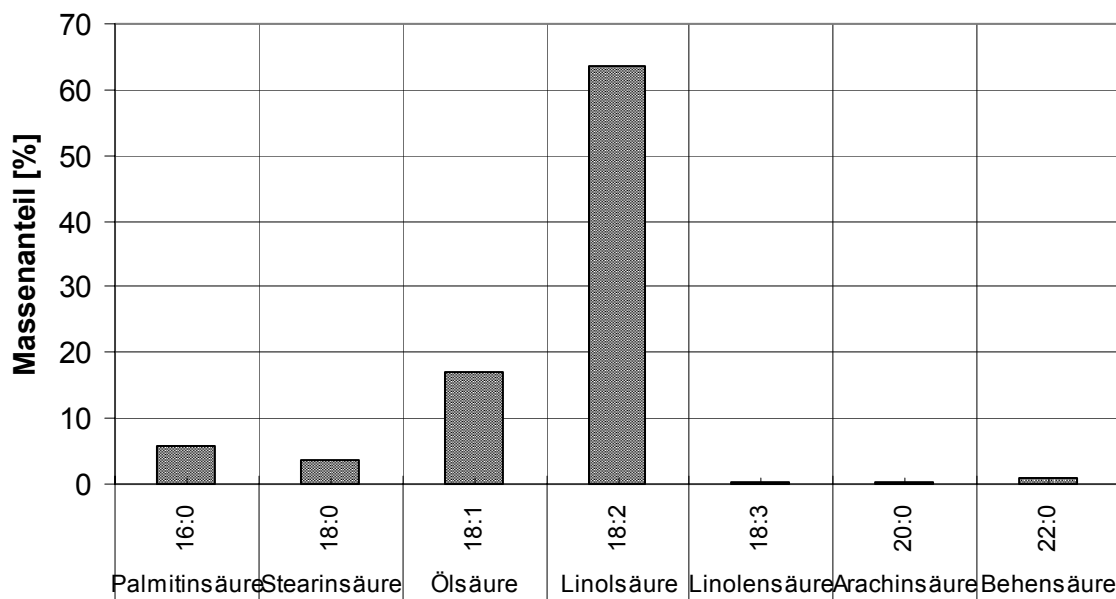


Bild 4-1: Massenanteile einzelner Fettsäuren in handelsüblichem Sonnenblumenöl (Marke Spar)

Der Hauptanteil des Sonnenblumenöls setzt sich also aus Fettsäuren mit 18 C-Atomen zusammen und zwar in der Hauptsache Linolsäure, daneben Öl- und Stearinsäure. Das Sonnenblumenöl eignet sich also gut als Modell für das im Weiteren verwendete Trilinolein, welches fast ausschließlich aus an Glycerin gebundene Linolsäure besteht. Das verwendete

Trilinolein (Fa. Fluka, Buchs/Schweiz) hat eine Reinheit von 98 % und ein Molekulargewicht von 879,42 g/mol.

4.2 Normaldruck-Stoffdaten der untersuchten Fluide

Für einen Teil der untersuchten Flüssigkeiten und Lösungen existieren bereits Normaldruck-Daten für die Dichte und die dynamische Viskosität, für andere mussten die Normaldruckdaten mittels kommerzieller Normaldruck-Messverfahren ermittelt werden.

Wasser

Für die Viskosität und die Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur wurden die Messwerte von [104, 105] verwendet. Die Werte der Dichte und der Viskosität, die sich auf den unterkühlten Bereich beziehen, entstammen der Arbeit von Sato [106].

Zuckerlösungen

Wässrige Lösungen häufig auftretender Zucker (insbesondere die der Saccharose) sind unter Normaldruck bereits gut charakterisiert. Die Dichte- und Viskositätswerte liegen in einem weiten Bereich der Temperatur und der Konzentration vor [107, 108]. In zusammengefasster Form finden sich diese Daten in [109]. Unter Normaldruck zeigen Saccharoselösungen im hier betrachteten Konzentrations- und Scherratenbereich (1 s^{-1} bis 130 s^{-1}) keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate im Scherratenbereich bis zu [110].

Für alle weiteren Medien waren keine Daten aus der Literatur bekannt. Für Trilinolein werden die Dichten für Standardbedingungen ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, Normaldruck) vom Hersteller angegeben. Für die Silikonöle der Firma Wacker gibt es ebenso Herstellerangaben bezüglich der Viskosität und der Dichte. Die fehlenden Daten für die Dichte und die Viskosität unter Normaldruck wurden mit Standard-Messmethoden bestimmt, wie sie im folgenden Kapitel kurz beschrieben werden.

4.3 Experimentelle Methoden unter Normaldruck

4.3.1 Messung der Viskosität

Für die Substanzen, für die keine Messwerte der Viskosität unter Normaldruck aus der Literatur bekannt sind, wurde die Viskosität mit einem Rotationsrheometer gemessen. Zudem wurden zur Überprüfung des newtonschen Verhaltens unter Normaldruck die stationären Fließkurven

aufgenommen. Bei dem verwendeten Rotationsrheometer handelt es sich um das Schubspannungsgesteuerte Rheometer SR 5000 der Firma Rheometric Scientific.

Molkenproteinlösungen

Die wässrigen Lösungen des verwendeten Molkenproteinisolats wurden mit einer konzentrischen Zylindergeometrie des Searle-Typs vermessen. Der Durchmesser des äußeren Zylinders beträgt 32 mm, der des inneren Zylinders 29,5 mm, die Zylinderhöhe beträgt 46,45 mm. Die Bodenreibung wird durch eine an der Unterseite des Zylinders positionierte Luftblase minimiert. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ durchgeführt. Die Einstellung der Temperatur erfolgt über ein Thermostaten. Der ruhende Zylinder wird von außen temperiert. Die Massenanteile w an Molkenproteinisolat wurden im Bereich zwischen $w = 0,02$ und $w = 0,13$ verändert. Der erfasste Schubspannungsbereich erstreckte sich zwischen 0,01 und 0,5 Pa. Die Messungen ergaben bis zu einem Massenanteil von $w = 0,1$ newtonsches Verhalten im untersuchten Schubspannungsbereich; für den höchsten hier betrachteten Massenanteil, $w = 0,13$, wurde ein schwach strukturviskoses Verhalten festgestellt. Der ermittelte Fließindex beträgt hier $n = 0,95$. Bild 4-2 illustriert den Verlauf der Fließkurven. Die Viskosität wurde aus der Steigung der Fließkurve bestimmt.

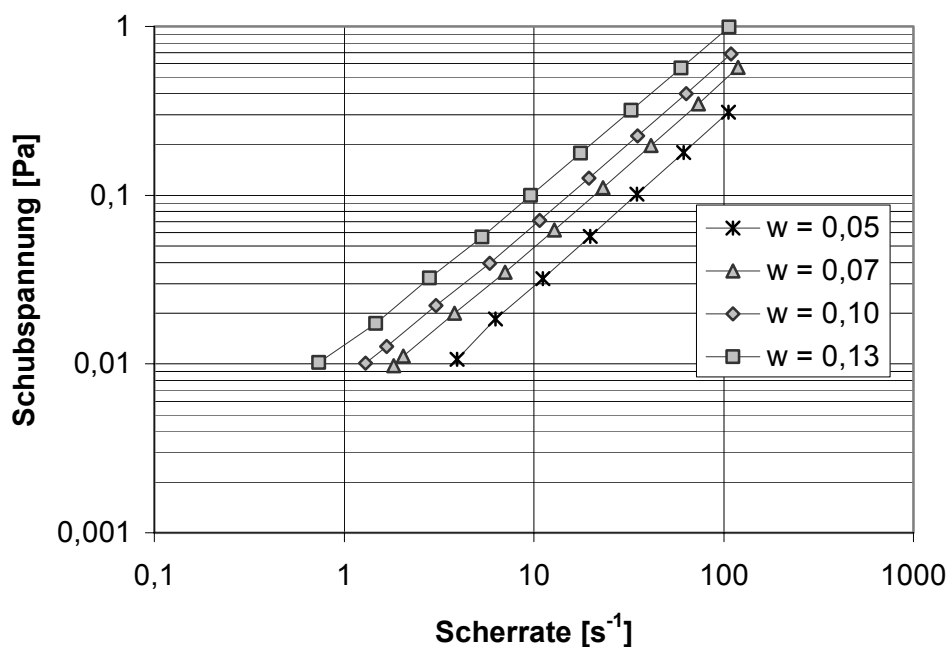


Bild 4-2: Fließkurve von wässriger Molkenproteinlösung für $T = 20\text{ °C}$ und unterschiedlichen Massenanteilen w

Sonnenblumenöl und Trilinolein

Diese Substanzen wurden aufgrund ihrer im Vergleich zu Molkenproteinlösungen höheren Viskosität mit einer Kegel-Platte-Geometrie vermessen. Der Kegeldurchmesser beträgt 40 mm, der Öffnungswinkel $\alpha = 0,04$ rad. Die Fließkurven wurden im Schubspannungsbereich von 0,1 bis 40 Pa aufgenommen. Die Temperatur wurde hier über ein Peltier-Element eingestellt und geregelt und betrug $T = 20$ °C. Auch für Sonnenblumenöl und Trilinolein wurde newtonsches Fließverhalten festgestellt. Die Viskosität wurde aus der Steigung der Fließkurve bestimmt. Die Viskositätsfunktionen für Sonnenblumenöl und Trilinolein zeigt Bild 4-3.

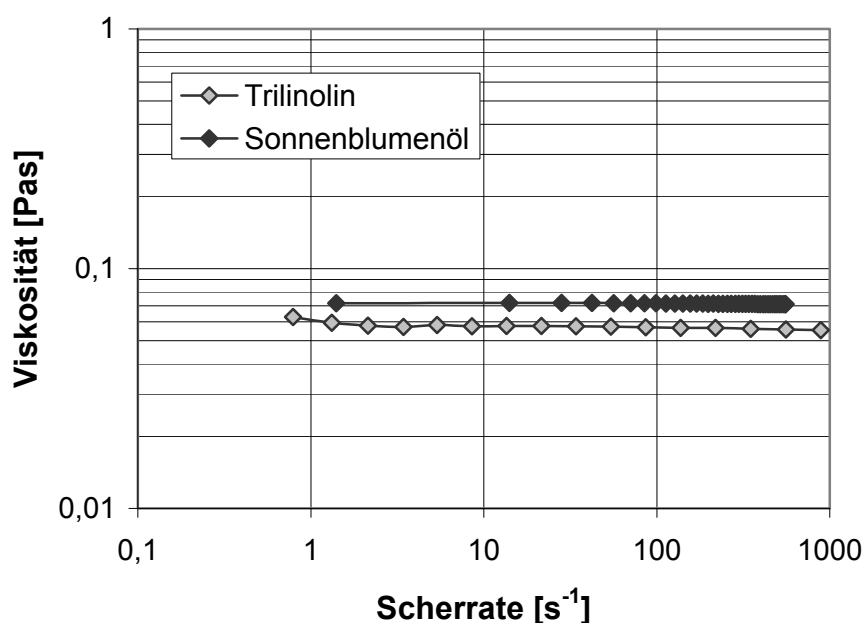


Bild 4-3: Viskositätsfunktion für Sonnenblumenöl und Trilinolein für $T = 20$ °C und Normaldruck

4.3.2 Bestimmung der Dichte

Für alle untersuchten Substanzen war die Dichte bei Normaldruck entweder aus der Literatur bekannt oder vom Hersteller angegeben. Die Dichten der Glucose- und Saccharoselösungen können in einem weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich der Literatur entnommen werden [111]. Ebenso finden sich Literaturangaben zur Dichte von Sonnenblumenöl [112]. Eine Ausnahme bilden die Molkenproteinlösungen. Die Dichte der Molkenproteinlösungen wurde deshalb bei einer Temperatur von $T = 20$ °C mit einem Biegeschwinger (Fa. Chempro, Hanau) bestimmt. Die Genauigkeit des Biegeschwingers beträgt $2 \cdot 10^{-5}$ kg/m³. Die Dichte der Lösungen für verschiedene Massenanteile w ist in Tabelle 4-2 angegeben.

Tabelle 4-2: Dichte von Molkenproteinlösung für verschiedene Massenanteile

Massenanteil w [-]	Dichte [kg/m ³]
0,02	1003,58
0,05	1011,06
0,07	1016,30
0,10	1024,10
0,13	1031,91

4.4 Entwicklung experimenteller Methoden unter Hochdruck

Die oben beschriebenen Standard-Messmethoden unter Normaldruck eignen sich zur Charakterisierung der irreversiblen Strukturänderungen durch eine Hochdruckbehandlung. Zudem können die Messwerte der Standard-Messverfahren auch zur Kalibrierung des Hochdruck-Viskosimeters herangezogen werden. Um reversible Viskositätsänderungen, die durch die Hochdruckbehandlung hervorgerufen werden, zu detektieren, müssen *in-situ*-Verfahren herangezogen werden. Da es keine kommerziellen Messgeräte zur Bestimmung der Viskosität im hier interessierenden Druckbereich gibt und zudem die aus der Literatur bereits bekannten Hochdruck-Messverfahren, wie in Abschnitt 3.4 bereits erwähnt, viele Nachteile für die Messung der hier untersuchten Substanzen aufweisen, mussten eigene Messtechniken zur Bestimmung der Viskosität entwickelt werden. Es wurden zwei Messtechniken entwickelt, die beide auf der Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Kugeln beruhen. Eine Methode, die im Folgenden als optische Methode bezeichnet wird, ist eine Absolutmethode, d.h. es ist keine Kalibrierung notwendig und die Viskosität kann direkt aus dem Messwert bestimmt werden. Eine zweite Methode, die im Folgenden als induktive Methode bezeichnet wird, ist eine relative Methode, d.h. die Druckabhängigkeit wird relativ zum bekannten Viskositätswert unter Normaldruck bestimmt. In den folgenden Kapiteln werden diese Messtechniken eingehender beschrieben.

4.4.1 Optische Methode zur Messung der Viskosität

Diese Methode basiert auf der mikroskopischen Messung der Fallzeit von Mikrokugeln aus Glas in einer optischen Hochdruckzelle. Der Aufbau der optischen Messeinrichtung ist in Bild 4-4 schematisch dargestellt.

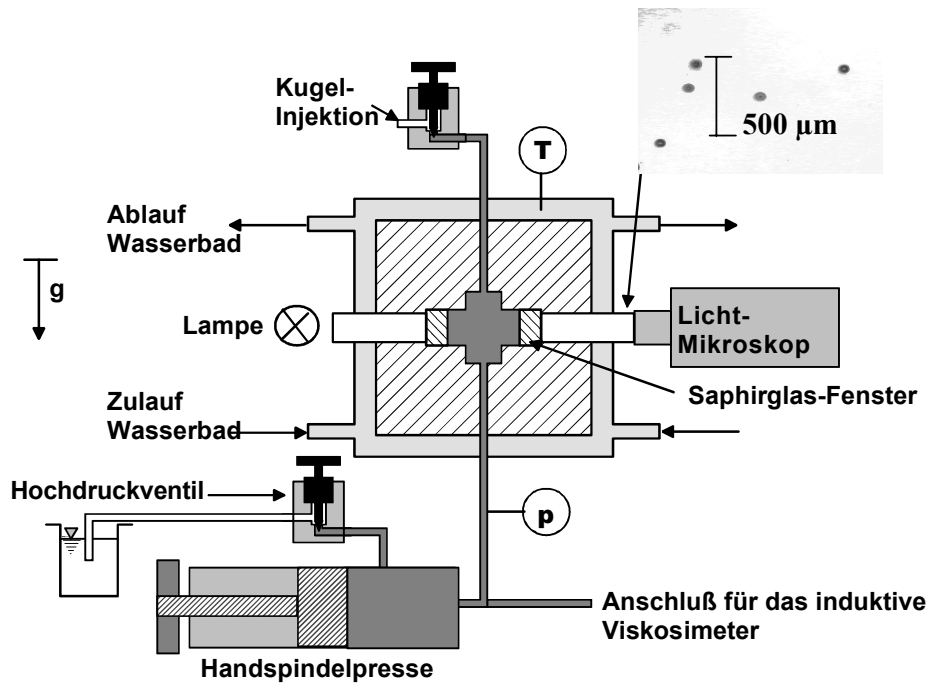


Bild 4-4: Messaufbau für die optische Viskositätsmessung, bestehend aus optischer Hochdruck-Sichtzelle, Handspindelpresse und Mikroskop (schematisch)

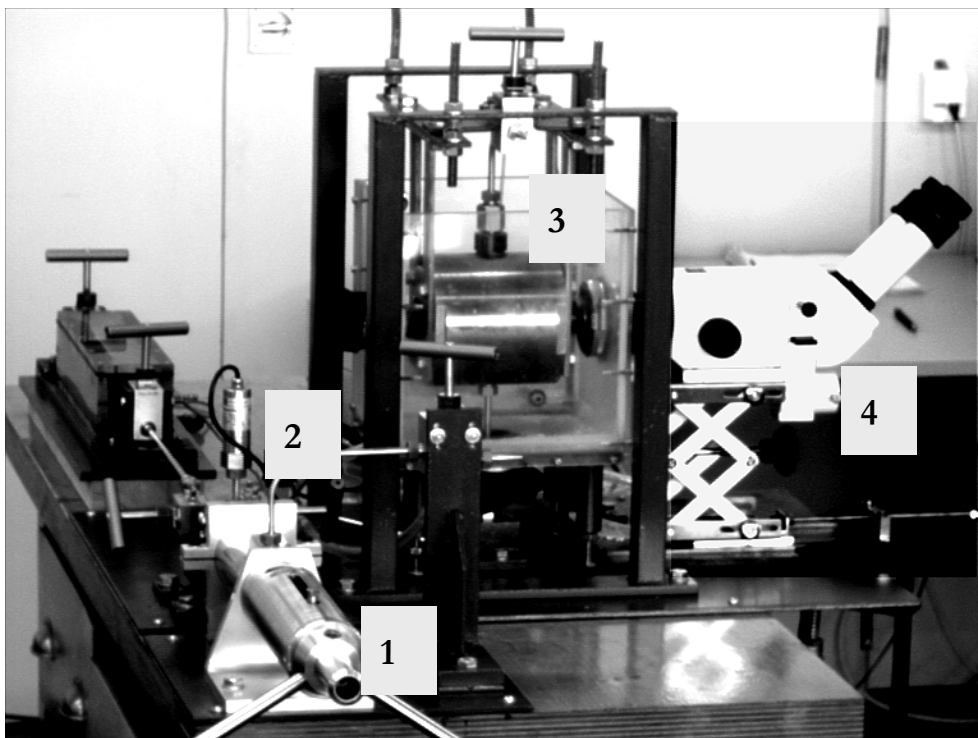


Bild 4-5: Fotografische Darstellung des Messaufbaus für die optische Viskositätsmessung, bestehend aus Handspindelpresse (1), Druckaufnehmer (2), optischer Hochdruck-Sichtzelle (3) und Mikroskop (4)

Die Komponenten der verwendeten Hochdruckanlage sind bis auf die Messgeräte (Mikroskop, Druckaufnehmer) von der Firma Sitec Sieber Engineering (Zürich/Schweiz). Der Maximaldruck der Anlage beträgt 700 MPa. Die Anlage besteht aus folgenden Komponenten:

1. Manuelle Kolbenpresse

2. Druckmessumformer
3. Temperierbare optische Sichtzelle
4. Mikroskop
5. Manuelle Hochdruckventile
6. Hochdruckverbindungsrohre

Zu 1) Die Ausgestaltung der Handspindelpresse entspricht einer Kolbenpumpe mit einem Hubvolumen von 4,00 ml. Eine vorhandene Hubanzeige ermöglicht die Einstellung eines definierten und reproduzierbaren Hubvolumens. Eine Umdrehung der Spindelpresse entspricht einem Hubvolumen von 0,08 ml.

Zu 2) Der Druckmessumformer vom Typ 891.01.2002 von der Firma Wika (Klingenberg) hat einen Messbereich von 0,1 bis 700 MPa, der Temperaturbereich ist von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Messgenauigkeit durch Nichtlinearität und Hysterese des Messsignals beträgt 0,25% vom Maximaldruck. Dazu kommt eine Messunsicherheit in der Nullpunktsbalance, die aber bei Atmosphärendruck abgeglichen wird. Der Druckmessumformer wandelt das Messsignal in ein Stromsignal (Messbereich 4-20 mA) um, das mittels eines Multimeters (Prema Multifunktionsmeter 8017) gemessen wird. Die Umrechnung des Stromsignals in einen Druckwert erfolgt über die Eingabe eines Polynoms, wobei die Nullpunktabweichung mitberücksichtigt wird. Der Fehler der Strommessung liegt bei etwa 0,05% des angezeigten Wertes. Zu diesen Fehlern kommen Abweichungen im Endwert, die nicht abgeglichen werden können. Insgesamt resultiert eine maximale Abweichung von bis zu 25 MPa.

Zu 3) Hochdruckleitungen verbinden die Optische Sichtzelle mit dem Druckaufnehmer und der Handspindelpresse. Die Zelle hat ein Volumen von 2 ml und besitzt zwei gegenüberliegende Fenster aus Saphir. Die optische Länge, d.h. der Abstand zwischen den Fenstern beträgt 15 mm, die optische Weite, d.h. der optisch zugängliche Durchmesser der Fenster, beträgt 6 mm. Die Dicke der Fenster beträgt 10 mm. Der Temperierung der Sichtzelle dient ein Temperierbad aus Plexiglas, das eine möglichst gleichmäßige Temperierung ohne thermische Dissipation erlaubt, die eine Konvektionsbewegung des Fluids hervorrufen könnte. (vgl. Bild 4-5). Das Temperierbad ist mittels zweier Zulauf- und vier Ablaufschläuche mit einem Thermostat verbunden. Die Temperatur lässt sich mit einer Genauigkeit von $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ genau einstellen und wird direkt an der Außenseite der Zelle gemessen.

Zu 4) Das Stereomikroskop (SV 6, Fa Zeiss) dient der Vergrößerung des Sichtfelds und der Kugeln. Die maximale Vergrößerung ist limitiert durch den Abstand zwischen Objekt und Objektiv und beträgt für die hier verwendete Konfiguration 31,5.

Zu 5) Als Ventile dienen 2-Wege-Ventile. In offenem Zustand ist ein Befüllen sowie Durchspülen der Anlage möglich. Zudem befindet sich zwischen dem Druckmessumformer und der Optischen Zelle ein Doppelventil zum Umschalten zwischen den beiden Messsystemen bei nur einem Druckaufnehmer und einer Spindelpresse.

Zu 6) Die Hochdruckrohre sind aus Edelstahl (1.4435) mit einem nominellen Innendurchmesser von 1,59 mm und einer Abweichung + 0% und – 7% sowie einer Wandstärke von 2,375 mm.

Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und/oder einer Schlauchpumpe wird die Hochdruckanlage zunächst mit der zu messenden Substanz mehrmals durchspült. Ist die Anlage mit der zu messenden Substanz gefüllt, werden mit einer Spritze ein paar Tropfen der Mikrokugelsuspension (wässrige Suspension), vermischt mit der zu messenden Substanz in das sich oberhalb der Hochdruck-Sichtzelle befindliche Ventil so injiziert, dass sich die Kugeln im oberen Zulauf zur Hochdruck-Sichtzelle befinden. Danach werden beide Ventile geschlossen und der gewünschte Druck mit der Handspindelpresse eingestellt. Nach Einstellen des Druckes wird ca. 10 min gewartet, bis die Konvektionsbewegung abgeklungen und der thermische Ausgleich erreicht ist. Danach wird die Messung gestartet. Während der Druckaufbauzeit und der Wartezeit bewegen sich die Mikrokugeln aus Glas gravitationsbedingt nach unten. Bevor sie im mikroskopischen Sichtfeld erscheinen, passieren sie eine Strecke von ungefähr 10 cm. Zu Beginn der Messung befinden sich noch genügend Kugeln oberhalb des Sichtfeldes. Die Messstrecke beträgt 1,587 mm. Die Längenskala befindet sich im Okular des Lichtmikroskops (Zeiss Stereomikroskop SV 6). Die Fallzeit der Kugeln wird mit einer digitalen Stoppuhr gestoppt. Die Glaskugeln (Polymer Standards Service GmbH, Mainz) sind aus Soda-Glas und haben einen nominellen mittleren Durchmesser von 50,8 μm mit einer Standardabweichung von 2,1 μm . Die Kugeln werden nur einmal zur Messung verwendet. Die Messung wird an mindestens 15 Kugeln durchgeführt. Es werden nur einzeln fallende Kugeln zur Auswertung herangezogen, um eine gegenseitige Beeinflussung der Kugeln (z.B. Widerstandsverringering und dadurch bedingte Fallzeitverkürzung bei sich hintereinander befindenden Kugeln) zu vermeiden. Der Mindestabstand zur nächsten Kugel beträgt mindestens das Zehnfache des Kugeldurchmessers in alle Richtungen. Eine durch die Wand bedingte Widerstandserhöhung auf die Bewegung der Kugel wird vernachlässigt, da das Verhältnis zwischen dem Durchmesser des Hochdruckzylinders und der Kugel mit 27,6 einen sehr großen Wert annimmt. Wenn die Reynoldszahl

$Re \ll 1$ ist, kann die Viskosität des Mediums nach dem Stokesschen Gesetz direkt aus der Fallzeit berechnet werden:

$$\eta = \frac{d^2 g t (\rho_s - \rho_f)}{18s} . \quad (4-1)$$

Dabei bezeichnet d den mittleren Kugeldurchmesser, g den Betrag der Fallbeschleunigung, t die gemessene Fallzeit, ρ_s die Dichte der Kugel, ρ_f die Fluidichte und s die Messstrecke.

Obwohl die Glaskugeln, die zur Messung verwendet werden, aufgrund ihrer geringen Kompressibilität im betrachteten Druckbereich nur sehr geringfügig komprimiert werden, wird diese zur Erhöhung der Messgenauigkeit berücksichtigt. Die Kompression der Glaskugeln bewirkt sowohl eine Änderung der Feststoffdichte ρ_s sowie des Durchmessers d mit dem Druck. Für Glas unter Normaldruck besitzt die Kompressibilität den Wert $2,32 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ [113]. Die Dichte der Glaskugeln beträgt unter Atmosphärendruck 2420 kg/m^3 . Daraus lässt sich die Druckabhängigkeit der Dichte der Glaskugeln abschätzen, wenn die Kompressibilität als konstant betrachtet wird:

$$\rho(p) = \rho(p_0) (1 + (p - p_0) \kappa) . \quad (4-2)$$

Analog zur Druckabhängigkeit der Glaskugel-Dichte lässt sich die Verkleinerung des Kugeldurchmessers mit dem Druck abschätzen:

$$d(p) = d(p_0) \sqrt[3]{1 - (p - p_0) \kappa} . \quad (4-3)$$

Diese Einflüsse spielen jedoch im Bezug auf die Messgenauigkeit nur eine sehr untergeordnete Rolle. Der maximale Fehler, der durch beide Einflüsse hervorgerufen wird, liegt bei 1%. Anhang A listet die einzelnen Einflüsse auf den Gesamtfehler auf.

Die Methode ist nur für transparente Fluide und nur für Temperaturen, die bei Atmosphärendruck oberhalb des Gefrierpunktes liegen, geeignet. Zudem ist die Methode nur zur Messung an Fluiden geeignet, die sich auch noch bei hohen Drücken newtonsch verhalten. Der Grund dafür ist, dass sich um die Kugel ein inhomogenes Scherratenfeld ausbildet, welches für eine rein viskose Umströmung jedoch analytisch berechnet werden kann [114]; vgl. Bild 4-6. Der gemessenen Viskosität kann also keine eindeutige Scherrate zugeordnet werden. Es wäre prinzipiell möglich, durch eine Messung mit Kugeln unterschiedlicher Dichte die mittlere Scherrate zu verändern und somit nicht-newtonsches Verhalten zu untersuchen. Da an die zu verwendeten Kugeln in dieser Messtechnik jedoch hohe Anforderungen im Bezug auf Größe, Rundheit und Kompressibilität gestellt werden, scheitert dieser Versuch an der praktischen Umsetzbarkeit, da keine Kugeln aus anderen Materialien erhältlich sind, welche die

Anforderungen erfüllen. Anfangs verwendete Kugeln aus Polypropylen erwiesen sich z.B. als untauglich, da sie eine zu hohe Kompressibilität mit unbekannter Druckabhängigkeit und eine zu niedrige Dichte aufwiesen. Durch die geringe Dichtedifferenz zwischen Kugel und Messfluid resultierte ein viel zu hoher Fehler bei der Viskositätsbestimmung (vgl. Fehlerberechnung in Anhang A).

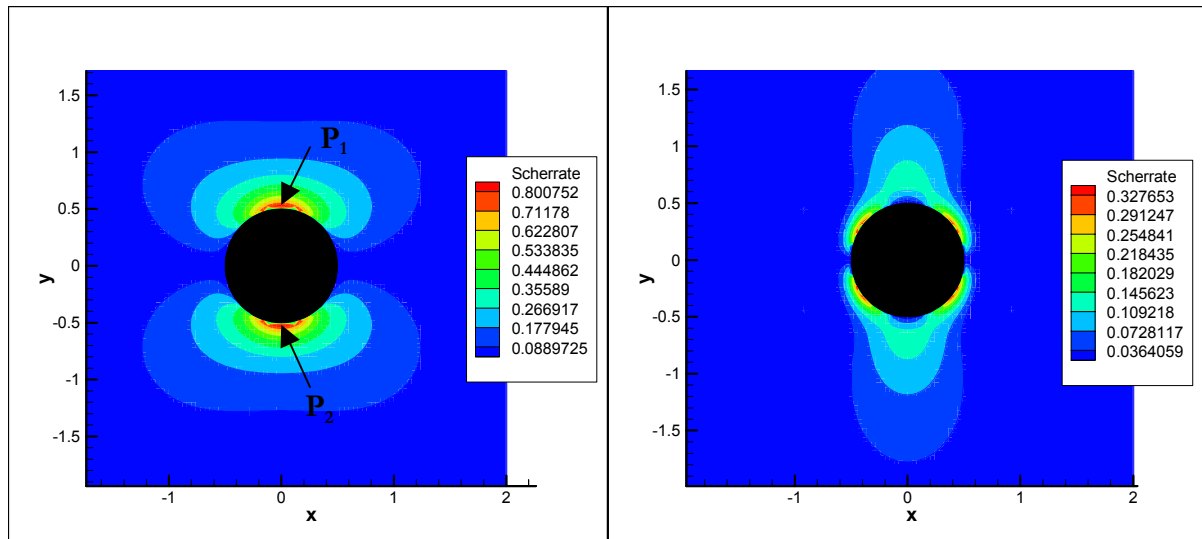


Bild 4-6: Normiertes Scherratenfeld (bezogen auf die maximale Scherrate) um eine Kugel bei rein viskoser Umströmung (berechnet nach [114]). Die Kugel bewegt sich in x-Richtung mit einer konstanten Geschwindigkeit. Die x- und y-Koordinaten sind bezogen auf den Kugeldurchmesser a) Geschwindigkeitsgradient $\partial u/\partial y$. b) Geschwindigkeitsgradient $\partial v/\partial x$

Bild 4-6 zeigt die sich ausbildenden Geschwindigkeitsgefälle um die in einem viskosen Fluid frei fallende Kugel. In dem in Bild 4-6 vorgestellten Beispiel bewegt sich die Kugel mit einer konstanten Geschwindigkeit in x-Richtung. Das sich senkrecht zur Bewegungsrichtung der Kugel ausbildende Scherratenfeld $\partial u/\partial y$ (linkes Bild) ist stärker ausgeprägt als das, welches sich in Bewegungsrichtung der Kugel ausbildet. Die maximale Scherrate wird in den Punkten P1 und P2 (vgl. Bild 4-6) erreicht. In den durchgeführten Experimenten nimmt sie einen Maximalwert von 77 s^{-1} für Wasser mit $T = 20 \text{ °C}$ an. Für die Optische Methode ist es somit möglich, eine Abschätzung bezüglich des vorherrschenden Scherratenbereichs zu machen. Diese Abschätzung ist insbesondere von Bedeutung bei einer Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate.

4.4.2 Induktive Methode zur Messung der Viskosität

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Viskosität wurde noch eine zweite Methode entwickelt, mit der eine Bestimmung der Viskosität unter Druck, bezogen auf die Viskosität unter Normaldruck möglich ist. Das bedeutet, dass es sich um eine relative Meßmethode handelt. Bei dem Viskosimeter handelt es sich um ein Kugelrollviskosimeter mit variablem Neigungswinkel

zwischen 0° und $\pm 90^\circ$ gegen die Horizontale. Die Viskosität wird aus der gemessenen Fallzeit der Kugel – ähnlich wie in Gl. (4-1) - nach folgender Beziehung bestimmt:

$$\eta = K t (\rho_s - \rho_f) \quad (4-4)$$

Dabei ist K ein druck- und temperaturabhängiger Faktor, dessen Bestimmung in 4.4.2.3 eingehender beschrieben wird, t die gemessene Fallzeit, ρ_s die Dichte der Kugel und ρ_f die Dichte des Fluids, dessen Viskosität bestimmt wird.

4.4.2.1 Aufbau des Messsystems

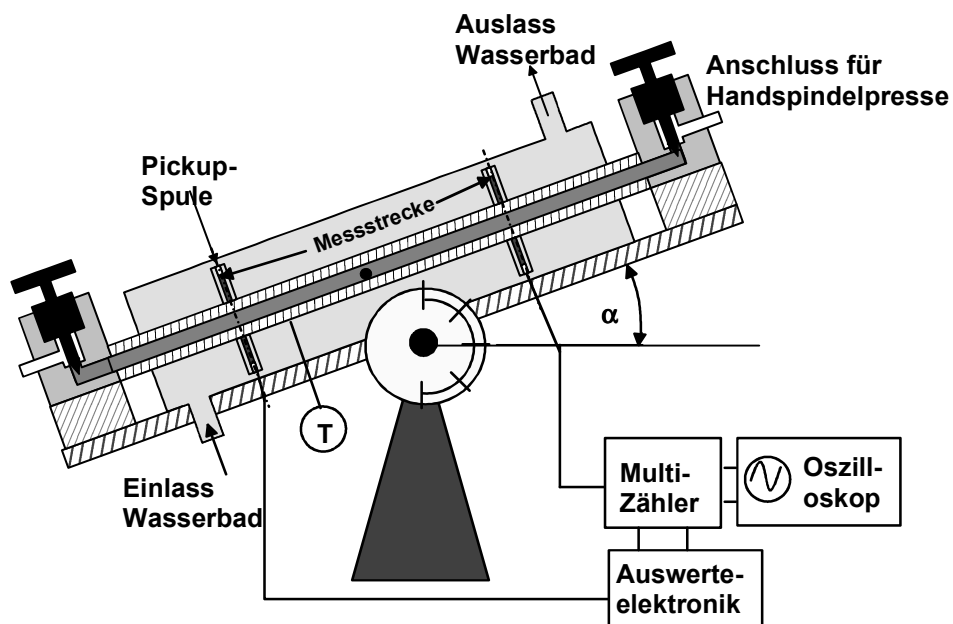


Bild 4-7: Schematischer Aufbau des induktiven Viskosimeters

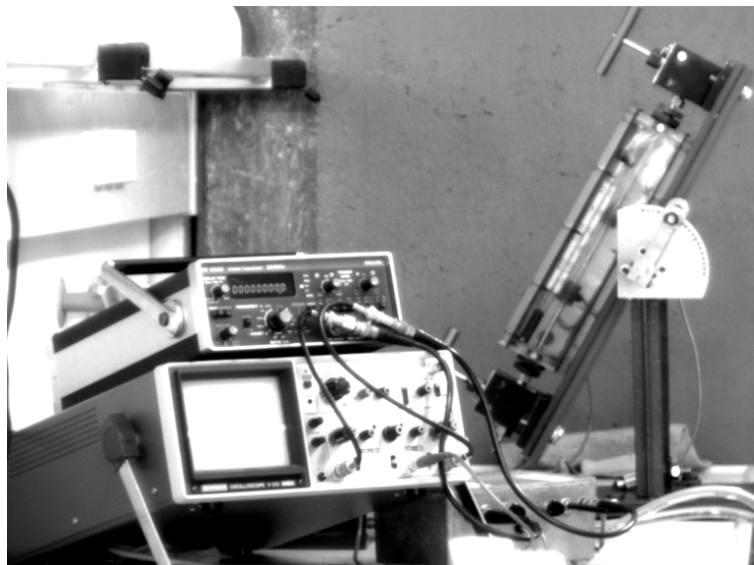


Bild 4-8: Aufbau des induktiven Viskosimeters (Foto)

Der Aufbau des induktiven Viskosimeters ist in Bild 4-7 schematisch dargestellt. Das Viskosimeterrohr ist mit einer flexiblen Hochdruckkapillare (GHT Hochdrucktechnik, Hamburg), die einen Innendurchmesser von 0,16 mm besitzt, mit dem Druckaufnehmer und der Handspindelpresse verbunden³ und somit an die Hochdruckanlage, die Bild 4-4 schematisch zeigt, angebunden. Bei dem induktiven Messsystem handelt es sich um ein bis zu $\pm 90^\circ$ schwenkbares Rohr von einer Länge von 30 cm und einem Innendurchmesser von 1,6 mm, in dessen Inneren eine Wälzlagerstahl-Kugel in exzentrischer Position rollt. Je nach Viskosität wird der nominelle Kugeldurchmesser zwischen 1,0 und 1,4 mm variiert. Bei Durchmessern, die kleiner als 0,1 mm sind, ist eine Kugeldetektion durch das Hochdruckrohr nicht mehr möglich. Zudem steigt die Kugelfallzeit für $d < 0,9$ mm wieder an. Ein mit einem Thermostaten verbundenes Wasserbad umgibt das Messrohr. Die Temperatur im Messrohr wird mit einer Genauigkeit von 0,1 °C eingestellt. Sie wird etwa in der Mitte der Messstrecke direkt an der Rohraußenwand mit einem Pt100-Meßfühler gemessen. Im Innern des Rohres ist innerhalb der Messstrecke eine Temperaturmessung nicht möglich, da durch den Einbau eines Thermoelements die Strömung gestört werden würde.

Die Messstrecke befindet sich in der Mitte des Messrohres, um sicherzustellen, dass sich die Kugel mit konstanter Geschwindigkeit bewegt. Zudem wird der Bodeneinfluss, der sich als Erhöhung des Widerstands bemerkbar macht, verhindert. Die Länge der Messstrecke beläuft sich für niedrigviskose Medien auf 10 cm. Für hochviskose Medien (Speiseöl, Silikonöl) wird sie jedoch auf 2,6 cm verkürzt, um angemessen kurze Messzeiten zu erzielen.

Die Kugel wird durch Schwenken des Rohres in ihre Anfangsposition gebracht, bevor die Messung gestartet werden kann. Das Rohr ist auf einer Wippe befestigt, deren Neigungswinkel in Einheiten von 5° verändert werden kann. Nach Positionierung der Kugel in Anfangsposition wird die Messung gestartet. Die Messung der Kugelfallzeit erfolgt berührungslos nach einer induktiven Methode. Der elektronische Messaufbau zur Bestimmung der Fallzeit wurde am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation entwickelt, da in diesem Größenbereich (d.h. Verhältnis zwischen Wandstärke des Rohres und Kugeldurchmesser) kein kommerzielles Messsystem zur Bestimmung der Kugelgeschwindigkeit erhältlich ist. Die Funktionsweise und der Aufbau des induktiven Zeit-Messsystems werden im folgenden Kapitel näher erläutert.

³ Anfangs wurde das Viskosimeter nach Einstellung des Druckes von der Handspindelpresse abgeschraubt und auf die Messwippe befestigt. Durch die flexible HD-Verbindung können jedoch genauere Messungen erzielt werden und die Handhabung wird erleichtert.

4.4.2.2 Aufbau des induktiven Zeit-Messsystems

Die Detektion der Kugel im Hochdruckrohr erfolgt durch zwei außen um das Rohr angebrachte Pickup-Spulen, die sich jeweils in einem parallel geschalteten Schwingkreis befinden. Bei Durchgang der Kugel, die eine von eins verschiedene relative magnetische Permeabilität besitzt, ändert sich die Induktivität der Spule und somit die Charakteristik des Schwingkreises. Auf diese Weise ist es möglich, die Fallgeschwindigkeit der Kugel zu bestimmen. Der Aufbau der Messschaltung ist in Bild 4-9 dargestellt.

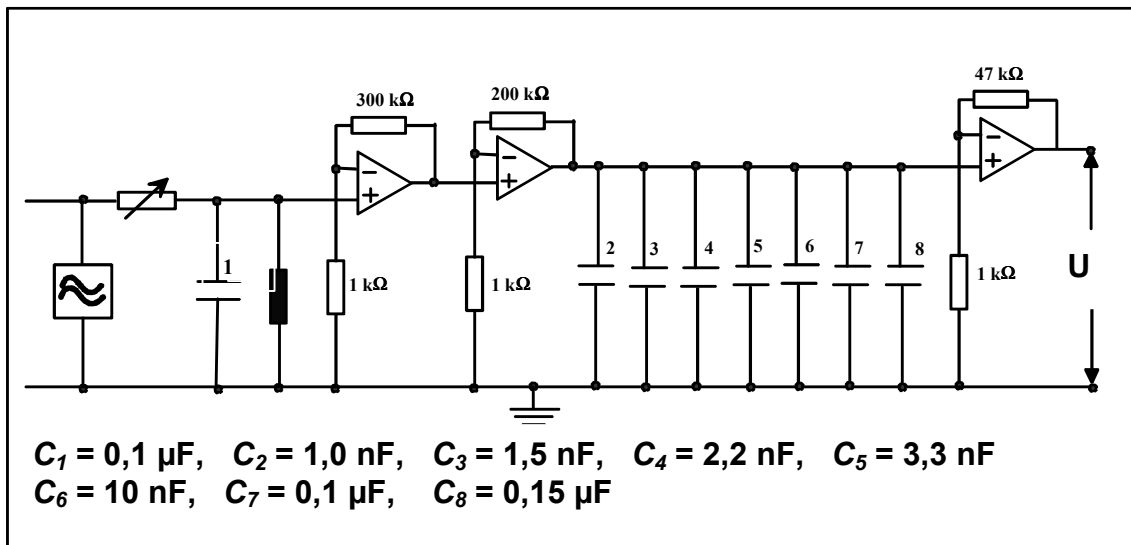


Bild 4-9: Aufbau der Messschaltung für die induktive Zeitmessung

Bei den Schwingkreisen handelt es sich um Schwingkreise mit erzwungener Schwingung. Die Schwingungsenergie wird von jeweils einem Funktionsgenerator (Precision Waveform Generator ICL 8038, Harris Semiconductor) zugeführt, der mit einer konstanten Spannung von 15 V versorgt wird. Der Funktionsgenerator liefert ein Sinussignal. Die Frequenz des Funktionsgenerators kann im Bereich von 0,01 Hz bis 300 kHz verändert werden. Die Frequenzeinstellung erfolgt über ein Tandempotentiometer.

Der Schwingkreis besteht aus einem Kondensator mit einer Kapazität $C = 0,1 \mu\text{F}$ und einer Spule, die um das Hochdruckrohr angebracht ist. Die Spule ist auf einer Halterung aus Polystyrol um das Hochdruckrohr gewickelt. Sie besitzt 70 Windungen und eine Breite von 0,3 mm. Die Induktivität der Luftspule wird durch Einführen des Hochdruckrohres stark verändert. Dies begründet sich darin, dass der Werkstoff des Hochdruckrohres (1.4435) eine relative magnetische Permeabilität größer als eins besitzt. Der Spulendraht hat einen Durchmesser von 0,1 mm. Da die Position der Spulen die Begrenzungen der Messstrecke bestimmen, befinden sie sich im Wasserbad, um eine möglichst gleichmäßige Temperierung der Probe zu erreichen. Um ein

Eindringen von Wasser zu verhindern, wurden die Spulenkörper mit Epoxidharzkleber und Silikonmasse abgedichtet.

Die Eigenfrequenz ω_0 errechnet sich aus der Kapazität C des Kondensators und der Induktivität L der Spule:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (4-5)$$

Mit dem Tandempotentiometer wird der Funktionsgenerator auf die Eigenfrequenz des Schwingkreises eingestellt (Resonanzfall). Bei Durchgang der Kugel ändert sich die Induktivität der Spule und somit auch die Eigenfrequenz des Schwingkreises. Zudem verändert sich der komplexe Leitwert und somit die Schwingungsamplitude. Bei Durchtritt der Kugel durch die Spule sinkt also die Spannungsamplitude um etwa 1 mV ab und kann somit nach geeigneter Aufbereitung des Signals detektiert werden. Die geringe Signalstärke ist durch die starke Abschirmung des Hochdruckrohres begründet. Eine genaue Berechnung des Spannungsabfalls ist nicht möglich, da die magnetischen Permeabilitäten des Hochdruckrohr-Materials, der Wälzlagerstahl-Kugeln sowie des Messfluids nicht bekannt sind.

Da der durch die Kugel hervorgerufene Spannungsabfall sich als sehr klein erweist, sind zwei Operationsverstärker (Typ LF356, Fa. National Semiconductor, USA) nachgeschaltet. Die Spannungsversorgung der Operationsverstärker und des Funktionsgenerators erfolgt über ein Netzgerät (NG 309, Beha, Glottertal), welches eine Konstantspannung von $\pm 15V$ liefert. Das durch den Kugeldurchtritt induzierte Signal ist der Wechselfrequenz des Schwingkreises überlagert. Seine Frequenz hängt von der Geschwindigkeit der Kugel im Rohr ab und liegt im Bereich von wenigen Hertz. Da die Erregerfrequenz des Schwingkreises die Größenordnung von kHz annimmt, kann ein Tiefpassfilter dazu verwendet werden, die hohen Frequenzen abzufiltern. Der Tiefpassfilter setzt sich zusammen aus einem Widerstand ($R = 40 \text{ k}\Omega$) und mehreren parallel dazu geschalteten Kondensatoren mit Kapazitäten im Bereich von 1 nF bis 150 nF. Der so geschaltete Tiefpassfilter lässt die Frequenzen im Bereich von 1-10 Hz passieren [115].

Nach einer weiteren Verstärkung mit einem Operationsverstärker (Typ OPA77F, Fa. Burr-Brown) besitzt das Ausgangssignal eine Stärke von 30 V. Bild 4-10 illustriert schematisch den zeitabhängigen Verlauf des Ausgangssignals.

Das Ausgangssignal triggert einen Zähler (PM 622, Philips), der die Fallzeit der Kugel misst. Die Triggerspannung wird auf 0 V eingestellt. Die Grundlinie des Signals wird vor der Messung mit Hilfe eines Oszilloskops (V-212, Hitachi) und eines Spindelpotentiometers auf + 15 V eingestellt. Die Triggerung des Signals erfolgt beim Nulldurchgang der absteigenden Flanke. Zum Zeitpunkt

der Triggerung befindet sich die Kugel nicht in der Mitte der Spule. Dieser Effekt wird aber durch baugleiche Spulen und gleiche Einstellung der Grundlinie des Spannungssignals ausgeglichen.

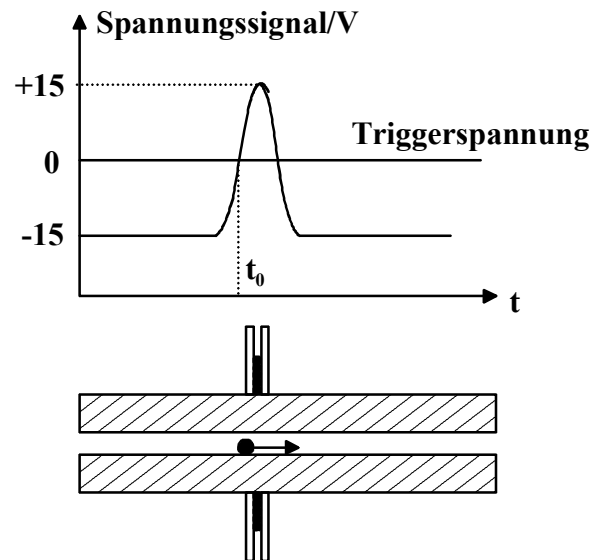


Bild 4-10: zeitabhängiger Verlauf des Ausgangssignals (schematisch)

4.4.2.3 Temperatur- und druckabhängige Kalibrierung des Viskosimeters

Bewegung der Kugel im geneigten Fallrohr

Die Viskositätsmessungen wurden im geneigten Fallrohr durchgeführt, da die Reproduzierbarkeit der Kugelfallzeit gegenüber dem senkrechten Fallrohr verbessert ist, siehe z.B. [57, 116]. Im senkrechten Rohr ergibt sich ein sehr großer Fehler durch nicht exakt zentrischen Fall der Kugel, insbesondere, wenn das Durchmesser Verhältnis d/D zwischen Kugel und Rohr nahe bei eins liegt. Im geneigten Fallrohr bewegt sich die Kugel reproduzierbar exzentrisch. Der freie Fließquerschnitt nimmt eine sichelförmige Form an. Der Bewegungszustand der Kugel hängt vom Durchmesser Verhältnis d/D und vom Neigungswinkel α des Rohres ab. Der Staupunkt ist gegenüber dem zentrischen Bewegungszustand in Richtung Rohrwand verschoben, vgl. Bild 4-11. In einem mitbewegten Koordinatensystem umströmt das Fluid die Kugel im Uhrzeigersinn auf einem Großteil der Kugeloberfläche, in der Nähe der Rohrwand ist die Umströmung entgegen dem Uhrzeigersinn. Die dort wirkenden Schubspannungen nehmen jedoch aufgrund des sehr engen Spaltes größere Werte an. Das resultierende Gesamtmoment bestimmt den Drehsinn der Kugel. Die Umströmung der Kugel ist in Bild 4-11 dargestellt, ebenso die verschiedenen Bewegungszustände der Kugel [117].

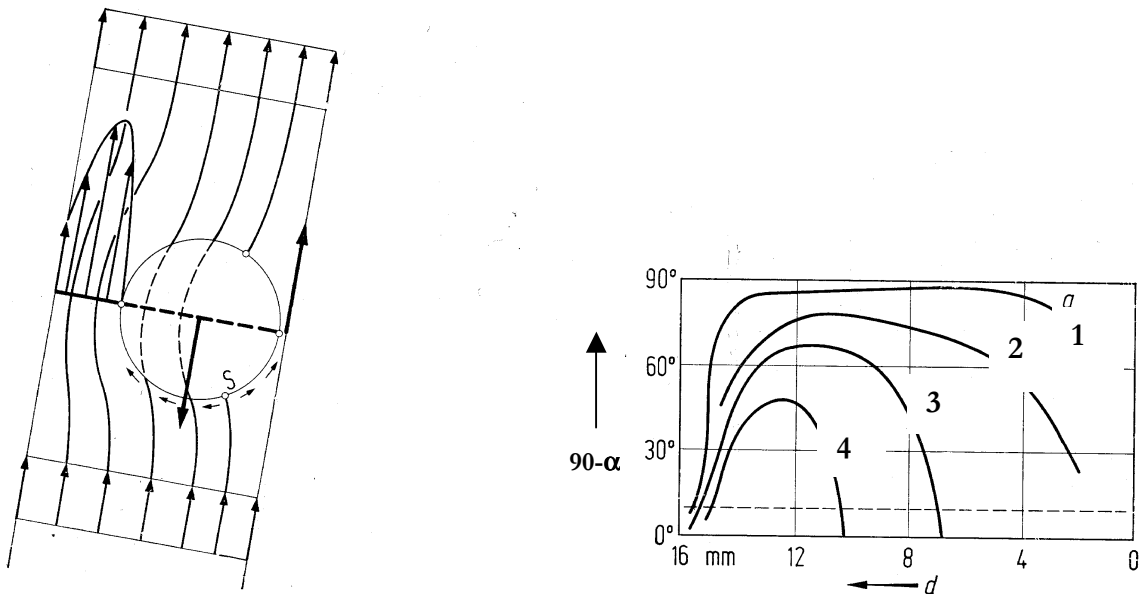


Bild 4-11: linkes Bild) Schematische Darstellung der Stromlinien bei der rein viskosen Umströmung der exzentrisch fallenden Kugel; rechtes Bild) Bewegungszustand der Kugel in Abhängigkeit von Neigungswinkel und Durchmesser Verhältnis

Das rechte Bild der Bild 4-11 stellt die möglichen Bewegungszustände, welche die Kugel einnehmen kann, in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser d und vom Neigungswinkel α dar. Das Messrohr besitzt in diesem Beispiel einen Durchmesser von 16 mm. Oberhalb der Kurve 1 findet reines Vorwärtsrollen der Kugel statt. Die Kurve 3 bezieht sich auf reines Gleiten. Zwischen den Kurven 1 und 3 findet eine Mischung zwischen Vorwärtsrollen und Gleiten statt. Die Kurve 2 entspricht einem Bewegungszustand, in dem sich die Kugel um einen Winkel von $0,4\pi$ nach vorne dreht, während ihr Schwerpunkt den Weg πd zurücklegt. Die Kurve 4 entspricht der Kurve 3 mit dem Unterschied, dass sich die Kugel rückwärts (d.h. im Uhrzeigersinn) dreht. Nach Fritz et al. [118] ist der Messfehler im Bereich des reinen Vorwärtsrollens am geringsten. Die Messungen wurden überwiegend im Bereich des reinen Vorwärtsrollens ausgeführt.

Eine theoretische Beschreibung des Bewegungszustands der Kugel mit analytischen Methoden existiert bisher nicht. Aus einer solchen Beschreibung könnte der Kalibrierfaktor K theoretisch bestimmt werden. Wenn das Durchmesser Verhältnis d/D jedoch nahe bei eins liegt, würden geringste Unsicherheiten in der Messung von D und d zu sehr großen Fehlern führen. Zudem würden kleine Abweichungen von der Kugelform große Messfehler verursachen. Deshalb wird der Kalibrierfaktor experimentell bestimmt. Der Kalibrierfaktor K beschreibt den Gesamtwiderstand, den die Kugel bei der Bewegung erfährt und ist für rein viskose Umströmung ($Re \ll 1$) abhängig vom Neigungswinkel α sowie vom Durchmesser Verhältnis d/D . Das Durchmesser Verhältnis d/D ist bedingt durch die Wärmeausdehnung und Kompressibilität des Kugel- und Rohrmaterials abhängig von Druck und Temperatur. Somit ist der Kalibrierfaktor

druck- und temperaturabhängig. Im folgenden wird die druck- und temperaturabhängige Kalibrierung kurz erläutert.

Abhängigkeit des Kalibrierfaktors von der Temperatur

Die temperaturabhängige Kalibrierung wurde unter Normaldruck durchgeführt. Der Kalibrierfaktor wird durch Aufnahme der Kugelfallzeit in einem Fluid bekannter Viskosität bestimmt. Da im Laufe der Versuche sowohl die Kugeln mehrmals als auch das Viskosimeterrohr einmal ausgewechselt wurden und zudem je nach Fluid mit unterschiedlichen Neigungswinkeln α und Kugeldurchmessern d gearbeitet wurde, wurde aus Gründen der Genauigkeit die Druckabhängigkeit der Viskosität relativ zum Normaldruck-Wert bestimmt. Der Normaldruck-Wert wurde der Literatur entnommen oder mit einem Normaldruck-Standardmessverfahren bestimmt (vgl. Abschnitt 4.3.1). Zur zusätzlichen Überprüfung wurde in einigen Fällen die Kalibrierung an Wasser durchgeführt.

Für die Messung an Wasser bei Temperaturen unter 0 °C ist die Bestimmung der Viskosität relativ zum Normaldruck-Wert nicht möglich, da das Wasser in Form von Eis vorliegt. Deshalb wurde für Wasser bei Temperaturen unter 0°C der Kalibrierfaktor linear extrapoliert. Die Abhängigkeit des Kalibrierfaktors von der Temperatur ist jedoch gering in dem hier betrachteten Temperaturbereich, da sich der isobare Wärmeausdehnungskoeffizient des Kugelmateriale nur sehr geringfügig von dem des Rohrmateriale unterscheidet. Höppler [116] gibt ebenfalls eine Beziehung zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Kalibrierfaktors, bezogen auf eine Referenztemperatur, an. Diese Beziehung berücksichtigt aber nur die Änderung der Kugeldichte.

Abhängigkeit des Kalibrierfaktors vom Druck bei konstanter Temperatur

Die Abhängigkeit des Kalibrierfaktors vom Druck kann nicht auf die gleiche Weise wie die Temperaturabhängigkeit ermittelt werden, da in dem hier betrachteten Druckbereich verlässliche Daten aus der Literatur fehlen. Da die Abhängigkeit des Kalibrierfaktors vom exzentrischen Spalt jedoch bekannt ist [116, 119, 120] und die druckabhängige elastische Aufweitung des Viskosimeterrohres berechnet werden kann [121, 122], ist es möglich, durch Kombination beider Informationen die Druckabhängigkeit des Kalibrierfaktors zu ermitteln. Dies erlaubt eine Kalibrierung unabhängig von bekannten Hochdruck-Viskositätsdaten, die meist mit relativ großen Messunsicherheiten behaftet sind. Die Vorgehensweise, nach der die Berechnung der elastischen Aufweitung des autofrettierten Rohres durchgeführt wurde, sowie die Gleichungen zur Berechnung der Gesamtspannung stellt Anhang B dar. Bild 4-12 zeigt den Spannungszustand für sowohl die radiale als auch die tangentielle Komponente, bezogen auf die Streckgrenze σ_f . Der Radius r bezieht sich auf den Innenradius r_i des Rohres. Die senkrechte Linie stellt den

Grenzradius zwischen plastischer und elastischer Verformung dar. Die Berechnungen des Grenzradius erfolgten anhand der Verfahren von *Siebel und Schwaigerer* [123] bzw. *Prager und Hodge* [124]. Die Berechnung der Eigenspannungen wurde nach dem Verfahren von *H. von Jürgensonn* [125] durchgeführt (vgl. Anhang B).

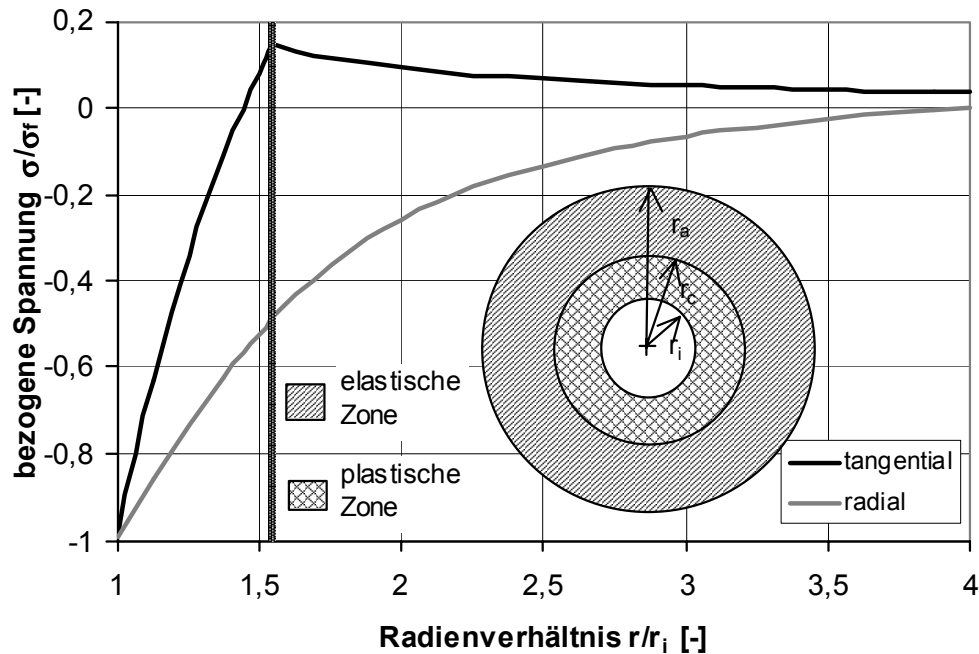


Bild 4-12: Spannungsverlauf entlang des bezogenen Radius r/r_i für die tangentiale und die radiale Komponente sowie schematischer Querschnitt durch das Viskosimeterrohr nach partieller Autofrettage.

Bei Kenntnis der druckabhängigen elastischen Aufweitung des Rohres lässt sich die Druckabhängigkeit des Kalibrierfaktors nach Höppler [116] ermitteln. Die Abhängigkeit des Kalibrierfaktors vom Druck ist in Bild 4-13 dargestellt.

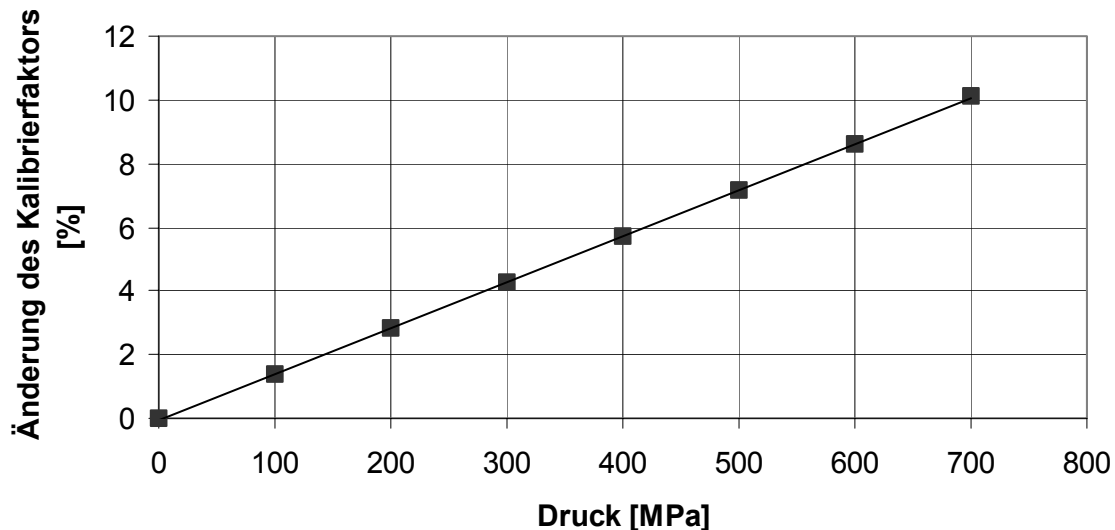


Bild 4-13: Abhängigkeit des Kalibrierfaktors vom Druck für eine Kugel mit $d = 1,4$ mm, bezogen auf den Wert des Kalibrierfaktors unter Normaldruck

Abhängigkeit der Dichteverhältnisse $\Delta\rho$ von Druck und Temperatur

Die Abhängigkeit der Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$ von Druck und Temperatur muss für die Bestimmung der Viskosität bekannt sein. Die Temperaturabhängigkeit der Fluidichte ρ_f bei Normaldruck ist bekannt oder kann mit Standard-Messmethoden ermittelt werden (vgl. 4.3.1). Für die Druckabhängigkeit der Dichte existieren neben Wasser [46] für Lebensmittelinhaltsstoffe im Allgemeinen keine Werte. Die Dichtewerte der übrigen hier betrachteten Lebensmittelinhaltsstoffe wurden durch einen Kompressionstest bestimmt, welcher nachfolgend näher erläutert wird. Der Fehler, der durch die Unsicherheit in der Fluidichte ρ_f hervorgerufen wird, berechnet sich aus Gl. (4-4) durch Fehlerfortpflanzung zu

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{-\Delta\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \quad (4-6)$$

Zieht man die Änderung der Dichte im Druckbereich bis 700 MPa, die bei maximal 30% liegt, und die Tatsache, dass $\rho_s \gg \rho_f$ ist, in Betracht, so ergibt sich ein relativer Fehler, der unterhalb von 0,05 liegt, selbst wenn die Druckabhängigkeit der Dichte unberücksichtigt bleibt. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Feststoffdichte ρ_s ist wesentlich geringer als diejenige fluider Medien. Sie lässt sich bei Kenntnis von α und κ jedoch abschätzen:

$$\rho(T) = \frac{\rho(T_0)}{1 + \alpha(T - T_0)} \quad , \quad (4-7)$$

$$\rho(p) = \frac{\rho(p_0)}{1 - \kappa(p - p_0)} \quad .$$

Bestimmung der Druckabhängigkeit der Dichte

Die Druckabhängigkeit der Dichte wird nach folgender Methode bestimmt: An die Handspindelpresse und den Druckaufnehmer wird ein ca. 1m langes Hochdruckrohr (vgl. Bild 4-4) angeschraubt, welches mit einem Ventil verschlossen wird. Aufgrund der bekannten Geometrie ist das Volumen der Anlage V_0 bei Normaldruck bekannt, ebenso die Dichte ρ_0 . Daraus kann die Masse m des Fluids im System berechnet werden. Mit der Handspindelpresse (vgl. 4.4.1) wird schrittweise das Volumen um einen bestimmten Betrag $\Delta V(p)$ reduziert und der Druck gemessen. Daraus resultiert das druckabhängige Volumen und die Druckabhängigkeit der Dichte. Die Änderung der Dichte mit dem Druck wird nach

$$\rho(p) = \frac{m}{V_0 - \Delta V(p) + \Delta V_{\text{kor}}(p)} \quad , \quad (4-8)$$

ermittelt. Da das Volumen des Systems sich unter Druck jedoch vergrößert, wird ein druckabhängiges Korrekturvolumen $\Delta V_{\text{kor}}(p)$ eingeführt. Das Korrekturvolumen wird durch Kalibrierung mit Wasser ermittelt, für das gesicherte Dichtedaten unter Druck vorliegen [46]. Die Abhängigkeit des Korrekturvolumens ΔV_{kor} bezogen auf V_0 ist in Bild 4-14 dargestellt.

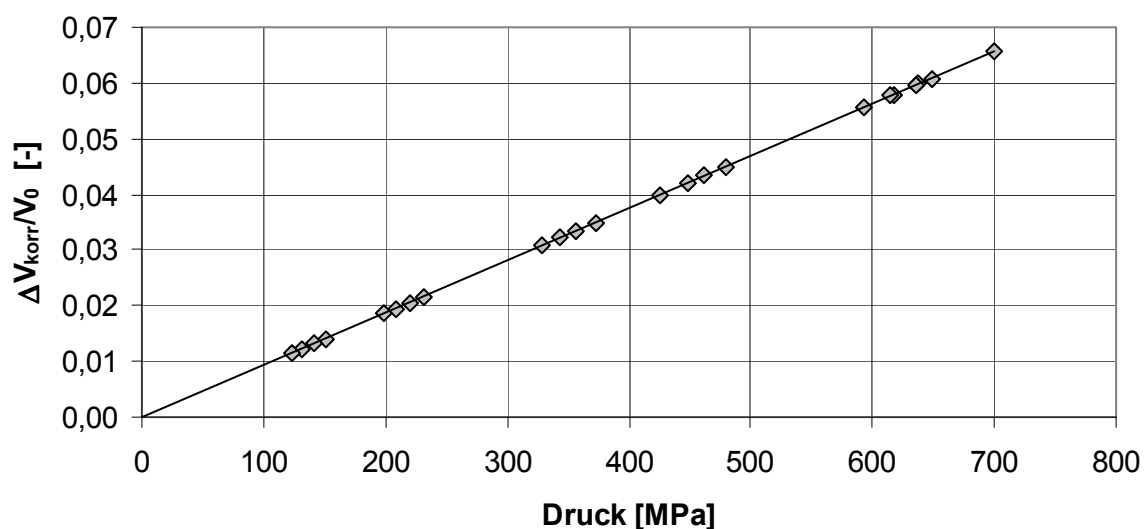


Bild 4-14: Druckabhängige Aufweitung des zur Dichtebestimmung verwendeten Systems, angegeben als relative Aufweitung bezogen auf V_0

Die in diesem Kapitel dargestellten Messmethoden erlauben nun eine genaue Bestimmung unbekannter Viskositäten fluider Lebensmittelinhaltsstoffe unter Druck. Da die Kalibrierung des induktiven Messsystems unabhängig von den mit der optischen Messtechnik ermittelten Daten erfolgt, dient ein Vergleich zwischen beiden Messgeräten ihrer Validierung. Diese wird im nächsten Kapitel detailliert erläutert.

5 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Viskositätsmessungen an den betrachteten Lebensmittelinhaltsstoffen dargestellt und diskutiert. Für Zucker- und Proteinlösungen werden die Ergebnisse hier nur kurz diskutiert, da im Abschnitt 5.2.3 eine ausführlichere Interpretation des Viskositätsverhaltens folgt.

5.1.1 Validierung der entwickelten Messsysteme

Zunächst sollen die Messergebnisse beider Systeme verglichen werden. Es muss geprüft werden, ob beide Messsysteme unter Normaldruck zum gleichen Viskositätswert führen und ob die druckabhängigen Korrekturen beider Systeme korrekt sind. Ein Vergleich mit Literaturdaten für reine Medien wird ebenfalls durchgeführt.

5.1.1.1 Validierung des induktiven Messsystems

Beim induktiven Messsystem muss neben der druckabhängigen Kalibrierung noch eine neigungswinkelabhängige Kalibrierung durchgeführt werden, die den durch die Rohrwand erhöhten Widerstand einschließt.

Wie in Kap. 4.4.2.3 dargestellt, dehnt sich das autofrettierte Hochdruckrohr bei einem inneren Überdruck elastisch auf. Somit nimmt der Widerstand ab, der durch die Wand auf die Kugel ausgeübt wird. Zudem wird durch den Überdruck im Rohr die Kugel komprimiert. Das Durchmesser Verhältnis Kugel/Rohrinnendurchmesser nimmt ab und die Spaltweite vergrößert sich. Bei Nichtberücksichtigung der Aufweitung des Spaltes resultiert ein Messfehler, der mit zunehmendem Druck zunimmt. Durch die Kompression der Kugel erhöht sich auch deren Dichte, was zu einem verringerten Auftrieb führt. Der druckabhängige Fehler für verschiedene Kugeln ist in Bild 5-1 graphisch dargestellt.

Die Werte aus der druckabhängigen Kalibrierung liegen für die größere Kugel höher, da hier das Durchmesser Verhältnis d/D_i mit $d/D_i = 0,875$ größer als für die kleinere Kugel mit $d/D_i = 0,625$ ist. Bild 5-2 demonstriert die Abnahme des Durchmesser Verhältnisses für beide Kugeln.

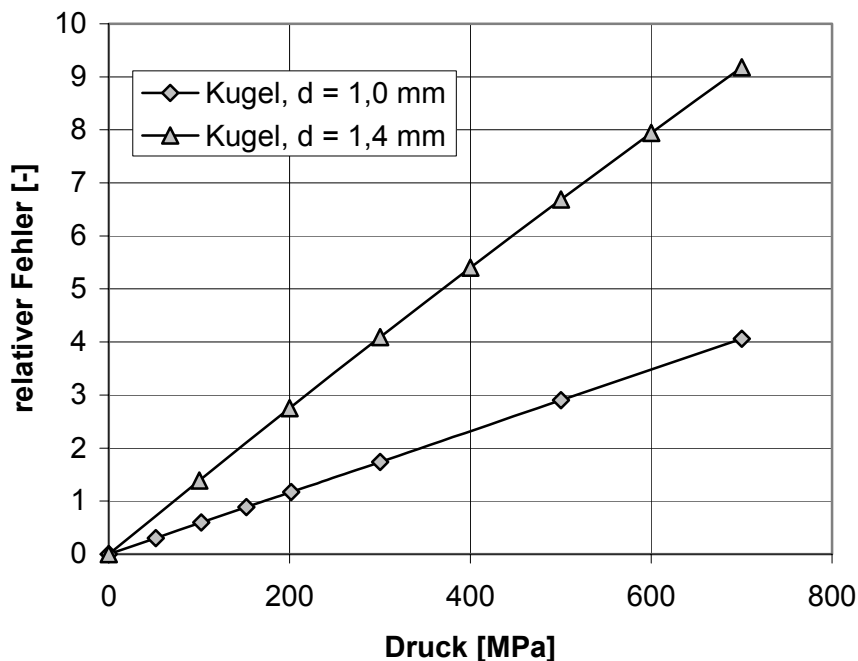


Bild 5-1: Druckabhängige Kalibrierung für zwei verschiedene Kugelgrößen

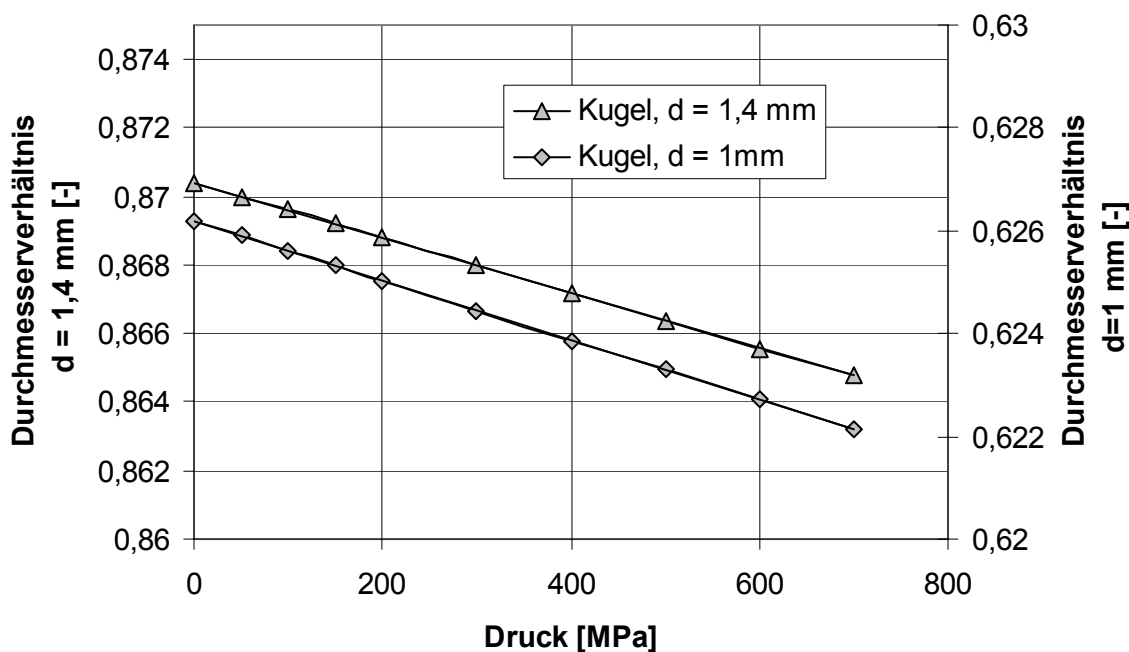


Bild 5-2: Abnahme des Durchmesserverhältnisses zwischen Kugel und Rohr für zwei verschiedene Kugeln mit dem Druck

Wie aus Bild 5-2 ersichtlich, verläuft die Abnahme des Durchmesserverhältnisses linear mit dem Druck. Da ohne Berücksichtigung der druckabhängigen Kalibrierung der Fehler bei höheren Drücken sehr groß werden kann (vgl. Bild 5-1), muss die Korrektur für jeden Messwert durchgeführt werden. Im nächsten Abschnitt werden die korrigierten Messwerte des Induktiven Systems mit den Absolutwerten des Optischen Systems verglichen.

5.1.1.2 Vergleich der Messsysteme

Der Vergleich der Messwerte für die beiden Messsysteme wurde exemplarisch an Wasser und Zuckerlösung bei verschiedenen Temperaturen von 5 bis 40 °C durchgeführt. Die relative Abweichung zwischen den Viskositätswerten ist kleiner als 2,5 % für Zuckerlösung. Für Wasser ist die Abweichung größer und nimmt Werte bis zu 6 % an. Dies ist auf die bei Wasser vorliegenden sehr kurzen Fallzeiten im Bereich von zwei bis drei Sekunden zurückzuführen, die eine große Messunsicherheit hervorrufen. Der Vergleich für die hochviskosere Zuckerlösung demonstriert die hohe Genauigkeit beider Verfahren, wie in Bild 5-4 graphisch dargestellt.

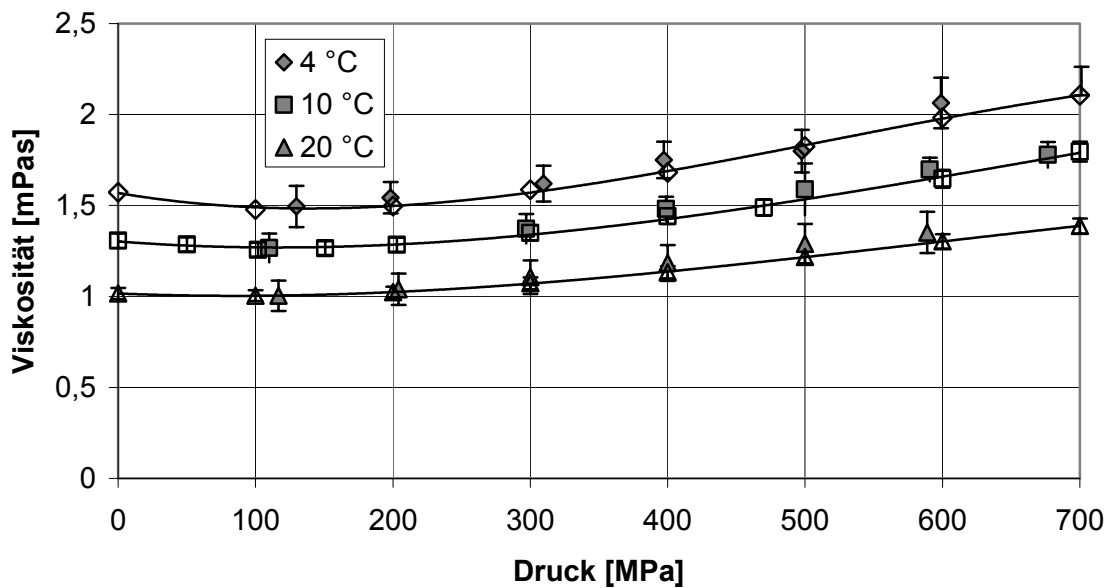


Bild 5-3: Vergleich der gemessenen Viskositäten für Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Die gefüllten Symbole beziehen sich auf die optische Methode, die leeren Symbole auf die induktive Methode. Die Linien repräsentieren an die Messwerte (induktive Methode) angepasste Polynome

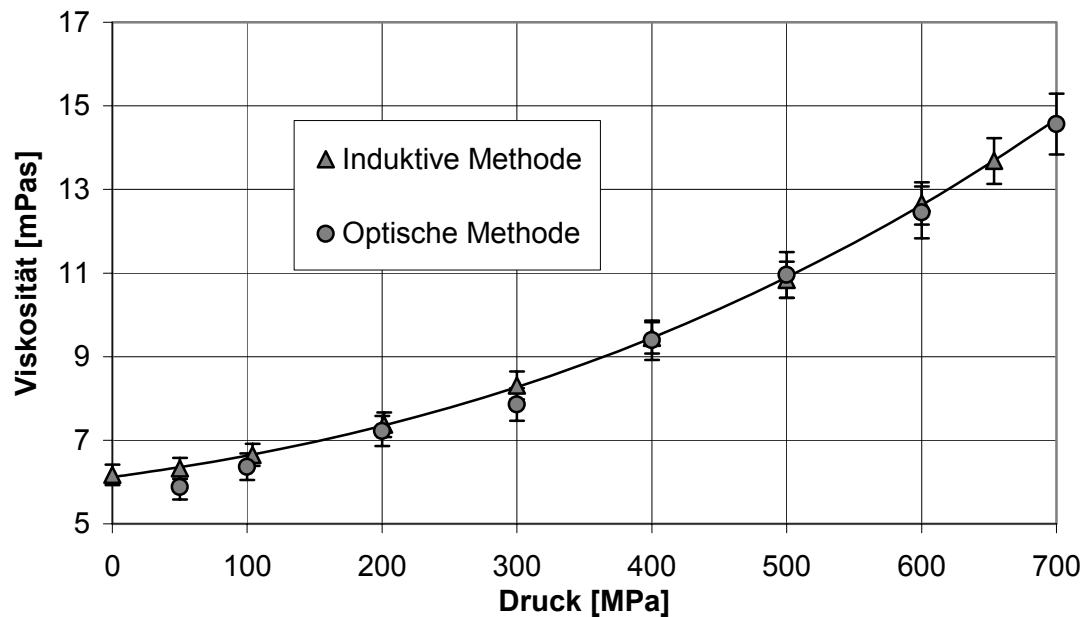


Bild 5-4: Vergleich beider Messsysteme anhand von Zuckerlösung ($w=0,4$) für $T=20^{\circ}\text{C}$. Die Messdaten für die induktive Methode sind durch ein Polynom 3. Grades approximiert

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die druckabhängige Kalibrierung des induktiven Messsystems korrekt ist.

5.1.1.3 Vergleich mit Literaturdaten

Für Wasser existieren jedoch schon einzelne Viskositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bis maximal 1200 MPa (Bett u. Cappi [81], Bridgman [7], Assink [126], DeFries u. Jonas [127], Harlow [57], Horne u. Johnson [128], Isdale u. Spence [88]). Diese Werte können mit den ermittelten Daten aus beiden Messsystemen verglichen werden. Es werden nur die Daten von [7] und [81] zum Vergleich herangezogen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Messdaten in den anderen Arbeiten sich entweder auf andere Temperaturen beziehen oder nicht unabhängig von den Daten aus [81] und [7] ermittelt worden sind, weil diese Daten zur druckabhängigen Kalibrierung verwendet wurden (z.B. Assink [126] verwendet Daten von Bett u. Cappi [81]). Die Ergebnisse sind in Bild 5-5 dargestellt.

Bis zu einem Druck von ca. 400 MPa stimmen die Viskositätsdaten sehr gut mit den Daten von Bridgman [7] und Bett u. Cappi [81] überein. Oberhalb dieses Druckes liegen die in [81] gemessenen Viskositätsdaten systematisch oberhalb der in [7] und in dieser Arbeit gemessenen Daten und erreichen beim Maximaldruck von 700 MPa eine relative Abweichung von 0,1. Für diese Abweichung lässt sich folgender Erklärungsansatz angeben: Im Unterschied zu [7], der eine druckabhängige Korrektur der Apparateabmessungen berücksichtigt hat, wurde in [81] nur die druckabhängige Änderung der Messstrecke berücksichtigt.

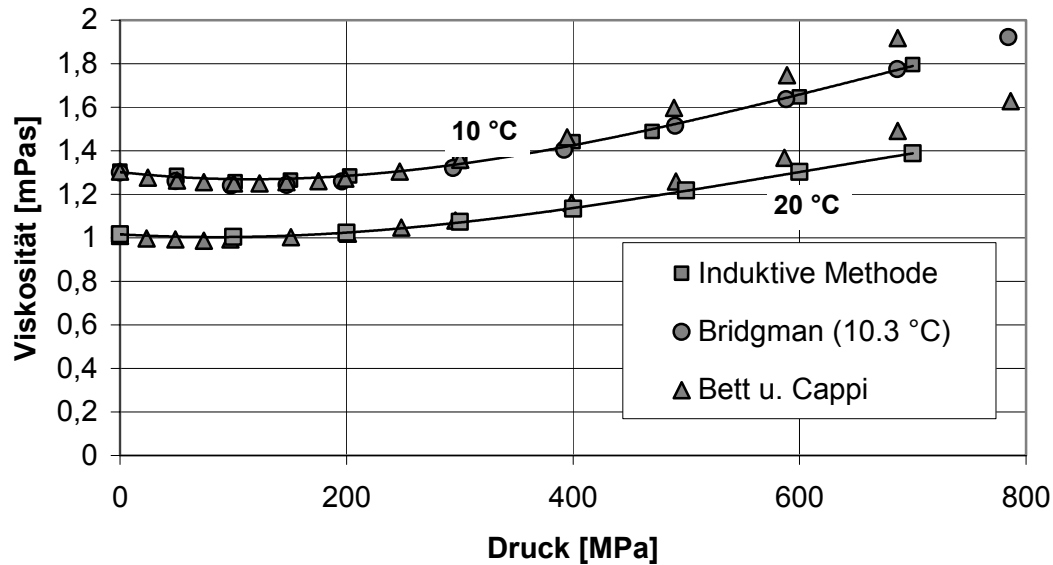


Bild 5-5: Vergleich der induktiven Messwerte mit Literaturdaten von Bridgman [30] und Bett u. Cappi [81]

Die dort durchgeführte maximale Korrektur durch druckabhängige Geräteabmessungen war 0,2%. Die Kompressibilitäten von Fallkörper und Rohr wurden als gleich angenommen. In [81] bestand das Rohr aus rostfreiem Stahl und der Fallkörper aus rostfreiem Stahl mit einem Weicheisenkern. Es liegt daher nahe, dass die in [81] gemachte Annahme nicht ganz korrekt ist. Da Weicheisen eine etwas geringere Kompressibilität als rostfreier Stahl besitzt [113], müsste sich der Zylinderspalt mit zunehmendem Druck leicht verengen und eine Erhöhung der Fallzeit bewirken. Diese Erhöhung ist umso größer, je näher das Durchmesser Verhältnis von Fallkörper zu Rohr an eins liegt. Im betrachteten Fall ist das Durchmesser Verhältnis 0,973. In diesem Falle würde eine relative Verengung des Spaltes um 0,1% eine Erhöhung der Fallzeit um 18,6% bewirken. Dies könnte eine Erklärung für die mit zunehmendem Druck größer werdende Abweichung in [81] sein.

Ein weiterer Vergleich mit Literaturdaten wurde für Silikonöl anhand von Messungen von Bridgman [129] durchgeführt.

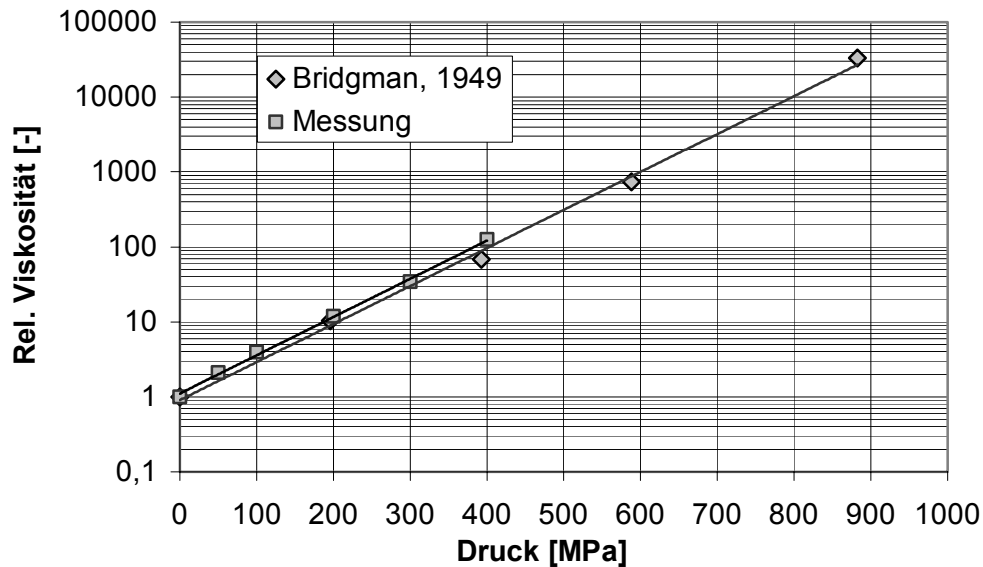


Bild 5-6: Vergleich der druckabhängigen Viskosität für $T = 20\text{ °C}$, bezogen auf die Viskosität bei Normaldruck, von Silikonöl mit Werten von Bridgman [129]

Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung bis 300 MPa. Für 400 MPa liegt der Wert von Bridgman um ca. 100% unterhalb des hier gemessenen Wertes. Dies liegt zum einen darin begründet, dass Bridgmans Daten [129] sich auf eine etwas höhere Temperatur beziehen (24 °C im Vergleich zu 20 °C in dieser Arbeit) und sich auch die Kettenlänge der betrachteten Silikonöle leicht unterscheidet. Bridgman gibt Messwerte für eine Kettenlänge von 8 an. Hier wird hingegen ein Silikonöl mit einer Kettenlänge von 10 betrachtet.

5.1.2 Ergebnisse zur Druckabhängigkeit der Dichte der untersuchten Fluide

Für die Messung der Viskosität muss die Druckabhängigkeit der Dichte der untersuchten Fluide bekannt sein. Da mit Ausnahme von Wasser für die untersuchten Fluide keine Daten zur Druckabhängigkeit der Dichte bzw. Kompressibilität bekannt sind, wurden einzelne Kompressionstests zur Messung der Dichte durchgeführt. Die Kompressionstests wurden für wässrige Lösungen bei den höchsten hier betrachteten Konzentrationen durchgeführt, da die maximale Abweichung vom Verhalten des reinen Wassers erwartet wird. Die Ergebnisse sind im folgenden kurz dargestellt. Zur Approximation der gemessenen Werte wurde die Tait-Gleichung

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - B \ln\left(\frac{A + p}{A + p_0}\right)} \quad (5-1)$$

verwendet, welche gemäß den Untersuchungen in [130] die Druckabhängigkeit der Dichte gut approximiert. Hierin ist ρ_0 die Dichte beim Referenzdruck p_0 . Als Referenzdruck dient hier der Normaldruck. A und B sind temperaturabhängige Größen.

Zuckerlösung

Die Druckabhängigkeit der Dichte von Zuckerlösungen wurde exemplarisch an einer Saccharoselösung der Konzentration $w = 0,5$ und bei einer Temperatur von 23 °C gemessen. Die Ergebnisse sind in Bild 5-7 dargestellt.

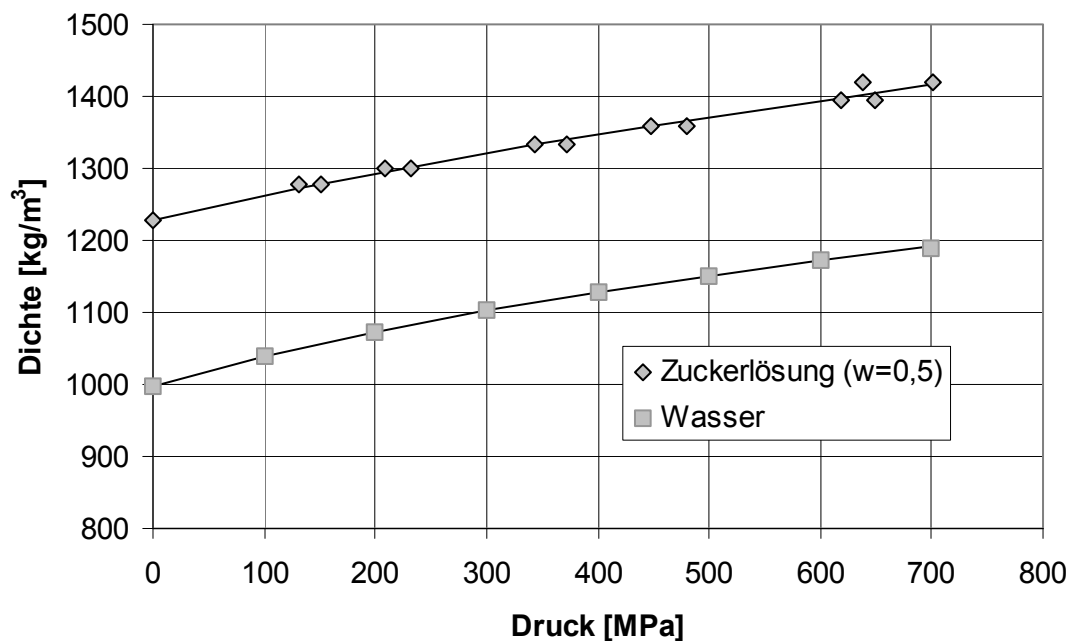


Bild 5-7: Druckabhängigkeit der Dichte von Zuckerlösung ($w=0,5$) im Vergleich zu Wasser für $T = 23\text{ °C}$

Die Daten von Wasser für $T = 23\text{ °C}$ aus [46] sind mit in das Diagramm eingetragen. Beide Kurven wurden durch die Tait-Gleichung approximiert. Die Dichte der Saccharoselösung ist für alle Drücke höher als die von Wasser, die Kurven verlaufen jedoch annähernd parallel. Die Tait-Gleichung ergibt eine gute Approximation der gemessenen Daten. Deshalb wurde angenommen, dass die Kompressibilitäten von Wasser und Zuckerlösung annähernd gleich sind. Somit kann die Dichte einer unbekanntes Zuckerlösung unter Druck berechnet werden aus der Superposition der druckabhängigen Dichte von Wasser und der Dichtedifferenz zwischen Wasser und Zuckerlösung unter Normaldruck in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur [111]. Bild 5-8 dient dem Vergleich der superponierten Wasser-Kurve mit der gemessenen Kurve der Zuckerlösung.

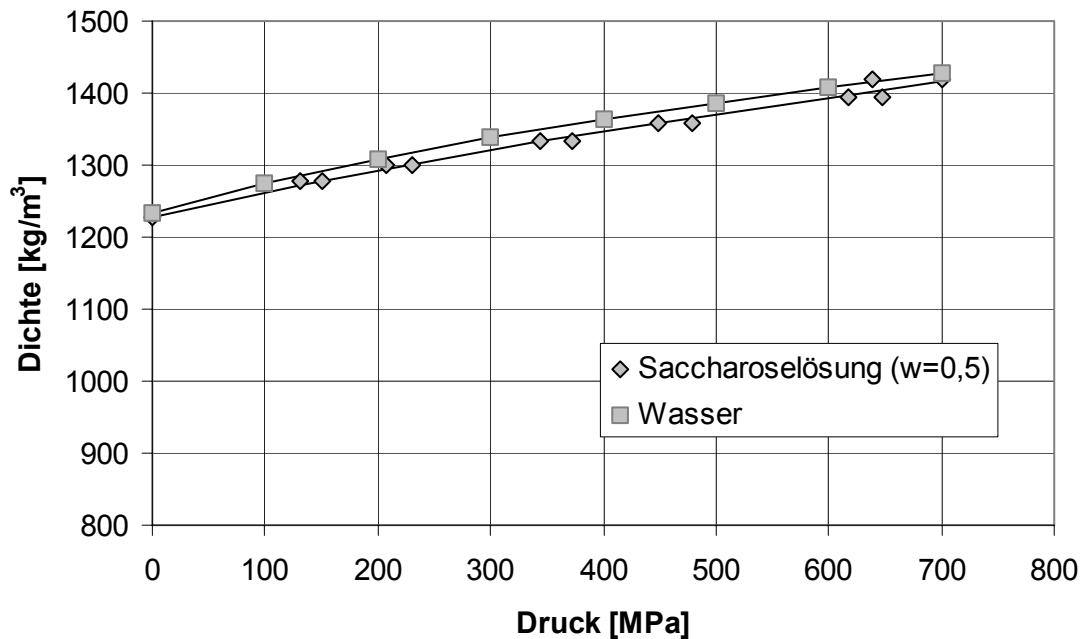


Bild 5-8: Vergleich der superponierten Kurve aus Wasser mit den gemessenen Dichten der Zuckerlösung ($w = 0,5$) für $T = 23 \text{ °C}$

In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu erwähnen, dass die Fehlerfortpflanzung hinsichtlich Abweichungen in der Dichte (vgl. Anhang A) insbesondere beim induktiven Messsystem einen sehr geringen Beitrag zum Gesamtfehler leistet. Die Unsicherheit durch die Fehler bei der Messung der Dichte wird umso kleiner, je größer die Differenz zwischen Kugel- und Fluidichte ist. Ein relativer Fehler der Dichte der Zuckerlösung von 5% bei einem Druck von 700 MPa würde einen Fehler in der Bestimmung der Viskosität von 1% bei der Induktiven Methode und von 7% bei der Optischen Methode nach sich ziehen.

Molkenproteinlösung

Wie für Zuckerlösung wurde auch für Molkenproteinlösung die Dichte bestimmt und geprüft, ob die Druckabhängigkeit der Dichte mit dem Superpositionsprinzip beschrieben werden kann. Die Messung der Dichte wurde für eine Molkenproteinlösung ($w = 0,05$) für $T = 23 \text{ °C}$ durchgeführt. Da die Messung der Viskosität beim Druckauf- und Druckabbau durchgeführt wurde, wurde auch die Dichte beim Auf- und Abbau des Druckes aufgenommen. Die Ergebnisse im Vergleich mit der Superposition sind in Bild 5-9 dargestellt.

Für die untersuchte Molkenproteinlösung stimmt die nach dem Superpositionsprinzip ermittelte Dichte sehr gut mit der gemessenen Dichte überein. Die Messwerte beim Abbau des Druckes liegen geringfügig oberhalb derer beim Druckaufbau. Dieser Hystereseeffekt wird im Kap. 5.1.3.2, in dem die Viskositätsergebnisse vorgestellt werden, erklärt. Die Tait-Gleichung

approximiert die Dichte-Messwerte sowohl beim Aufbau als auch beim Abbau des Druckes sehr gut.

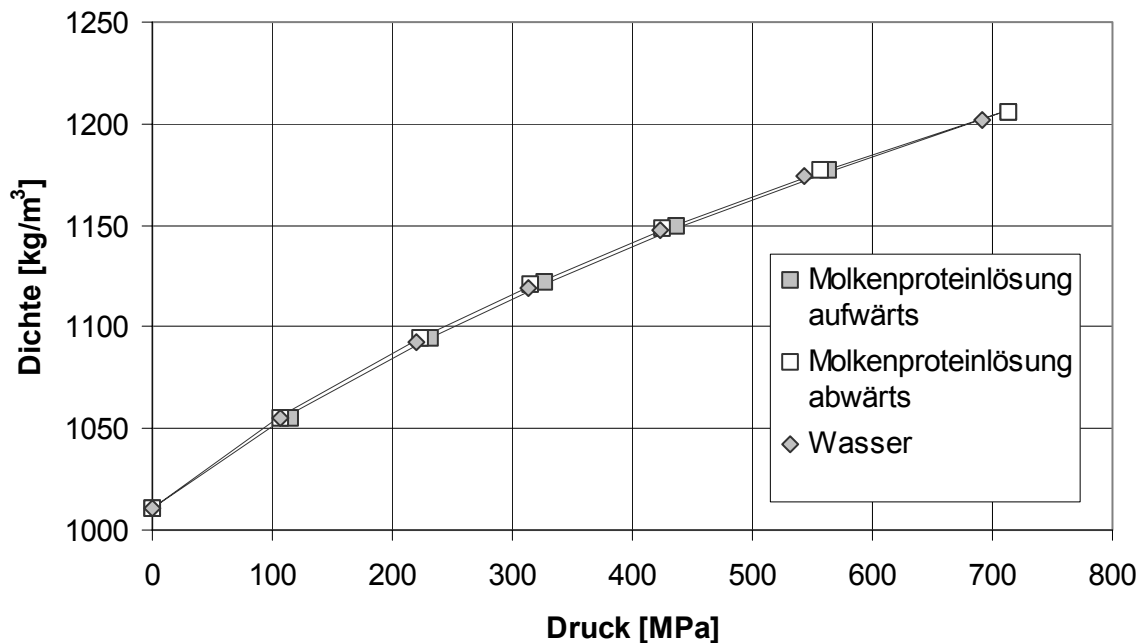


Bild 5-9: Druckabhängigkeit der Dichte von Molkenproteinlösung ($w = 0,05$, $T = 23$ °C) im Vergleich mit der Superposition. Die Messpunkte beim Druckauf- und -abbau wurden durch die Tait-Gleichung (5-1) approximiert.

Triglyceride

Die Druckabhängigkeit der Dichte für die verwendeten Triglyceride wurde exemplarisch an Sonnenblumenöl bei $T = 23$ °C anhand eines Kompressionstests experimentell bestimmt. Das Ergebnis ist in Bild 5-10 im Vergleich zu Wasser aufgezeigt. Die Dichte von Öl ist bei Normaldruck geringer als die von Wasser, nimmt aber mit dem Druck stärker zu. Dies ist deutlicher zu erkennen, wenn anstelle der absoluten die relative Dichte, bezogen auf Normaldruck, aufgetragen wird, siehe Bild 5-11.

Die Abbildungen Bild 5-10 und Bild 5-11 zeigen, dass sich die Tait-Gleichung auch sehr gut zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Dichte von Speiseölen eignet. Diese Aussage trifft zu, obwohl die Kurve sich im niedrigen Druckbereich (bis ca. 200 MPa) auf flüssiges Öl bezieht und im höheren Druckbereich (oberhalb von ca. 300 MPa) auf kristallines Öl, liegen die Messwerte leicht unterhalb der approximierten Kurve. Dies deutet darauf hin, dass die Dichte sich im Bereich des Phasenübergangs nicht sprunghaft ändert (vgl. Kap. 3.1.4 [131]). Da die Viskosität jedoch nur im flüssigen Bereich bestimmt wird und Phasenübergänge nicht Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen sind, soll nicht näher auf diese Phänomene eingegangen werden.

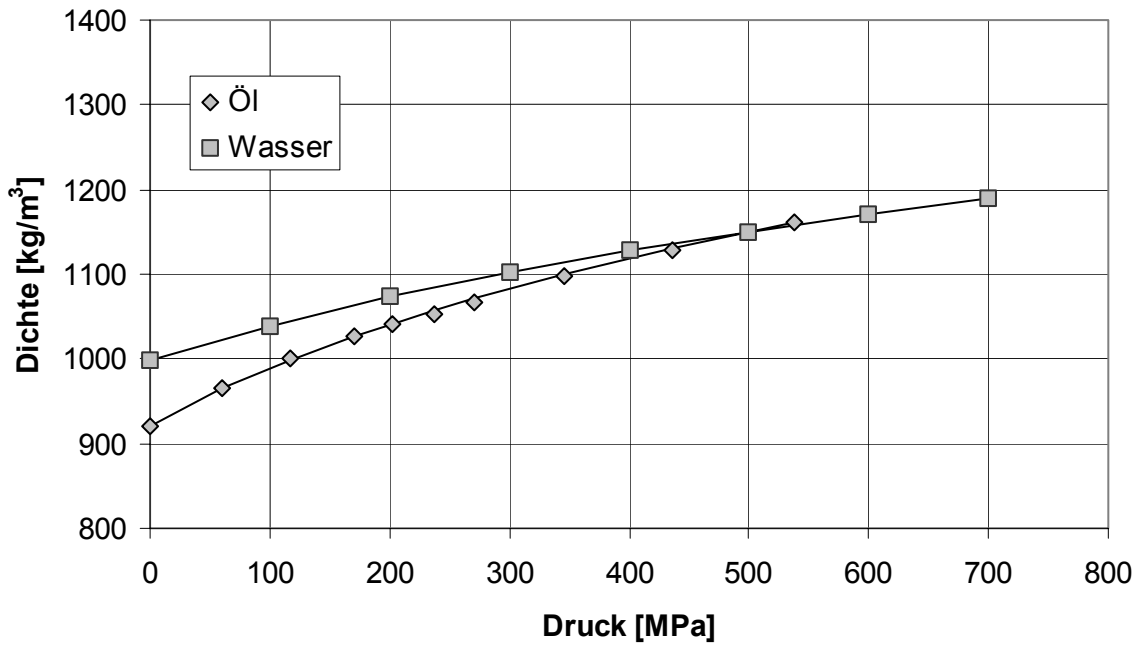


Bild 5-10: Druckabhängigkeit der Dichten von Sonnenblumenöl im Vergleich zu Wasser bei $T = 23 \text{ °C}$

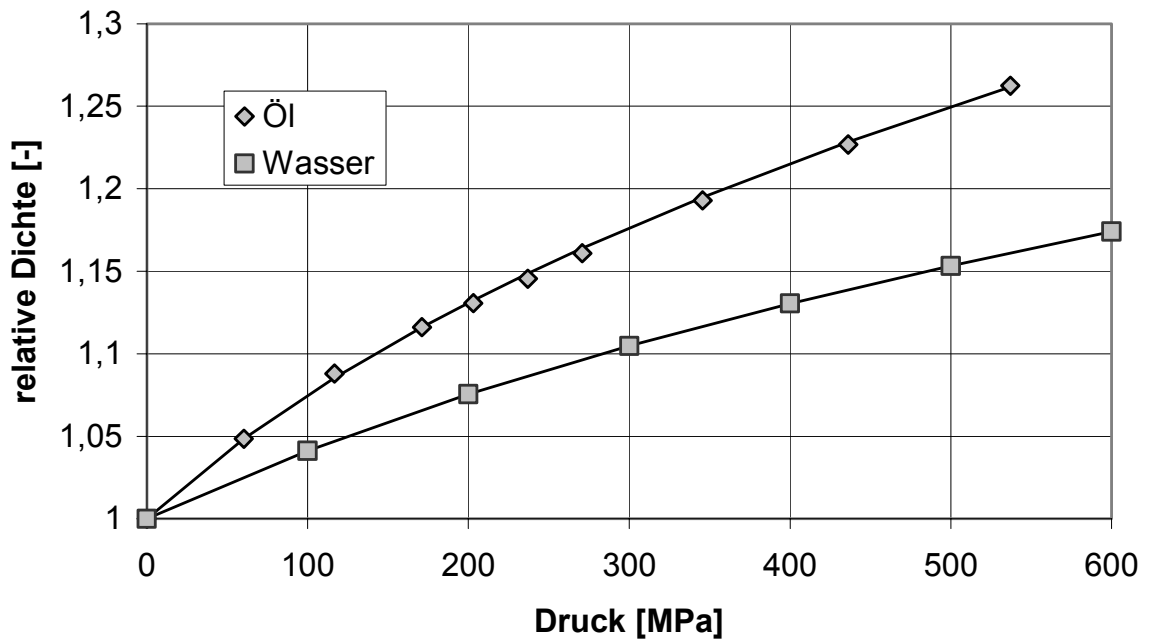


Bild 5-11: Vergleich der relativen Dichte von Wasser und Sonnenblumenöl für $T = 23 \text{ °C}$

5.1.3 Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität sowie des Temperatureinflusses

5.1.3.1 Wasser

Zunächst wird die Druckabhängigkeit der Viskosität von Wasser im Temperaturbereich zwischen -13° und 40°C vorgestellt, da Wasser den Haupt-Inhaltsstoff vieler Lebensmittel bildet und auch häufig als druckübertragendes Medium verwendet wird. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Druck für verschiedene Temperaturen ist in Bild 5-12 dargestellt. Da viele neue Hochdruckanwendungen und Forschungsbereiche sich auf den niedrigen Temperaturbereich beziehen [132, 1, 2], wurden auch Messwerte im Bereich des Phasendiagramms unterhalb von 0°C , in dem Wasser unter Druck noch flüssig ist, aufgenommen.

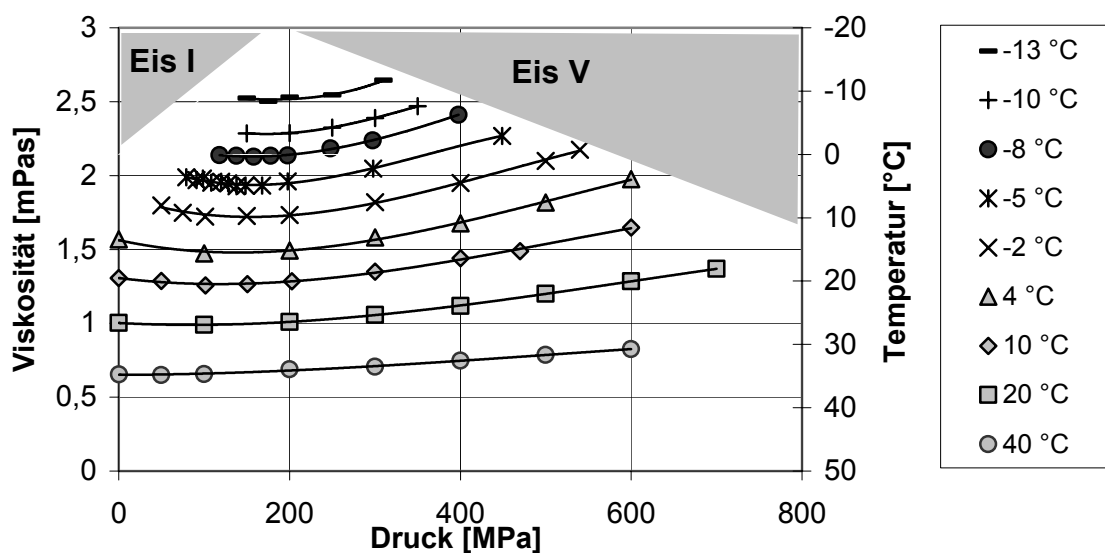


Bild 5-12: Gemessene Viskositätskurven zwischen -13°C und 40°C innerhalb der flüssigen Region des Phasendiagramms. Die Messungen wurden mit dem Induktiven Viskosimeter durchgeführt. Die Messpunkte (Symbole) wurden durch Polynome approximiert. Ein Teil der p - T -Projektion des Phasendiagramms von Wasser ist schematisch in das Diagramm eingezeichnet und bezieht sich auf die rechte y -Achse.

Wie bereits aus dem Phasendiagramm für Wasser (Bild 3-3) ersichtlich, sinkt der Schmelzpunkt mit dem Druck bis zu einem Druck von $207,2\text{ MPa}$ und einer Temperatur von -22°C und steigt oberhalb dieses Druckes wieder an. Mit abnehmender Temperatur wird der Druckbereich, in dem Wasser in flüssigem Zustand vorliegt, kleiner. Für $T = -13^{\circ}\text{C}$ können deshalb nur Messwerte im Druckbereich zwischen 150 MPa und 310 MPa aufgenommen werden. Zur besseren Einordnung des Messbereichs wurde ein Teil des Phasendiagramms, das heißt die

Phasengrenzen zwischen dem flüssigen Bereich und den Eisformen I und V, schematisch in Bild 5-12 aufgenommen. Die Temperatur auf der rechten y-Achse bezieht sich auf dieses schematische Phasendiagramm.

Im Vergleich zu den meisten anderen Flüssigkeiten verhält sich Wasser im Hinblick auf die Druckabhängigkeit der Viskosität anomal: Es existiert ein lokales Viskositätsminimum, dessen Lage temperaturabhängig ist. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Minimum zu größeren Drücken und wird ausgeprägter. Für dieses Verhalten gibt es in der Literatur verschiedene qualitative Erklärungsansätze, die meist von einem Mischungsmodell von unterschiedlich strukturierten Fraktionen unterschiedlicher Dichte und Viskosität ausgehen [14, 57]. Dem Viskositätsanstieg mit zunehmendem Druck, bedingt durch die dichtere Packung der Moleküle, ist ein temperaturabhängiger zweiter Effekt überlagert, der zu einer Abnahme der Viskosität führt. Nach DeFries und Jonas [127] ist dieser Effekt eine druckinduzierte Störung des Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerks. Da für tiefe Temperaturen dieses Netzwerk eine stärkere Ausprägung besitzt, ist die druckinduzierte Störung der Struktur und somit die Viskositätsabnahme für tiefere Temperaturen stärker. Nemethy und Schegara [58] haben abgeschätzt, dass eine Temperaturerhöhung von 0 °C auf 100 °C bei Atmosphärendruck eine Abnahme der durchschnittlichen Größe der Molekül-Aggregate von 90,6 auf 21 Moleküle nach sich zieht. Harlow [57] behandelt Wasser als Suspension, bei der die gebundenen Wassermoleküle die disperse Phase und die ungebundenen Moleküle die kontinuierliche Phase darstellen. Das Viskositätsminimum wird durch ein druck- und temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den Phasen hervorgerufen. Cho et al. [14] gehen von einer ähnlichen Idee aus. In [14] wird Wasser als ein Gemisch von zwei Phasen unterschiedlicher Eis-Struktur betrachtet, die unterschiedliche Viskositäten und Dichten besitzen. Die Gesamtviskosität wird durch das druck- und temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen den beiden Fraktionen bestimmt. Die Massenanteile der Fraktionen können durch eine Dichteanalyse bestimmt werden, wie es für die Temperaturabhängigkeit bei Normaldruck bereits durchgeführt wurde [60].

Eine dreidimensionale Darstellung der Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zeigt Bild 5-13. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eine stärkere Ausprägung als die Druckabhängigkeit besitzt, besonders für höhere Temperaturen. Das bedeutet, dass die Temperatur einen stärker strukturierenden Einfluss auf flüssiges Wasser als der Druck ausübt.

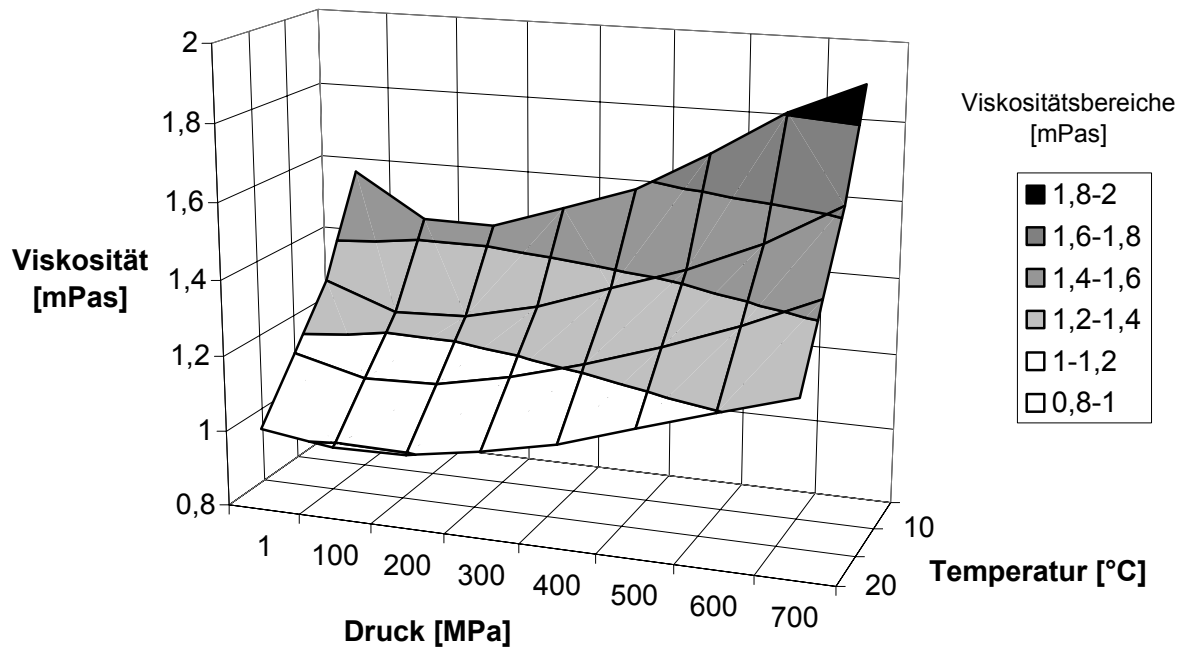


Bild 5-13: Abhängigkeit der Viskosität von Wasser von Druck für 0,1 bis 700 MPa und Temperatur für 5 – 20 °C

Bild 5-14 veranschaulicht den Einfluss von Ionen auf die Druckabhängigkeit der Viskosität von Wasser. Der Vergleich von destilliertem Wasser mit Leitungswasser zeigt, dass die Viskosität von Leitungswasser leicht oberhalb derer von destilliertem Wasser liegt und ihre Druckabhängigkeit etwas stärker ausgeprägt ist. Das heißt, dass sich schon bei kleinen Ionenmengen der Einfluss des Drucks auf die Viskosität verstärkt. Fluide Lebensmittel sind fast ausschließlich ionenhaltig. Deshalb ist die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Viskosität von Leitungswasser von Bedeutung. Dieses Ergebnis veranschaulicht zudem die hohe Empfindlichkeit des induktiven Meßsystems, mit dem diese Daten aufgenommen wurden.

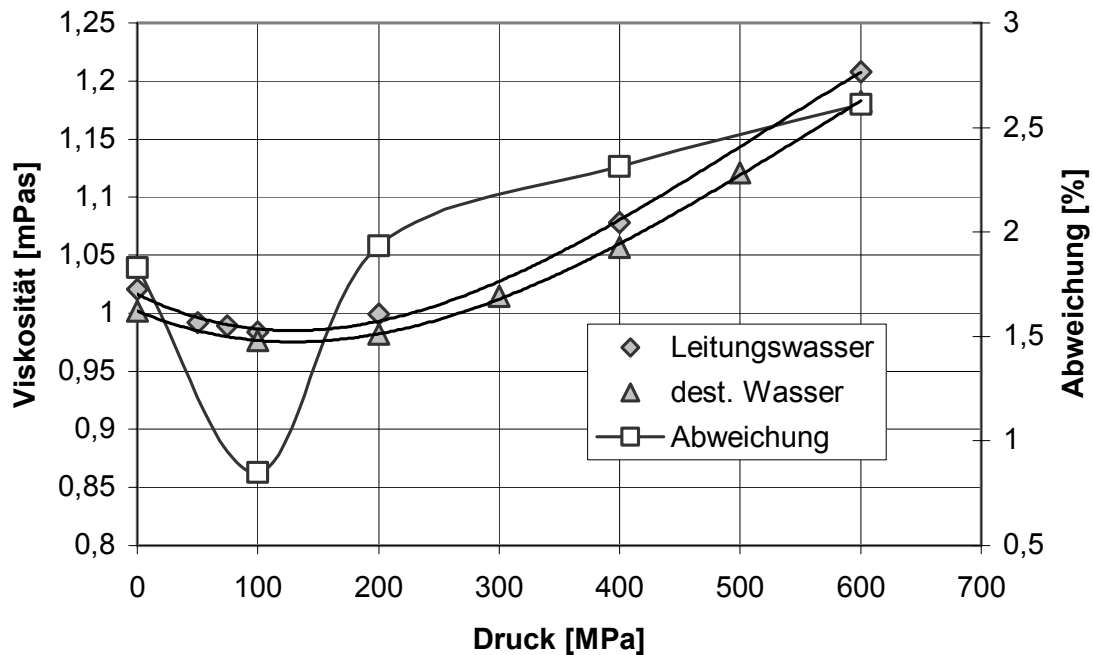


Bild 5-14: Vergleich der Druckabhängigkeiten der Viskosität von destilliertem Wasser und Leitungswasser für $T = 20\text{ °C}$

5.1.3.2 Wässrige Lösungen

Das folgende Kapitel betrachtet das Verhalten von wässrigen Lösungen unter Druck, da bei flüssigen Lebensmitteln eine wässrige Lösung häufig die Matrix darstellt. Als Testmedien dienen:

- 1) Lösungen verschiedener Zucker
- 2) Molkenproteinlösungen

Zu 1) Zuckerlösungen

Bei den Zuckerlösungen wurden die Auswirkungen der Konzentration und der Temperatur auf die Druckabhängigkeit der Viskosität für ein Monosaccharid, Glucose und ein Disaccharid, Saccharose, analysiert. Die Temperatur wurde im Bereich zwischen 5 °C und 40 °C , die Konzentration im Bereich zwischen $w = 0,01$ und $0,60$ variiert.

Einfluss der Konzentration auf die Druckabhängigkeit der Viskosität

Bild 5-15 veranschaulicht die Zunahme der Viskosität mit dem Druck für $T = 20\text{ °C}$ und verschiedene Konzentrationen im Bereich zwischen $w = 0,01$ und $w = 0,60$ am Beispiel Saccharoselösung.

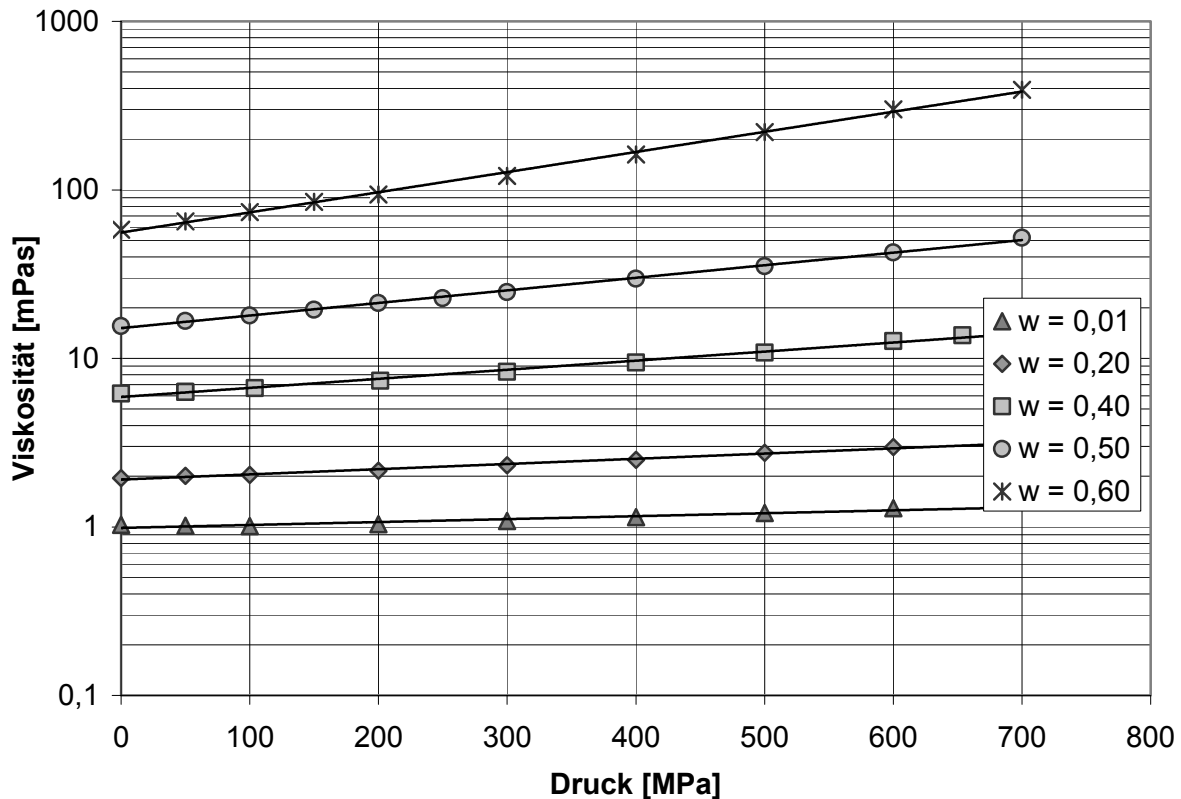


Bild 5-15: Abhängigkeit der Viskosität vom Druck für Saccharoselösung verschiedener Konzentrationen im Bereich zwischen $w = 0,01$ und $w = 0,6$. Exponentielle Funktionen (Linien) beschreiben die Messwerte (Symbole)

Die Auswirkungen des Druckes nehmen mit zunehmender Zuckerkonzentration deutlich zu. Für $w = 0,6$ nimmt die Viskosität bei einer Druckerhöhung von Atmosphärendruck auf 600 MPa um ca. 400% zu, für $w = 0,01$ nur um 25 %. Die Messwerte lassen sich durch eine Exponentialfunktion approximieren, wie in Bild 5-15 dargestellt. Tabelle 5-1 zeigt einen mit zunehmender Konzentration steigenden Exponenten. Die exponentielle Abhängigkeit der Viskosität vom Druck ist für reine Flüssigkeiten bereits aus der Literatur bekannt [vgl. Abschnitt 3.2.1, 73]. Der Korrelationskoeffizient wurde in Tabelle 5-1 mit aufgenommen, da ersichtlich wird, dass dieser mit zunehmender Konzentration ansteigt. Für $w = 0,01$ ist er am niedrigsten. Eine genauere Analyse zeigt, dass die Viskosität für $w = 0,01$ ein Viskositätsminimum durchläuft und deshalb die Exponentialfunktion die Werte deshalb nicht so gut beschreibt wie für höhere Konzentrationen. Das Viskositätsminimum ist auf das anomale Verhalten von Wasser zurückzuführen, das im vorigen Kapitel dargestellt wurde. Bei niedrigen Konzentrationen dominiert das Verhalten des Lösungsmittels. Für höhere Konzentrationen hingegen weicht das Viskositätsverhalten einer Zuckerlösung nicht vom exponentiellen Verhalten einer reinen Flüssigkeit ab, welche keinen strukturellen Veränderungen unterliegt. Eine Analyse der Viskosität nach der Druckbehandlung ergab zudem keinen irreversiblen Viskositätseffekt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich durch die Druckbehandlung keine irreversiblen Strukturänderungen ergeben.

Tabelle 5-1: Abhängigkeit des Exponenten zur Beschreibung der Druckabhängigkeit von Saccharoselösung von der Konzentration für $T = 20\text{ °C}$

Konzentration w [-]	Exponent α [1/MPa]	Korrelationskoeffizient [-]
0,01	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,919
0,20	$7,1 \cdot 10^{-4}$	0,987
0,40	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,993
0,50	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,998
0,60	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,998

Einfluss der Temperatur auf die Druckabhängigkeit der Viskosität

Der Einfluss der Temperatur auf die Druckabhängigkeit der Viskosität ist in Bild 5-16 für eine Saccharoselösung mit $w = 0,5$ dargestellt. Für $T = 5\text{ °C}$ erhöht sich die Viskosität um 315 % bei einer Druckerhöhung von 0,1 auf 600 MPa, für $T = 60\text{ °C}$ erhöht sie sich im gleichen Druckbereich nur auf das Zweifache des Wertes unter Atmosphärendruck. Wie aus Bild 5-16 zudem ersichtlich, lassen sich die gemessenen Werte auch im hier betrachteten Temperaturbereich für $w = 0,05$ sehr gut durch Exponentialfunktionen beschreiben.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass die Viskosität mit zunehmendem Druck umso stärker steigt, je höher die Konzentration und je niedriger die Temperatur ist. Dieses Verhalten wird in Kap. 5.2.1.2 eingehender studiert.

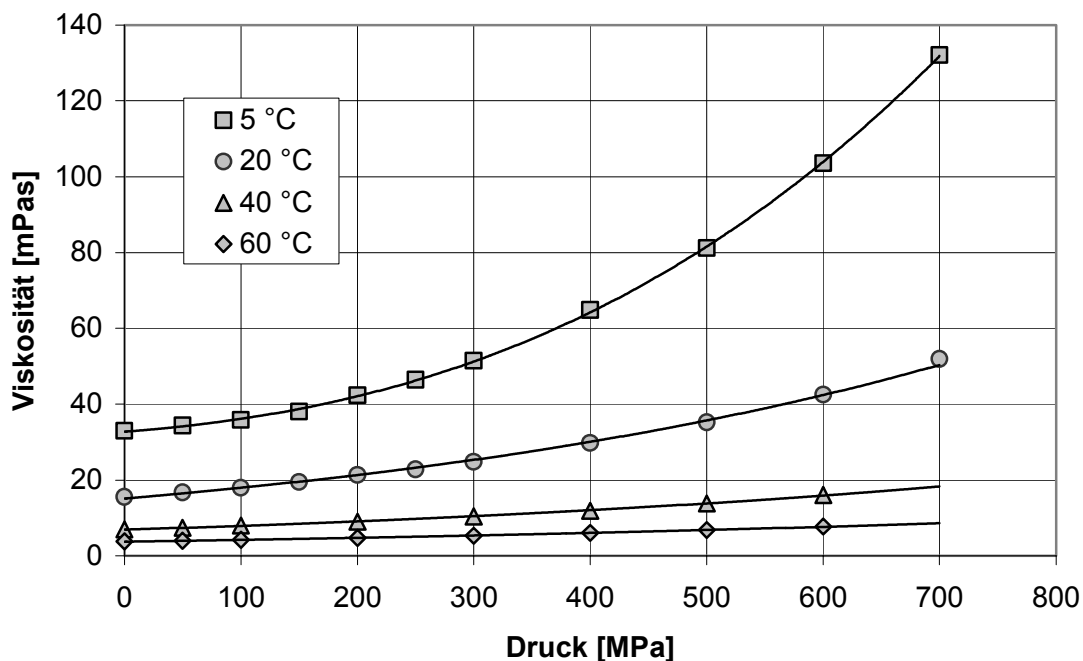


Bild 5-16: Einfluss der Temperatur auf die Druckabhängigkeit der Viskosität für $w = 0,5$. Die Linien beziehen sich auf Exponentialfunktionen, die an die Messwerte angepasst wurden.

Einfluss des Druckes auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Im folgenden Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für verschiedene Drücke studiert. Werden die Messwerte in der Form $\eta = f(1/T)$ halblogarithmisch gegen die absolute Temperatur aufgetragen, ist aus Bild 5-17 zu erkennen, dass die Messwerte im betrachteten Druckbereich durch eine *Arrhenius-Beziehung* beschrieben werden (vgl. Gl. 3-25). Das bedeutet, dass die *Arrhenius-Beziehung* für Zuckerlösung auch unter hohem Druck noch Gültigkeit besitzt. Die Aktivierungsenergie für das viskose Fließen ist abhängig vom Druck und wächst mit zunehmendem Druck stark an, wie in Bild 5-18 gezeigt wird. Dies bedeutet eine stärker werdende Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit zunehmendem Druck, deren Kenntnis für die Analyse thermofluidodynamischer Prozesse unter Hochdruck wichtig ist. Zudem bedingt die stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit bei hohen Drücken auch einen großen Messfehler in der Messung der Viskosität, falls die Temperatur nicht sehr genau eingestellt wird.

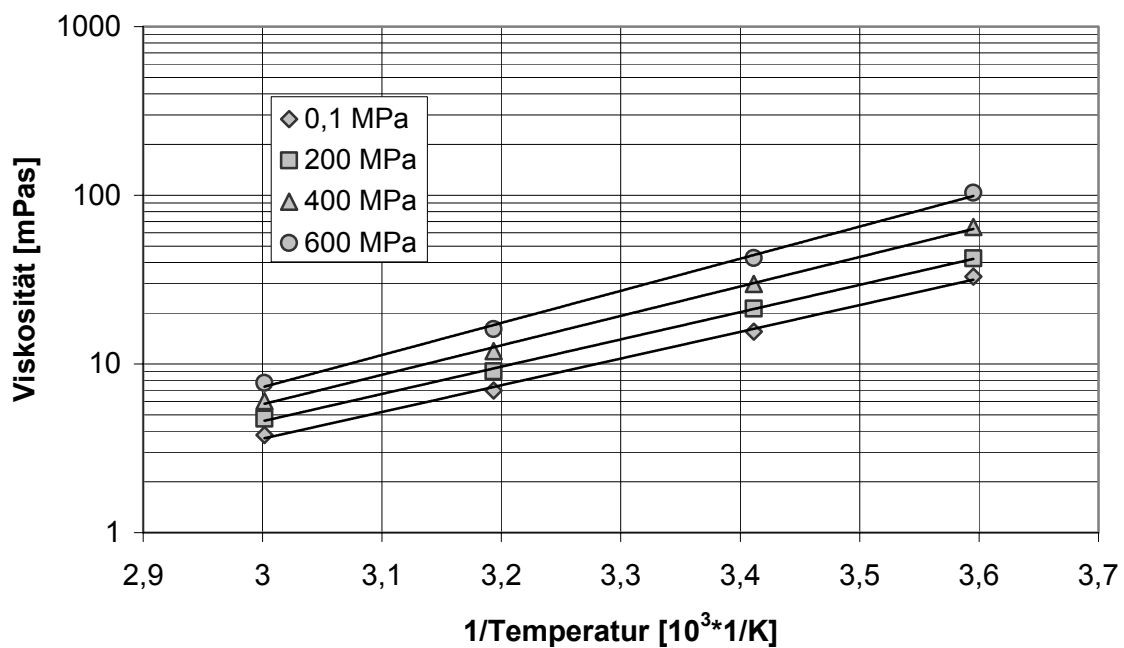


Bild 5-17: Einfluss des Druckes auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität

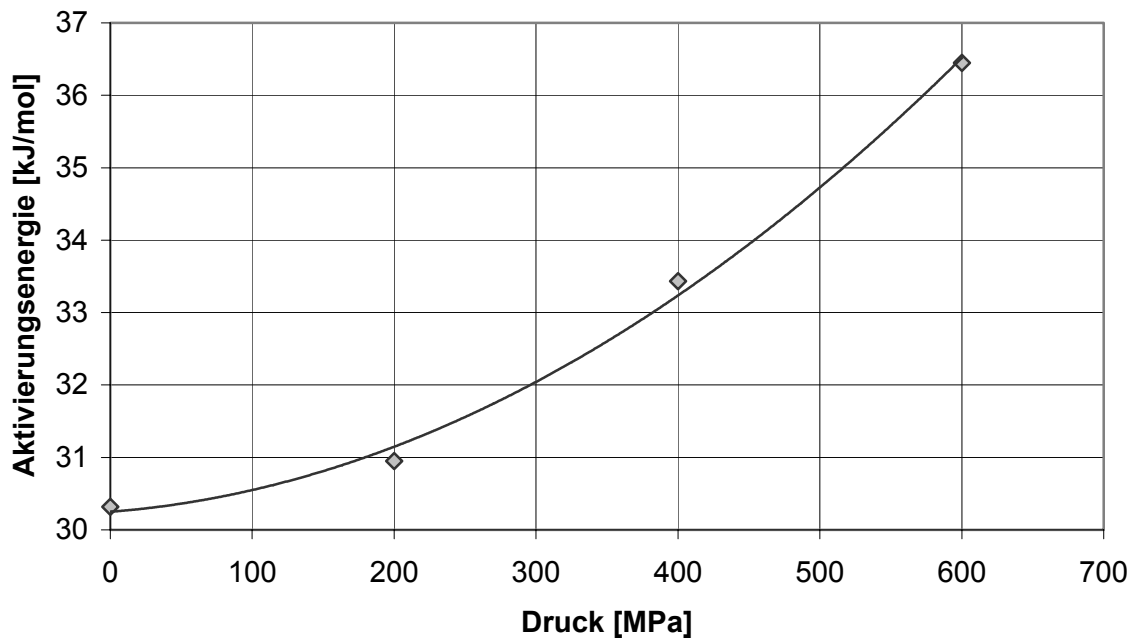


Bild 5-18: Aktivierungsenergie als Funktion des Druckes für Saccharoselösung ($w = 0,5$) im Temperaturbereich zwischen 5 und 60 °C.

Vergleich der Druckabhängigkeit der Viskosität für verschiedene Zuckerarten

Um den Einfluss der Molekülform auf die Druckabhängigkeit der Viskosität zu untersuchen, wurden die Daten für eine Monosaccharidlösung (Glucose) mit denjenigen einer Disaccharidlösung (Saccharose) verglichen. Die Gegenüberstellung erfolgte für zwei verschiedene Temperaturen, 20 °C und 40 °C und eine Konzentration von $w = 0,2$. Nach [68] besitzt ein Saccharosemolekül in Lösung eine ellipsoide Form, ein Glucosemolekül wird als annähernd kugelförmig angenommen. Diese Annahme wird bestätigt, indem die Viskositätszahl $[\eta]$ nach Gl. 3-44 aus den konzentrationsabhängigen Normaldruck-Viskositätsdaten ermittelt wird. Für Saccharose wird $[\eta] = 2,57$ ermittelt und für Glucose $[\eta] = 2,50$. Dies entspricht dem Wert von Kugeln. Legt man die Modellvorstellung zugrunde, dass bei gleichem Volumenanteil an Partikeln die Viskosität eines dispersen Systems umso größer wird, je niedriger die maximale Volumenkonzentration ist, so müsste eine Saccharoselösung eine etwas höhere Viskosität als eine Glucoselösung gleicher Konzentration besitzen (vgl. die Übersicht von Rutgers [66]). Dies wird in Bild 5-19 bestätigt.

Die Druckabhängigkeit der Viskosität ist stärker ausgeprägt für die Saccharoselösung; d.h. der Unterschied in der Viskosität zwischen Saccharose- und Glucoselösung wächst mit dem Druck an, insbesondere für niedrigere Temperaturen. Für $T = 40$ °C liegt die Abweichung zwischen den

beiden Zuckerarten innerhalb der Messgenauigkeit. Eine detailliertere Diskussion dieser Phänomene folgt in den Abschnitten 5.2.1.4 und 5.2.2.3.

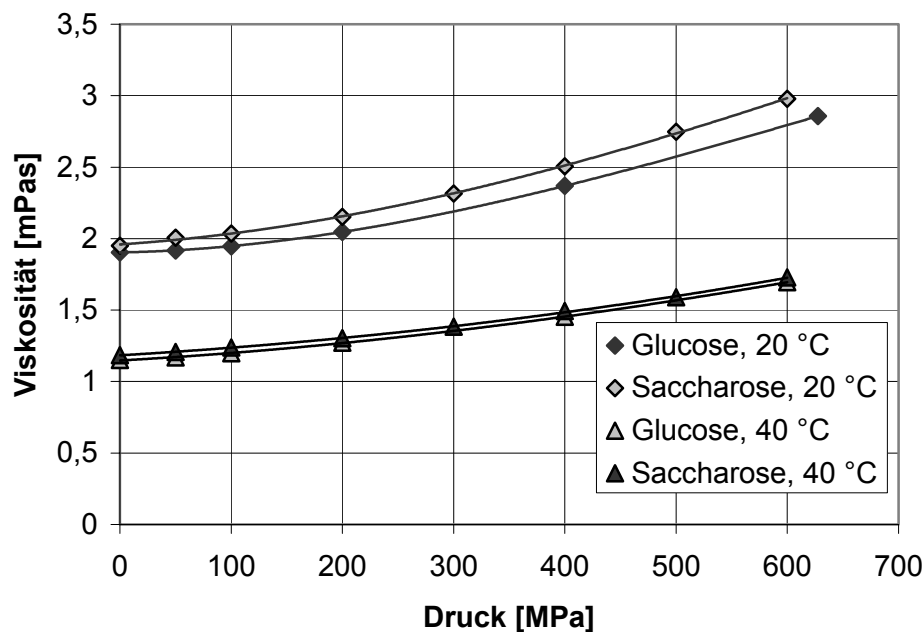


Bild 5-19: Vergleich der Druckabhängigkeit der Viskosität zwischen Glucose- und Saccharoselösung ($w=0,2$) für $T = 20\text{ °C}$ und $T = 40\text{ °C}$.

Viskosimetrisches Verhalten von Saccharoselösung für unterschiedliche Scherraten

Durch die Beschränkung der Messverfahren auf newtonsche Systeme wird im nachfolgenden Kapitel untersucht, ob sich Zuckerlösung, insbesondere bei hohen Konzentrationen, auch unter Druck newtonsch verhält. Dies wurde exemplarisch an hochkonzentrierter Saccharoselösung ($w = 0,50$) überprüft. Hierzu wurde die Viskosität bei verschiedenen Neigungswinkeln des Kugelrollviskosimeters bestimmt. Bei höheren Neigungswinkeln ergeben sich größere mittlere Scherraten, die nicht benannt, jedoch sehr grob abgeschätzt werden können. Wird ein mittlerer Spalt $\alpha = 0,1\text{ mm}$ zugrundegelegt und die Scherrate nach

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{a} \quad (5-2)$$

berechnet, wobei v die Geschwindigkeit der Kugel darstellt, die sich aus der Länge der Messstrecke dividiert durch die gemessene Fallzeit berechnet, so resultiert für $\alpha = 20\text{ °}$ eine mittlere Scherrate von 2 s^{-1} und für $\alpha = 80\text{ °}$ von 7 s^{-1} . Damit kann überprüft werden, ob die Viskosität unter Druck im untersuchten Bereich eine Scherratenabhängigkeit aufweist; z.B. ein strukturviskoses Verhalten zeigt. Zunächst wurde die Fließkurve unter Normaldruck mit einem Rotationsrheometer (vgl. Abschnitt 4.3.1) aufgenommen. Unter Normaldruck verhält sich diese

Lösung bis zur untersuchten maximalen Scherrate von 120 s^{-1} newtonsch. Der Test unter Hochdruck wurde beim Maximaldruck (700 MPa) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 5-20 graphisch aufgetragen.

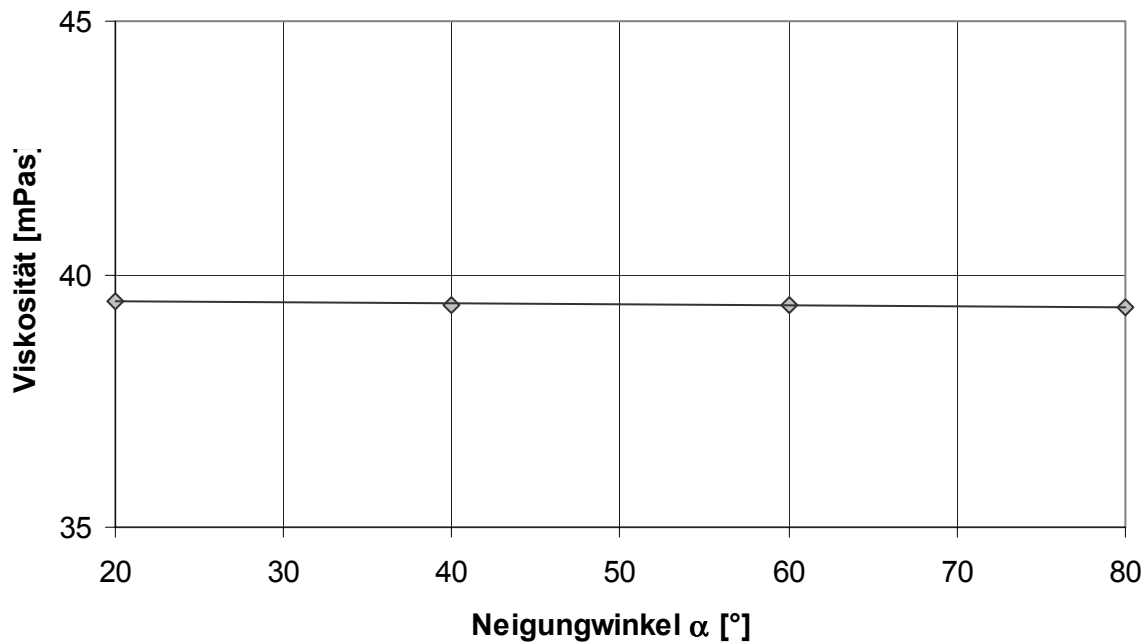


Bild 5-20: Abhängigkeit der Viskosität von Saccharoselösung ($w=0,5$) vom Neigungswinkel α

Die Steigung der an die Messwerte angepassten linearen Funktion ist $0,1 \text{ rad}^{-1}$. Es ist also auch unter hohem Druck keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate festzustellen, die größer als die Messunsicherheit (vgl. Anhang A) ist. Da der angegebene Scherratenbereich sehr eng ist und zudem im Bereich kleiner Scherraten liegt, kann aus diesem Versuch nicht ermittelt werden, ob sich bei höheren Scherraten eine Scherratenabhängigkeit der Viskosität findet.

Zu 2) Molkenproteinlösungen

Wie aus der Literatur bekannt, können Proteine unter Druck reversible sowie irreversible Modifikationen erfahren [vgl. 2.1], die sich auch auf das rheologische Verhalten auswirken. Durch *in-situ* Viskositätsmessungen wird eine Detektion der reversiblen Änderungen ermöglicht. Deshalb wurde die Viskosität von Molkenproteinlösungen in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Um reversible Änderungen sowie deren Kinetik rheologisch zu erfassen, wurde die Messung zeitabhängig durchgeführt und sowohl beim Druckauf- und Druckabbau als auch nach der Druckbehandlung gemessen. Der Druck wurde langsam in Schritten von 100 MPa erhöht, um einen Temperaturanstieg im Fluid weitestgehend zu vermeiden. Direkt nach jedem Drucksprung wurde die Viskosität aufgenommen und zwar solange, bis sich eine Gleichgewichtsscherviskosität eingestellt hat. Die Gleichgewichtsscherviskosität beim Druckauf-

und -abbau einer Molkenproteinlösung mit $w = 0,05$ und für $T = 20\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Druck ist in Bild 5-21 dargestellt.

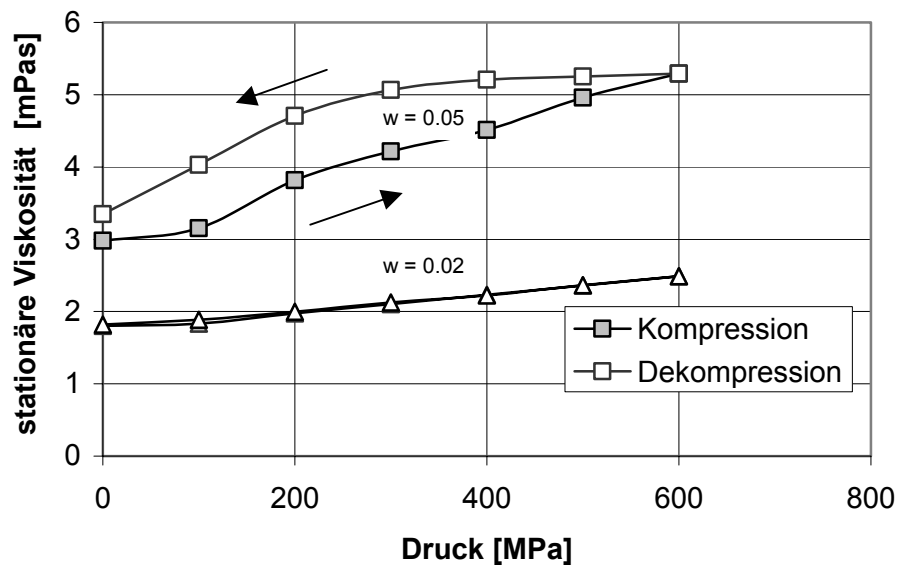


Bild 5-21: Gleichgewichtsscherviskosität einer Molkenproteinlösung ($w = 0,05$, $T = 20\text{ °C}$) beim Druckauf- und -abbau

Die Viskosität der Molkenproteinlösung weist nicht die exponentielle Druckabhängigkeit auf, die sich für viele Flüssigkeiten als gültig erwiesen hat. Die Aufwärtskurve der Viskosität hat eine annähernd sigmoide Form. Zudem ist die Viskosität bei der Dekompression (Abwärtskurve) höher als bei der Kompression (Aufwärtskurve). Es bildet sich eine Hysteresefläche aus, die abhängig ist von der Konzentration. Sie besitzt irreversible Anteile, denn die Viskosität der hochdruckbehandelten Lösung ist höher als die der nativen Proteinlösung. Diese Differenz in der Viskosität der nativen und der hochdruckbehandelten Lösung wird durch irreversible Strukturänderungen hervorgerufen. Die relative Viskositätssteigerung nach der Hochdruckbehandlung hängt von der Konzentration der Molkenproteine ab und wächst mit der Konzentration. Die irreversiblen Strukturänderungen sind zunächst partielle Auffaltungen, die in Aggregatbildungen münden [133, 2, 138], die mit zunehmender Konzentration verstärkt auftreten. Bei β -Lactoglobulin wird die Aggregatbildung hervorgerufen durch SH-Gruppen, die bei der partiellen Denaturierung freigelegt werden. Es ist auch eine Aggregatbildung zwischen α -Lactalbumin und β -Lactoglobulin möglich. Dieses Verhalten von Proteinen ist erklärbar anhand thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten und dem Phasenverhalten von Proteinen [16].

Die Viskositätsdifferenz vor und nach der Hochdruckbehandlung ist auf eine irreversible Denaturierung des Proteins zurückzuführen, die abhängig von pH-Wert, Temperatur und Lösungsmittel oberhalb eines kritischen Druckes auftritt.

Während der Kompressionsphase weist die Viskosität oberhalb von 100 MPa eine Zeitabhängigkeit auf. Nach dem Drucksprung nimmt die Viskosität zunächst bis zur Einstellung der jeweiligen Gleichgewichtsscherviskosität zu. Bei allen hier untersuchten Drücken und Konzentrationen hat sich ein stationärer Zustand nach einer Zeit von maximal 10 Minuten eingestellt.

5.1.3.3 Speiseöle und Triglyceride

Da in der Lebensmittel- und Biotechnologie neben wässrigen auch unpolare bzw. ölige Komponenten vorkommen, wurde die Viskosität einzelner Vertreter dieser Gruppe unter Hochdruck gemessen.

Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Kugelrollviskosimeters zur Bestimmung der Viskosität von Speiseölen und Triglyceriden wurde zunächst die Druckabhängigkeit der Viskosität zweier Silikonöle bei einer Temperatur von 20 °C und im Druckbereich von 0,1 bis 400 MPa bestimmt.

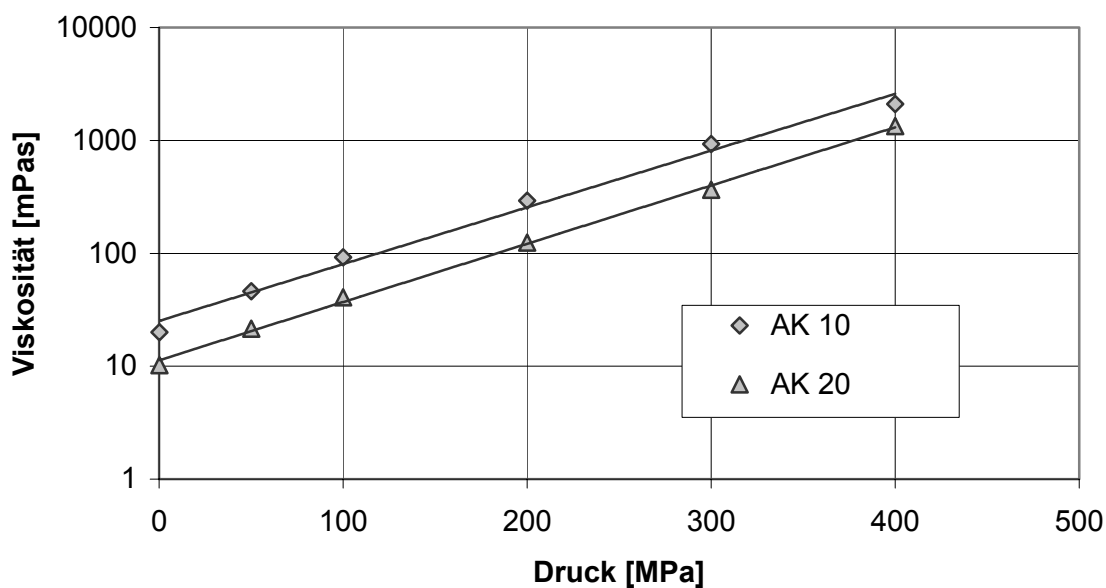


Bild 5-22: Druckabhängigkeit der Viskosität der Silikonöle AK 10 und AK 20 für $T = 20\text{ °C}$

Silikonöl ist ein halborganisches Öl, das aus linearen Ketten besteht. Das Öl AK 10 besitzt eine mittlere Kettenlänge von ungefähr 9 Einheiten, das Öl AK20 ungefähr eine Kettenlänge von 17 Einheiten. Die Druckabhängigkeit der Viskosität kann für die zwei untersuchten Silikonöle als nahezu unabhängig von der Kettenlänge betrachtet werden. Dieses Verhalten wurde auch von Kuss [73] für höherkettige Silikonöle (120 und 420 Einheiten) gefunden. Im Druckbereich bis 400 MPa erhöht sich die Viskosität der Öle bereits um zwei Zehnerpotenzen. Im Vergleich zu Wasser und den wässrigen Lösungen bedeutet dies eine sehr starke Druckabhängigkeit.

Um zu testen, ob eine ähnliche Druckabhängigkeit wie für Silikonöl auch für Triglyceride auftritt, wurde zunächst die Viskosität von handelsüblichem Sonnenblumenöl bestimmt. Die Abhängigkeit der Viskosität vom Druck ist in Bild 5-23 im Vergleich zum Silikonöl AK 20 graphisch dargestellt. Zum besseren Vergleich der Druckabhängigkeiten wurde eine dimensionslose Viskosität (Viskositätswert unter Druck, bezogen auf den Normaldruck-Messwert) aufgetragen.

Wie in Bild 5-23 zu erkennen, ist die Druckabhängigkeit der Viskosität von Speiseöl geringfügig stärker ausgeprägt als die von Silikonöl. Die Viskosität beider Flüssigkeiten besitzt eine annähernd exponentielle Abhängigkeit vom Druck, wie dies der lineare Verlauf in der halblogarithmischen Auftragung in Bild Bild 5-23 illustriert.

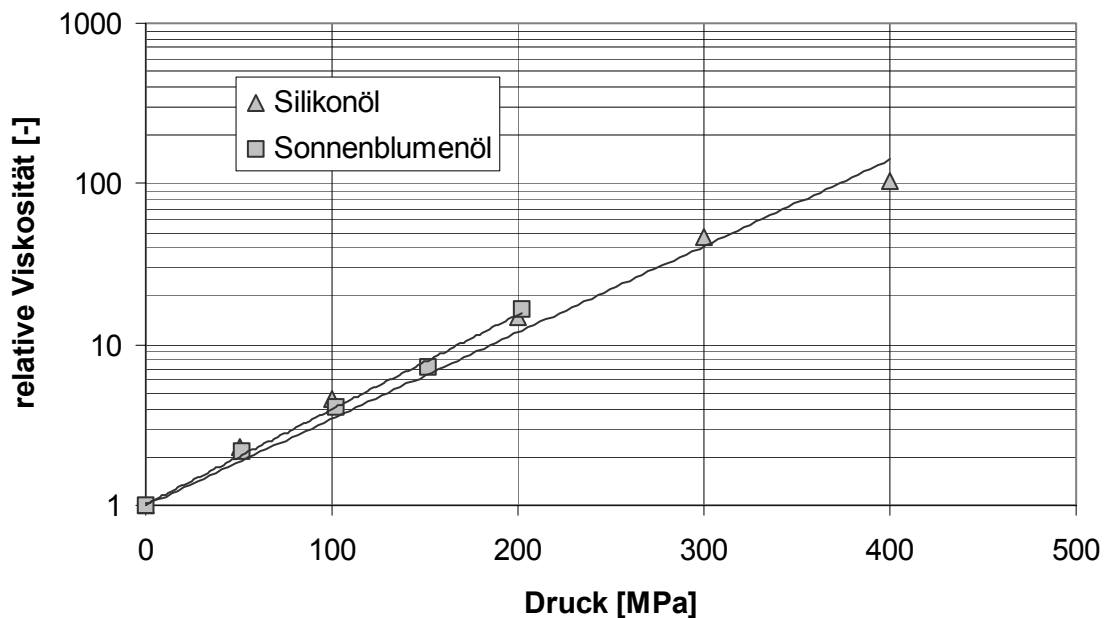


Bild 5-23: Druckabhängigkeit der Viskosität, bezogen auf die Viskosität bei Normaldruck, eines Sonnenblumenöls für $T = 20\text{ °C}$ im Vergleich zu Silikonöl AK20. Die Messwerte (Symbole) wurden durch eine exponentielle Funktion (Linie) angepasst.

Die Viskosität von Speiseöl kann nur bis zu einem Druck von 200 MPa bestimmt werden. Ab einem Druck von 200 MPa erhöht sich die Fallzeit der Kugel mit der Zeit. Oberhalb von 200 MPa war eine Fallbewegung der Kugel nicht mehr detektierbar. Dies deutet auf eine beginnende Kristallisation des Öls oberhalb dieses Drucks hin. Die druckabhängige Verschiebung des Schmelzpunktes ist für Speiseöle aus der Literatur bekannt [32]. Für Sojaöl, dessen Fettsäurenverteilung der von Sonnenblumenöl ähnlich ist [103], wird der Schmelzpunkt bei einer Druckzunahme um 100 MPa um ca. 12 K erhöht. Die Zunahme ist linear abhängig vom Druck. Für Sonnenblumenöl sind jedoch keine Zahlenwerte aus der Literatur bekannt. Wird Gl. 3-33 verwendet, so ergibt sich unter Berücksichtigung des Schmelzpunkt-Bereichs unter Normaldruck

[134] für eine Temperatur von 20 °C ein Schmelzbereich von 241 bis 244 MPa. Dieser Druckbereich steht in etwa im Einklang mit den hier gefundenen Ergebnissen. Erste Ergebnisse aus [131] zeigen für $T = 20$ °C eine beginnende Kristallisation oberhalb von (174 ± 50) MPa. Die Erhöhung der Kugelfallzeit, die für $T = 20$ °C beim Druck von 200 MPa auftrat, deutet auf einen zeitabhängigen Vorgang hin. Um zu überprüfen, ob aus der Druckbehandlung des Öls irreversible Änderungen resultieren, wurde eine gaschromatographische Analyse (GC) der Fettsäurenmassenanteile vor und nach einer definierten Hochdruckbehandlung (30 min, 700 MPa) durchgeführt und die Fließkurven unter Normaldruck bestimmt. Es ergaben sich weder in der Fließkurve noch in den Fettsäureanteilen signifikante Änderungen durch die Hochdruckbehandlung. Die Fettsäureanteile im Sonnenblumenöl vor und nach der Hochdruckbehandlung sind in Bild 5-24 wiedergegeben.

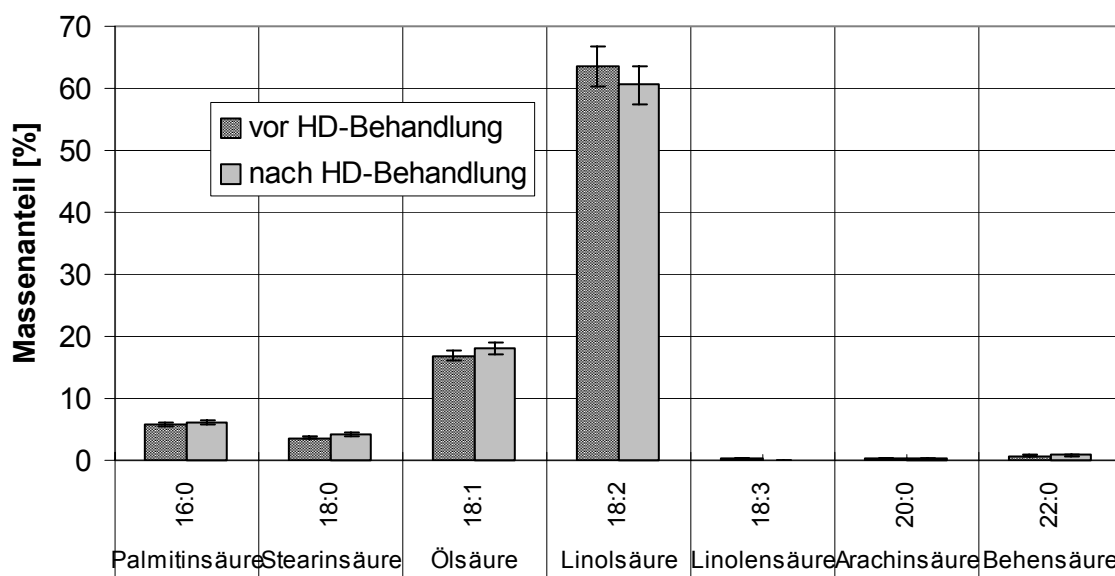


Bild 5-24: Massenanteile an Fettsäuren vor und nach der Hochdruckbehandlung (700 MPa, 30 min, 20 °C), bestimmt durch GC-Analyse

Da das Sonnenblumenöl eine sehr enge Fettsäurenverteilung besitzt und die Linolsäure (18:2) den Hauptanteil einnimmt, vgl. Bild 5-25, wurde in einem weiteren Schritt die Viskosität eines chemisch reinen Triglycerids, des Trilinoleins, bestimmt.

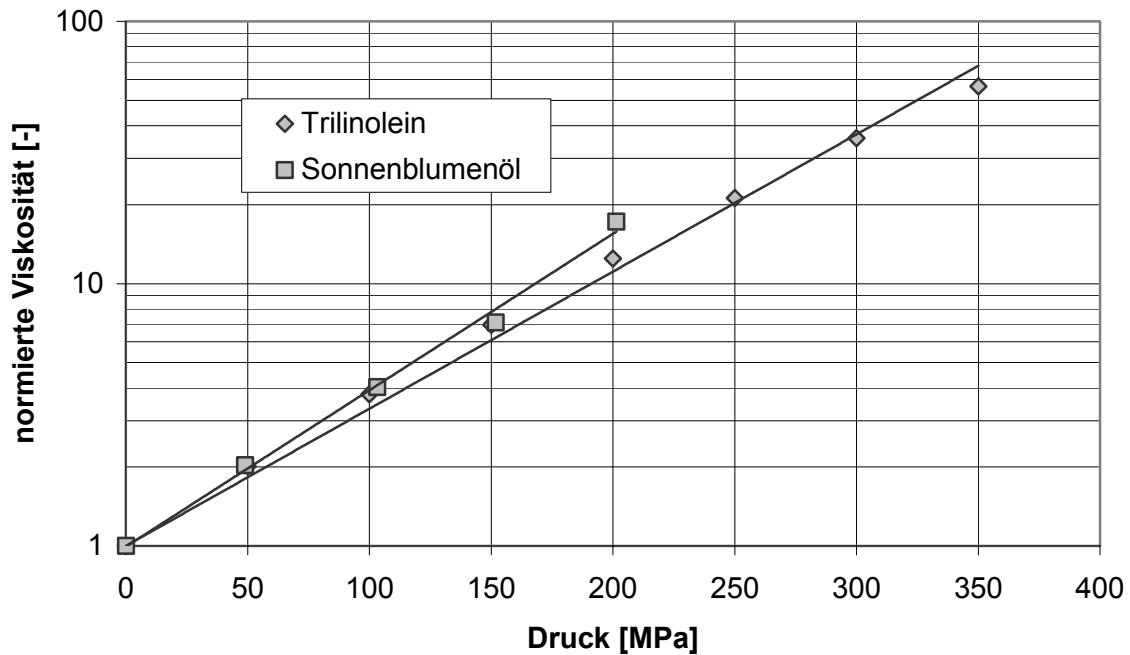


Bild 5-25: Druckabhängigkeit der Viskosität von Trilinolein für $T = 20^\circ$ im Vergleich mit handelsüblichen Sonnenblumenöl

Die Viskosität von Sonnenblumenöl wächst mit dem Druck stärker an als die von Trilinolein. Durch die breitere Fettsäurenverteilung des Sonnenblumenöls in Richtung kurzkettiger Fettsäuren würde man zunächst vermuten, dass die Druckabhängigkeit der Viskosität weniger stark ausgeprägt ist als für ein ähnliches, reines Triglycerid (siehe [64]). Da die Doppelbindungen in den Fettsäuren jedoch die Flexibilität des Moleküls erhöhen und die Viskosität herabsetzen [64] und der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Trilinolein höher ist als in Sonnenblumenöl, steigt die Viskosität von Sonnenblumenöl mit dem Druck etwas stärker an als diejenige von Trilinolein. Neben der Viskosität ist auch die Verschiebung des Schmelzpunktes mit dem Druck unterschiedlich. Für Trilinolein kann die Viskosität bis zu einem Druck von 350 MPa bestimmt werden, d.h. dass das Öl hier noch in flüssiger Form vorliegt. Der Unterschied liegt darin begründet, dass Sonnenblumenöl einen breiteren Kristallisationsbereich als Trilinolein besitzt und die Kristallisation der ersten Fraktionen (die der niedrigkettigen, gesättigten Fettsäuren) bereits bei niedrigeren Drücken beginnt.

5.1.4 Vergleich der Messdaten mit Modellgleichungen

5.1.4.1 Vergleich der Messdaten für Wasser mit Modellgleichungen

Im nachfolgenden sollen die für Wasser existierenden, empirischen Modelle mit den hier gemessenen Daten verglichen werden. Zudem wird überprüft, ob sich die Modelle, die einen Gültigkeitsbereich $T > 0^\circ\text{C}$ besitzen, auch dazu eignen, die bei negativen Temperaturen

gemessenen Viskositäten sowie das mit abnehmender Temperatur ausgeprägtere Viskositätsminimum vorherzusagen.

Der Vergleich der eigenen Messdaten mit der Modellrechnung nach Lederer [61] in Bild 5-26 zeigt, dass die berechneten Daten systematisch oberhalb der gemessenen liegen. Die Abweichung steigt mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur und erreicht für eine Temperatur von -13 °C und einem Druck von 310 MPa einen Wert von 27% . Zudem ist das Modell nicht in der Lage, das Viskositätsminimum richtig wiederzugeben.

Der Vergleich mit dem Modell von Bruges und Gibson [62] zeigt ebenso eine stärkere Abweichung im Bereich höherer Drücke und niedriger Temperaturen als das Modell von Watson et al. [63]. Die maximale Abweichung beträgt 10% . Bild 5-27 zeigt den Vergleich.

Die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Daten ergibt sich mit dem Modell von Watson et al. [63], wie in Bild 5-28 gezeigt. Die relative Abweichung liegt unter 5% für $p \leq 500\text{ MPa}$ (Gültigkeitsbereich des Modells). Oberhalb von 500 MPa werden systematisch zu hohe Viskositäten vorhergesagt und die maximale relative Abweichung steigt dann bis etwa 10% an. Außerdem lässt sich der Gültigkeitsbereich des Modells auf Temperaturen kleiner als 0 °C ausweiten. Das Modell ermöglicht überdies eine korrekte Beschreibung des Viskositätsminimums.

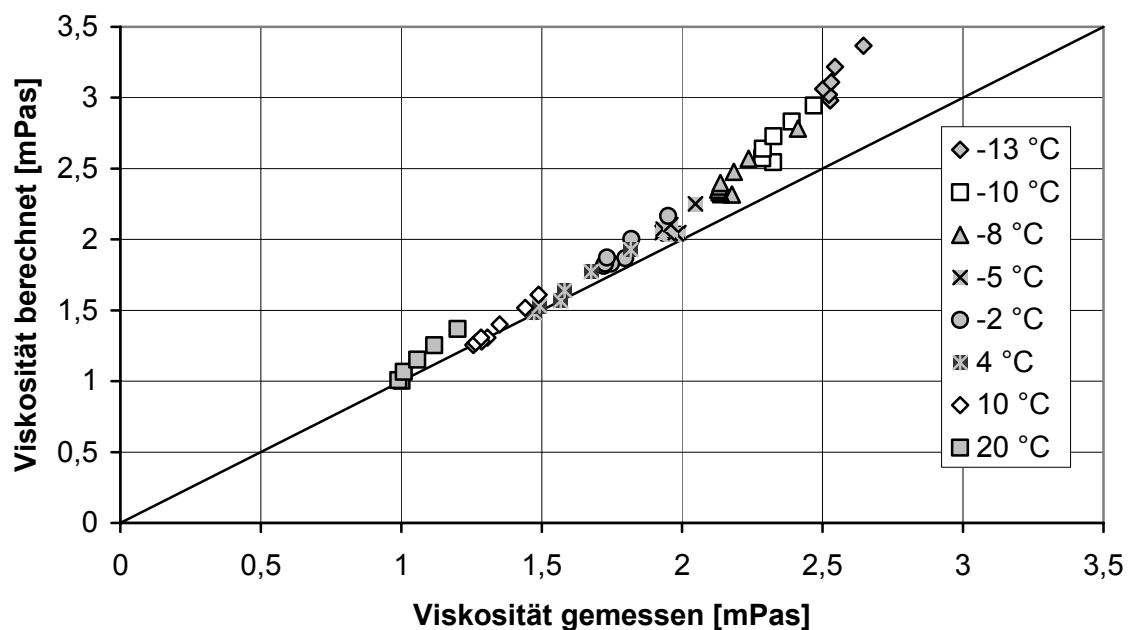


Bild 5-26: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Viskositätswerten von Wasser unter Verwendung des Modells nach Lederer [61]. Die Winkelhalbierende (Parity Line) stellt die Linie gleicher Viskosität dar

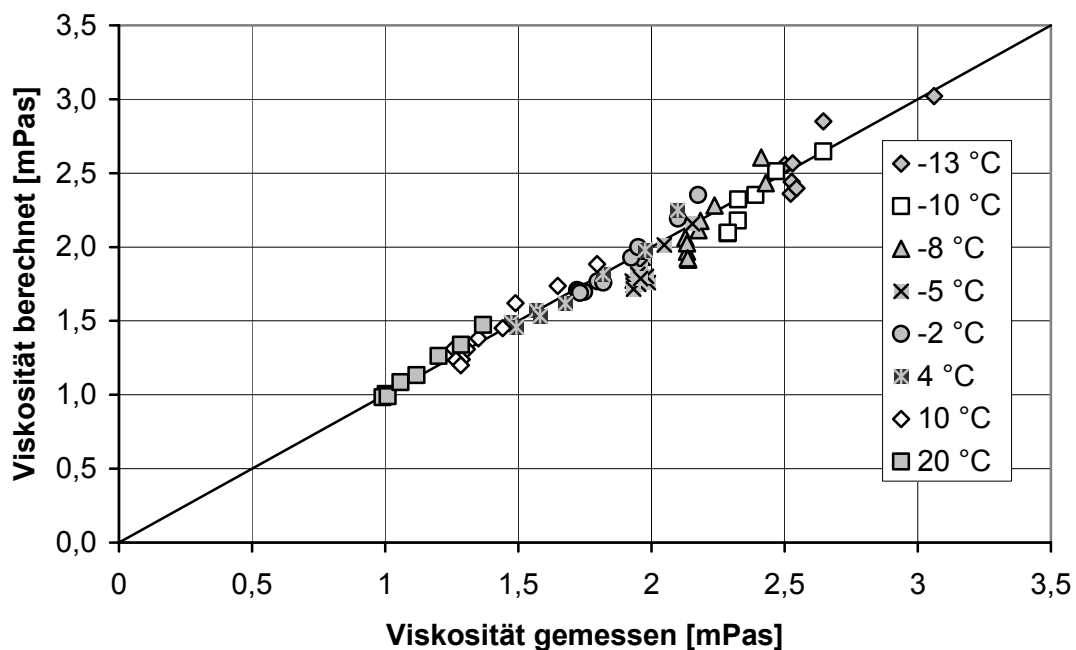


Bild 5-27: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Viskositätswerten von Wasser unter Verwendung des Modells nach Bruges und Gibson [62]. Die Winkelhalbierende (Parity Line) stellt die Linie gleicher Viskosität dar

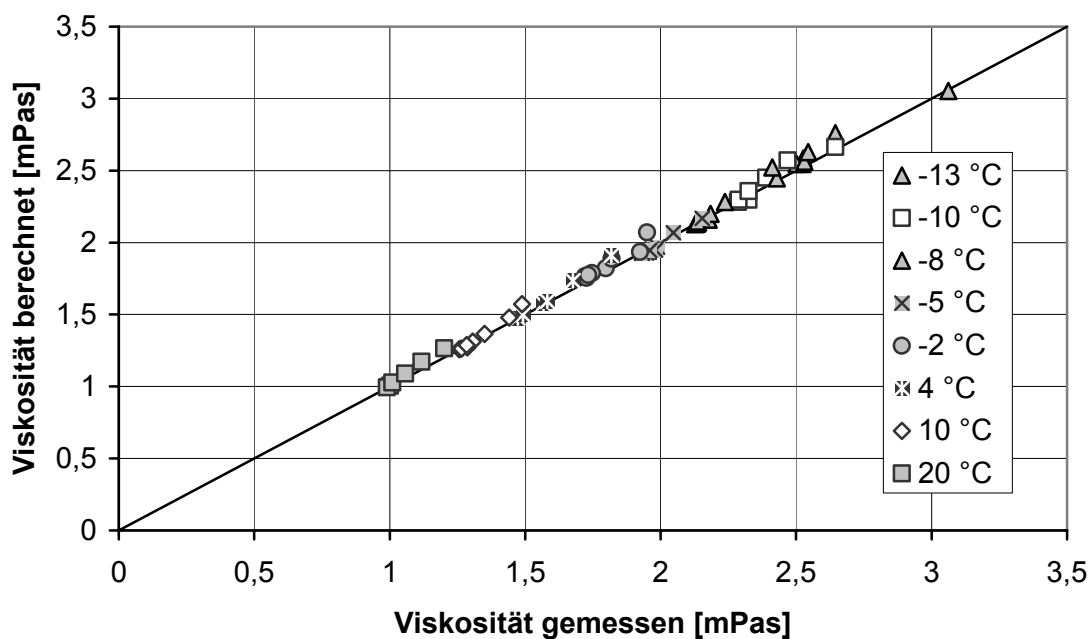


Bild 5-28: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Viskositätswerten von Wasser unter Verwendung des Modells nach Watson et al. [63]. Die Winkelhalbierende (Parity Line) stellt die Linie gleicher Viskosität dar

Die Beschreibung der Viskosität nach Cho et al. [14] erlaubt bei bekannter Dichte eine sehr genaue Vorhersage der Viskosität bei Normaldruck, indem für die Temperaturabhängigkeit der beiden Phasen des Mischungsmodells ein *Arrhenius-Ansatz* verwendet wird. Da die Druckabhängigkeit der Viskosität beider Phasen des Mischungsmodells sowie die

Druckabhängigkeiten der verschiedenen Fraktionen jedoch nicht bekannt sind, ist eine Vorhersage der Druckabhängigkeit der Viskosität mit diesem Modell nicht möglich.

5.1.4.2 Vergleich der Messdaten mit den weiteren Modellgleichungen

Im Abschnitt 3.2 wurden zwei Theorien zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Viskosität reiner Fluide vorgestellt. Die Theorie von Frisch et al. [55] gibt die Abhängigkeit der Viskosität von thermodynamischen Größen an. Die in dieser Theorie gemachte Voraussetzung der Strukturlosigkeit der Moleküle trifft auf die untersuchten Fluide jedoch nicht zu. Frisch et al. [55] sagen jedoch eine annähernd exponentielle Abhängigkeit der Viskosität vom Druck voraus, die auch für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Fluide experimentell bestätigt wurde.

Ausgehend vom Kristallgitter berücksichtigt die Theorie von van Wijk u. Seeder [56] die Struktur der Flüssigkeiten im exponentiellen Faktor B (vgl. Gl. 3-38). Der exponentielle Faktor B ist ein Maß für die potentielle Energie zwischen zwei benachbarten Molekülen und ist abhängig vom Volumen und der Temperatur.

Sowohl die Theorie von Frisch et al. [55] als auch diejenige von van Wijk und Seeder [56] eignen sich nicht dazu, die Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten vorauszusagen, da in beiden Gleichungen Größen vorkommen, deren Werte sowie Abhängigkeit vom Druck nicht bekannt sind. Modelle zur Vorhersage der Viskosität gibt es nur für einzelne Flüssigkeiten (z.B. Wasser) oder Gruppen von Flüssigkeiten, z.B. Alkane [70]. Für die in dieser Arbeit untersuchten fließfähigen Lebensmittelinhaltsstoffe wurden mit Ausnahme von Wasser keine Modelle in der Literatur gefunden.

Die Theorie von van Wijk und Seeder [56] betrifft zunächst Flüssigkeiten, bei denen die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität vorwiegend in der Dichteänderung begründet ist. Überdies beschreiben diese Autoren Flüssigkeiten mit einer ausgeprägteren inneren Struktur, bei denen die Temperatur zusätzlich einen direkten Einfluss auf die Viskosität ausübt, wie z.B. für Methylalkohol.

Nach der Theorie von van Wijk und Seeder [56] müsste für die Flüssigkeiten, bei denen die Änderung der Viskosität mit dem Druck und der Temperatur vorwiegend durch die damit zusammenhängende Dichteänderung begründet ist, eine Erhöhung des Druckes bei konstanter Temperatur den gleichen Effekt auf die Viskosität wie eine Absenkung der Temperatur bei gleichem Druck ausüben.

Da es sich bei Speiseöl im aufgeschmolzenen Zustand um eine apolare Flüssigkeit handelt, bei der keine dominierenden strukturellen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu erwarten ist (siehe auch [64]), muss diese Flüssigkeit zur ersten Kategorie des Modells von van Wijk und

Seeder [56] gehören. Um diese Hypothese zu testen, wurde für Sonnenblumenöl die temperaturabhängige Viskosität unter Normaldruck mit der druckabhängigen Viskosität bei einer konstanten Temperatur von $T = 20\text{ °C}$ verglichen; vgl. Bild 5-29. Die Dichte wird als Vergleichsgröße verwendet.

Die Normaldruck-Messwerte für die Viskosität beziehen sich teilweise auf eigene Messungen, zum Teil stammen sie aus Literaturangaben [135]. Die Werte für die Temperaturabhängigkeit der Dichte unter Normaldruck sind der Literatur entnommen [135]⁴. Aus der Abbildung zeigt sich, dass die oben gemachte Annahme zulässig ist. Eine Erhöhung der Dichte durch eine Temperaturabsenkung bei konstantem Druck (Atmosphärendruck) bewirkt also die gleiche Viskositätsänderung wie eine Erhöhung der Dichte durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur ($T = 20\text{ °C}$). Ausgehend vom Anfangszustand (p_0, T_0, ρ_0) wird in Bild 5-30 die Druckerhöhung Δp auf die äquivalente Absenkung der Temperatur ΔT bezogen.

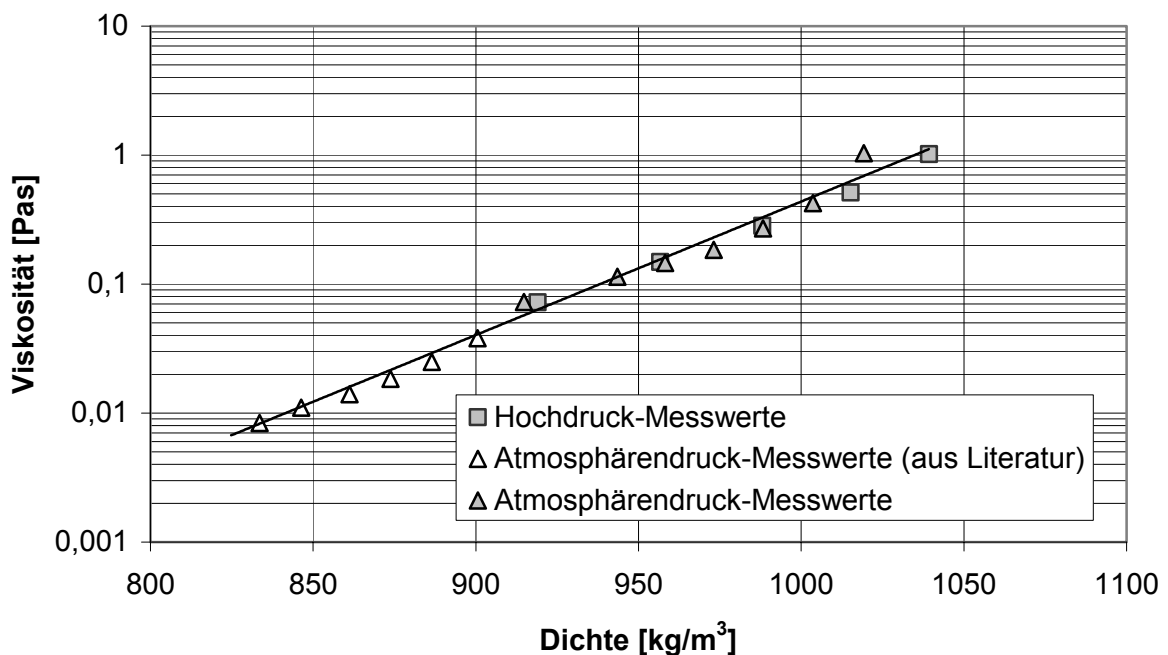


Bild 5-29: Vergleich der Dichteabhängigkeit der Viskosität bei Atmosphärendruck und $253 \leq T \leq 323\text{ K}$ mit der Dichteabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Temperatur und $0,1 \leq p \leq 200\text{ MPa}$. Die nicht gefüllten Symbole beziehen sich auf Normaldruck-Daten aus der Literatur [135], die gefüllten Symbole beziehen sich auf eigene Messwerte.

⁴ Die auf die eigenen Viskositätsmessungen bezogenen Dichtewerte wurden anhand der in [135] angegebenen Dichtewerte extrapoliert.

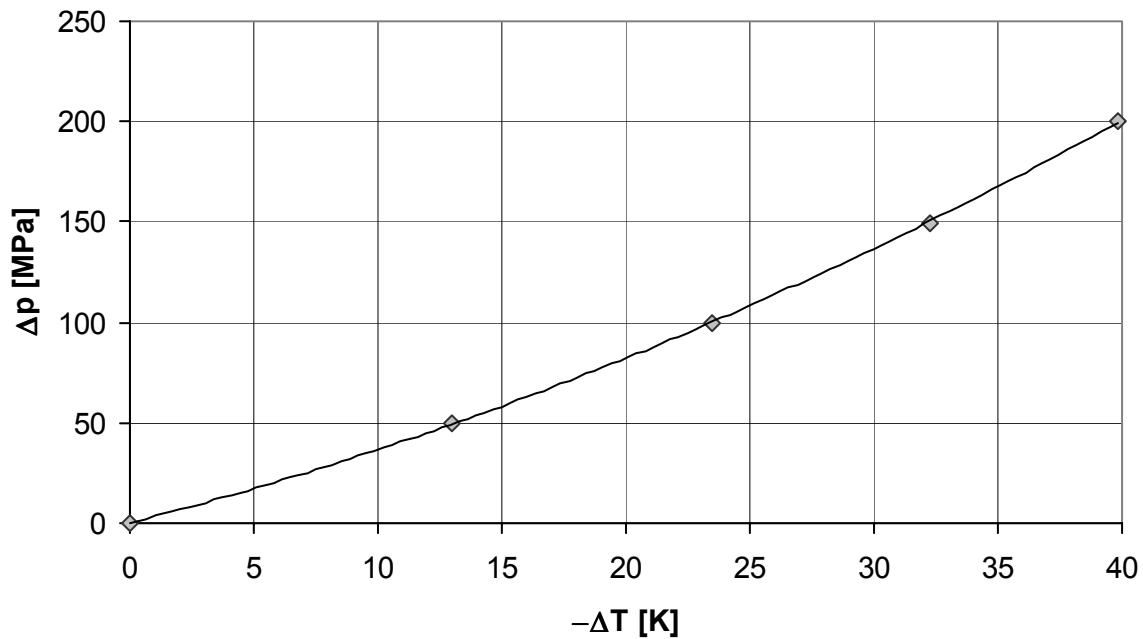


Bild 5-30: Druckerhöhung Δp als Funktion der äquivalenten Temperaturabsenkung ΔT für Sonnenblumenöl, ausgehend von $p = 0,1$ MPa und $T = 293$ K

Dieser Zusammenhang eröffnet die Möglichkeit, die Druckabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Temperatur anhand der Messung ihrer Temperaturabhängigkeit bei Atmosphärendruck zu bestimmen. Zur Vorhersage der Viskosität muss die Funktion der Dichte von Druck und Temperatur bekannt sein.

Aus den obigen Ergebnissen wird ersichtlich, dass die Viskosität eine Funktion von Druck und Temperatur in der Form

$$\eta = f\left(\frac{u(p)}{T}\right) \quad (5-3)$$

darstellt. Hierin ist $u(p)$ eine Funktion des Druckes. Wird Gl. (5-4) partiell nach Druck und Temperatur differenziert und die *Arrhenius-Beziehung* zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit als gültig vorausgesetzt und in die Berechnung eingezogen, so resultiert eine Gleichung, welche die Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Temperatur beschreibt:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\left(\frac{u(p)}{T}\right)} \quad (5-4)$$

Diese Beziehung stellt eine Erweiterung der *Arrhenius-Gleichung* zur Beschreibung der Druckabhängigkeit dar und steht im Einklang mit dem von Frisch et al. [55] vorgestellten Modell, das in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wurde, sowie mit den eigenen Messergebnissen und experimentellen Ergebnissen aus der Literatur [7, 72]. Die Größe η_{∞} hängt von der Temperatur ab und stellt den Viskositätswert bei Atmosphärendruck dar. Die Ableitung für Gl. (5-4) ist in Anhang D gegeben. Da die Viskosität mit zunehmendem Druck steigt, muss $u(p)$ eine steigende

Funktion darstellen. Somit verdeutlicht Gl. (5-4) die umgekehrte Wirkung von Druck und Temperatur.

Aus Bild 5-30 lässt sich zudem eine Aussage über die druckabhängige Verschiebung der Phasengrenze machen. Ist die Temperatur bzw. der Temperaturbereich des Phasenübergangs unter Normaldruck bekannt [134], so lässt sich anhand von Bild 5-30 die druckabhängige Änderung des Phasenübergangs abschätzen. Für eine Ausgangstemperatur von $T = 20\text{ °C}$ entspricht eine Temperaturabsenkung um 38 K, d.h. eine Absenkung auf die Anfangsschmelztemperatur, einer Druckerhöhung von 184 MPa. Dieser Druck stimmt in guter Näherung mit dem experimentell von Pehl et al. [131] gefundenen Druck für den Phasenübergang für $T = 20\text{ °C}$ überein, der mit $p = (174 \pm 50)\text{ MPa}$ angegeben wird.

5.2 Modellierungsansätze

5.2.1 Modellierung der Viskosität von wässrigen Zuckerlösungen

Die experimentellen Ergebnisse zur Druckabhängigkeit der Viskosität wässriger Lösungen wurden in Kap. 5.1.3.2 vorgestellt. Das Viskositätsverhalten von Saccharoselösung wurde in einem weiten Parameterbereich experimentell analysiert, um das im folgenden vorgestellte Modell zu validieren. Für Glucoselösungen wurden einzelne Versuchsreihen aufgenommen, um die Anwendbarkeit des Modells auch für andere Zucker zu demonstrieren. Schließlich wurden einige wenige Versuche an Molkenproteinlösung durchgeführt. Molkenproteinlösung wurde deshalb verwendet, weil bekannt ist, dass sich Proteine unter Druck verändern können. Es sollte überprüft werden, ob das Modell in der Lage ist, druckinduzierte Strukturänderungen an den Proteinen zu detektieren (vgl. Abschnitte 2.1 und 5.1.3.2).

5.2.1.1 Modellvorstellung unter Normaldruck

Zunächst wurde das von Vand [68] für Suspensionen und Lösungen unter Normaldruck vorgestellte Modell anhand von Viskositäts- und Dichtedaten aus der Literatur für Saccharose- und Glucoselösungen [107, 108] überprüft. Das Modell von Vand [68] wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 eingeführt. Nach dem Modell von Vand sowie Gl. (3-46) ist eine Auftragung der Daten der relativen Viskosität η_r (vgl. Gl. 3-42) in der Form $x/\ln(\eta_r)$ gegen x durch ein Polynom maximal zweiter Ordnung beschreibbar. Die Massenkonzentration x errechnet sich aus der Dichte der Lösung, multipliziert mit dem Massenanteil w , vgl. Gl. (3-46).

Zur Überprüfung des Modells wurde unter Einbeziehung der Viskosität von Wasser unter Normaldruck [105] aus den Daten für die absolute Viskosität der Lösung die relative Viskosität η_r gebildet und in der Form $x/\ln(\eta_r)$ gegen die Massenkonzentration x für verschiedene Temperaturen im Bereich von $20 \leq T \leq 80$ °C aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Bild 5-31 für Saccharoselösung, Bild 5-32 für Glucoselösung.

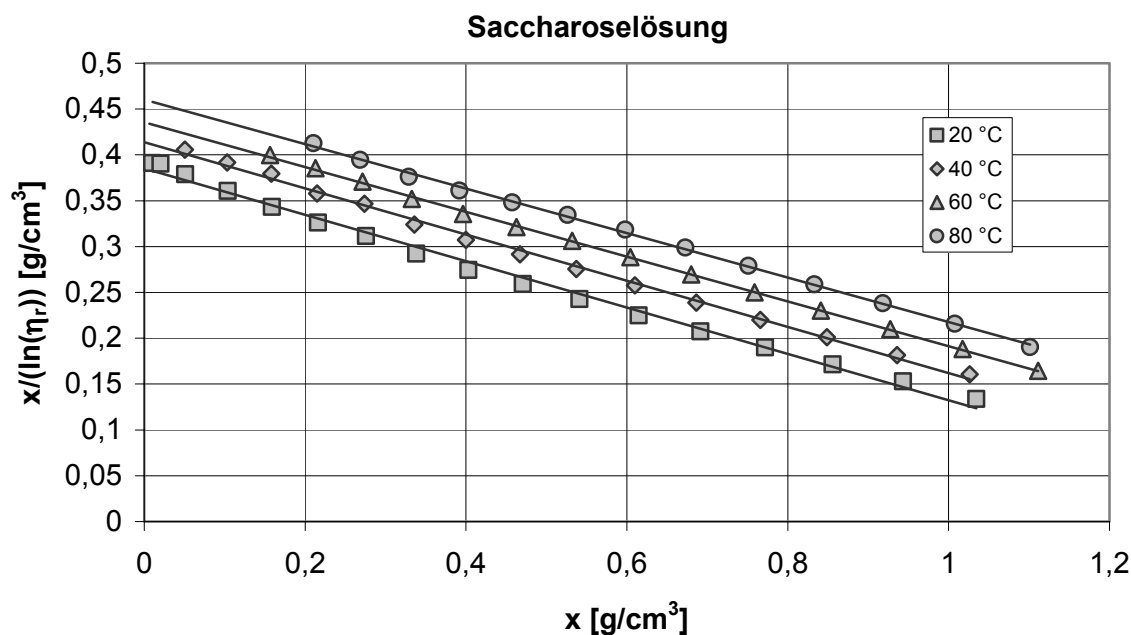


Bild 5-31: Einfluss der Konzentration auf die Viskosität unter Normaldruck für Saccharoselösungen für verschiedene Temperaturen. Die Symbole kennzeichnen die gemessenen Daten. Sie werden durch eine Gerade approximiert

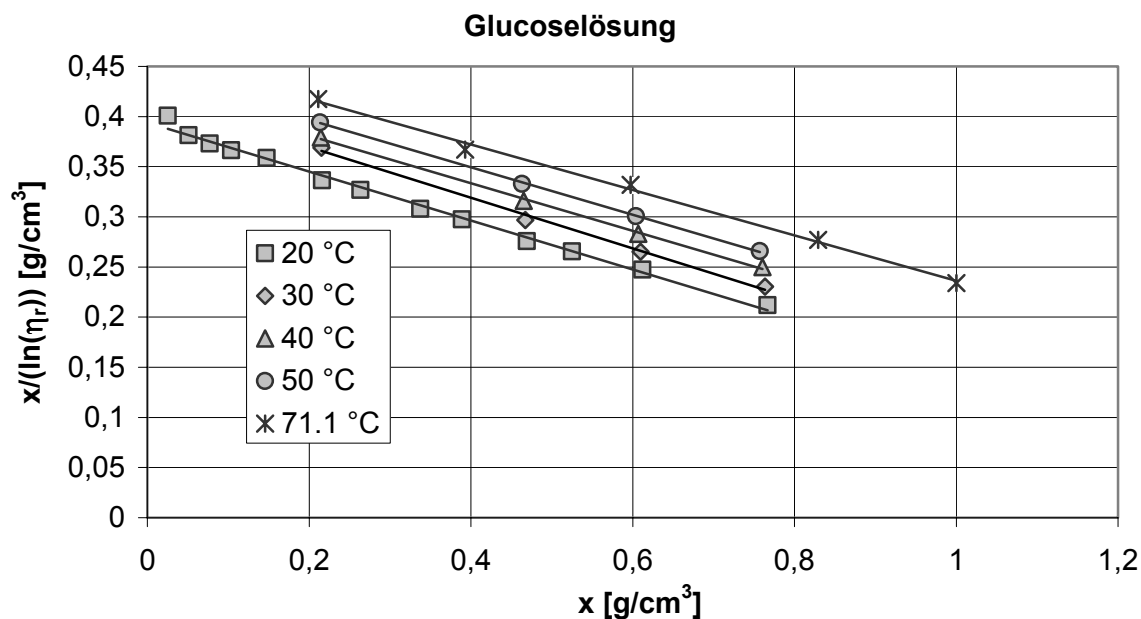


Bild 5-32: Einfluss der Konzentration auf die Viskosität unter Normaldruck für Glucoselösungen für verschiedene Temperaturen. Die Symbole kennzeichnen die gemessenen Daten. Sie werden durch eine Gerade approximiert.

Wie die Abbildungen Bild 5-31 und Bild 5-32 demonstrieren, lassen sich die Normaldruck-Messdaten in der hier verwendeten Auftragung in guter Näherung durch eine lineare Kurvenschar beschreiben. Durch lineare Regression werden im Vergleich mit Gl. (3-46) die Koeffizienten q_0 und q_1 des Modells von Vand [68] in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Wie aus Gl. (3-46) ersichtlich, steht q_0 in Zusammenhang mit der Form der Partikel und der Hydratisierung, die eine Zunahme des Feststoff-Volumenanteils bedeutet und durch die Größe h_0 beschrieben wird. Die Größe q_0 bezieht sich auf das Verhalten der Lösung im verdünnten Zustand. Da die Hydratisierung konzentrationsabhängig ist, charakterisiert die Größe h_0 das Verhalten der Lösung in stark verdünntem Zustand. Die Größe q_1 (vgl. Gl. 3-46) beschreibt das Verhalten der konzentrierten Lösung und somit Wechselwirkungen zwischen Partikeln und die Störung des Strömungsfeldes durch das Vorhandensein der Partikel. Aus den Abbildungen Bild 5-31 und Bild 5-32 ist zudem ersichtlich, dass für beide Zuckerarten q_0 mit der Temperatur wächst, die Konstante q_1 jedoch keine Temperaturabhängigkeit zeigt; d.h. die Kurven sind parallel zueinander.

5.2.1.2 Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Messwerte unter Hochdruck

Im folgenden Kapitel wird überprüft, ob das zur Beschreibung der Normaldruck-Messwerte gültige Modell auch die Hochdruck-Messdaten, die in Kap. 5.1.3.2 dargestellt sind, beschreiben kann. Dazu wird die Definition der relativen Viskosität, die bereits mit Gl. (3-42) eingeführt wurde, zu

$$\eta_r(T, p) = \frac{\eta(T, p)}{\eta_{LM}(T, p)} \quad (5-5)$$

erweitert. Die relative Viskosität ist also die Viskosität der Lösung bei einem bestimmten Druck und Temperatur bezogen auf die Viskosität des Lösungsmittels bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Wird bei Erhöhung des Druckes die Flüssigkeit komprimiert und der Feststoff im betrachteten Druckbereich als inkompressibel angenommen, so erhöht sich die Massenkonzentration des Zuckers x (w/v), die sich als Produkt des Massenanteils w und der Dichte ρ der Lösung berechnet. Der Massenanteil w (w/w) ändert sich nicht mit dem Druck, die Dichte ρ erhöht sich mit zunehmendem Druck (vgl. Kap. 5.1.2). Die Berechnung der Konzentration x unter Druck erfolgt analog zu den Berechnungen für die Normaldruck-Daten, vgl. auch Anhang C. Somit ist es möglich, die Hochdruck-Messwerte mit in das Diagramm in Bild 5-31 einzutragen und mit den Normaldruck-Messwerten zu vergleichen. Der Vergleich ist für Saccharoselösung in Bild 5-33 für 20 °C und 40 °C gezeigt.

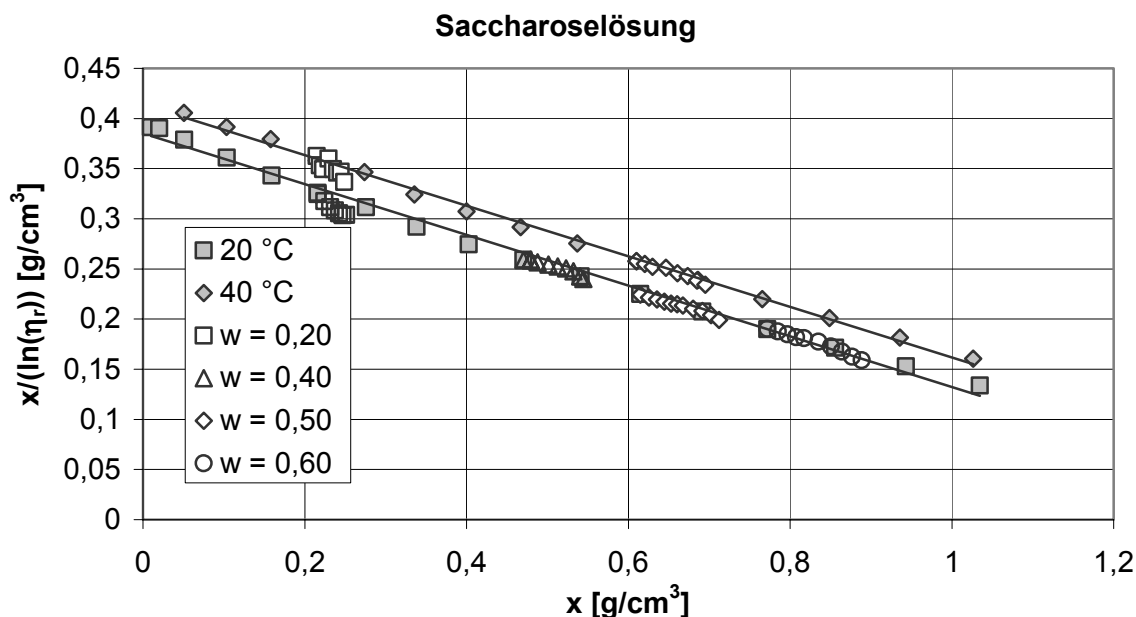


Bild 5-33: Vergleich der Hochdruck-Messwerte bis 700 MPa mit den Normaldruck-Messwerten für $T = 20\text{ °C}$ und $T = 40\text{ °C}$. Die gefüllten Symbole beziehen sich auf die konzentrationsabhängigen Normaldruck-Messwerte; die unausgefüllten Symbole beziehen sich auf die druckabhängigen Messwerte bei jeweils konstantem Massenanteil w .

Obwohl die Abweichungen zwischen den Normaldruck- und den Hochdruck-Messwerten in dieser Auftragung – insbesondere für niedrige Konzentrationen – deutlich erkennbar sind, ist die relative Abweichung zwischen den Werten im gesamten betrachteten Druck- und Konzentrationsbereich kleiner als 10 %. Diese Abweichung ist bei Berücksichtigung des studierten Viskositätsbereichs von mehr als 3 Zehnerpotenzen gering.

Damit ist es möglich, bei bekannten Messdaten von Viskosität und Dichte unter Normaldruck und bei bekannter Druckabhängigkeit der Dichte die Druckabhängigkeit der Viskosität vorherzusagen, wenn die Druckabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels bekannt ist. Daten zur Druckabhängigkeit der Viskosität von Wasser existieren in einem weiten Parameterbereich (vgl. Kap. 5.1.3.1). Zudem wurde in Kap. 5.1.4.1 die Gültigkeit der empirischen Modellgleichung von Watson et al. [63] zur Vorhersage der Druckabhängigkeit der Viskosität von Wasser gezeigt.

Aus der Auftragung in Bild 5-33 lässt sich schlussfolgern, dass die Konstanten q_0 und q_1 nicht vom Druck abhängen. Das heißt, dass sich weder in der Struktur der Zuckermoleküle (d.h. Form, Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, Partikel-Partikel-Wechselwirkungen) noch in dem Kollisionsverhalten eine druckabhängige Änderung ergibt, wenn die druckinduzierte Strukturänderung des Lösungsmittels Wasser berücksichtigt wird. Eine Erhöhung des Druckes entspricht dem gemäß einer Erhöhung des Massenanteils an gelöstem Stoff bei Normaldruck.

5.2.1.3 Bündelung der Ergebnisse und Vorstellung einer universellen Beziehung zur Beschreibung der Viskosität in einem erweiterten Parameterbereich

Das Modell von Vand [68] und die im letzten Abschnitt vorgestellte Erweiterung zur Beschreibung der Viskositätsdaten unter Druck ermöglichen es, bei bekannten Normaldruck-Messwerten für die Dichte und Viskosität der Zuckerlösungen auf die Druckabhängigkeit der Viskosität bei gleicher Temperatur zu schließen. Um das Modell zu verallgemeinern und die Vorhersage der Viskosität auch für andere Temperaturen zu erlauben, wurde das Modell in einem weiteren Schritt erweitert. Dazu wurden die Temperaturabhängigkeiten der Größen q_0 und q_1 untersucht. Wie bereits in 5.2.1.1 erwähnt, ist q_1 unabhängig von der Temperatur. Die Größe q_0 steigt mit zunehmender Temperatur an. Die Abhängigkeit q_0 von der Temperatur wird durch eine *Arrhenius-Beziehung*

$$q_0 = q_\infty e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5-6)$$

beschrieben, wie Bild 5-34 zeigt. Die physikalische Begründung für die Anwendung der *Arrhenius-Beziehung* liefert Abschnitt 5.2.2.1. Durch Anpassung der *Arrhenius-Funktion* an die Werte von q_0 wurden die in Tabelle 5-2 zusammengestellten Zahlenwerte ermittelt:

Tabelle 5-2: Zahlenwerte der Modellgleichung für Saccharoselösung

Größe	Zahlenwert
q_1	-0,248
q_∞	1,123 g/cm ³
E_a	2,6 kJ/mol

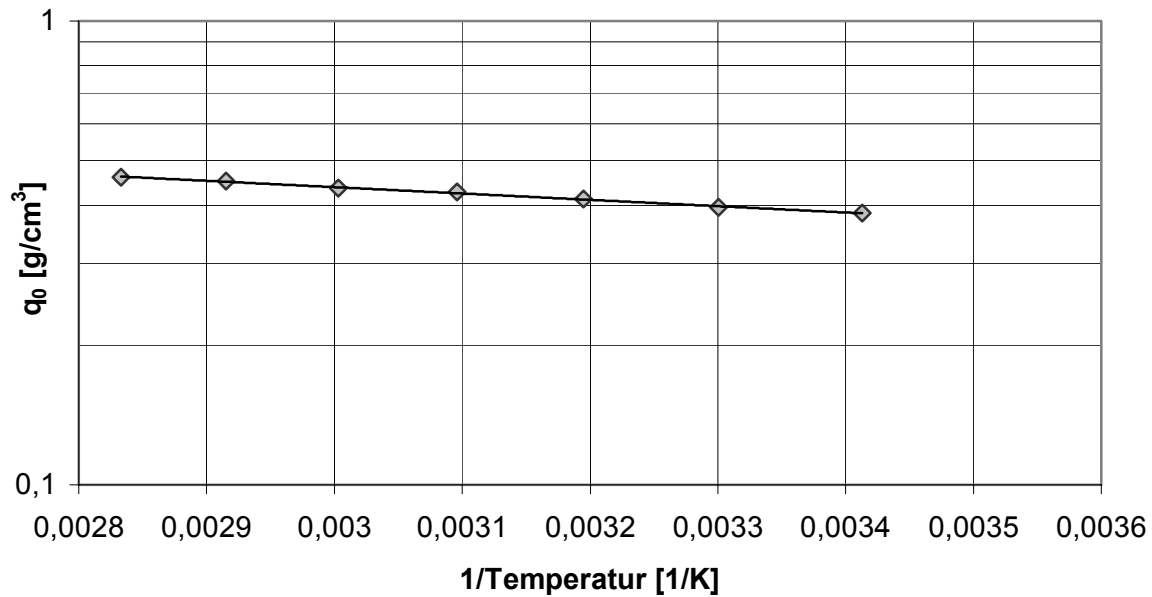


Bild 5-34: Abhängigkeit der Größe q_0 vom Kehrwert der absoluten Temperatur. Die Approximation erfolgt mit Hilfe der Arrhenius-Funktion

Die Gl. (3-46) lautet nach Implementierung der Temperaturabhängigkeit:

$$\frac{x}{\ln(\eta_r)} = q_\infty e^{-\frac{E_a}{RT}} + q_1 x + \dots \quad (5-7)$$

Wird eine Koordinatentransformation $x \rightarrow x^*$ mit

$$x^* = \frac{x}{q_\infty e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (5-8)$$

durchgeführt, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{x^*}{\ln(\eta_r)} = 1 + q_1 x^* \quad (5-9)$$

Eine Trennung der Variablen führt zu

$$\ln(\eta_r) = \frac{x^*}{1 + q_1 x^*} \quad (5-10a)$$

Hier wurden die Terme höher als erster Ordnung weggelassen. Mit dieser universellen Beziehung ist es nun möglich, die Normaldruck-Messwerte der Viskosität im gesamten hier betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich zu beschreiben. Die maximale relative Abweichung zwischen Modellgleichung und Messwerten ist dabei kleiner als 5% für $x \leq 0,8$ und bis zu 15% für $x > 0,8$, wobei sich diese Konzentration meist bereits auf den übersättigten Bereich bezieht.

Der Vergleich der Normaldruck-Messwerte mit der Modellgleichung (5-10) ist in Bild 5-35 graphisch dargestellt.

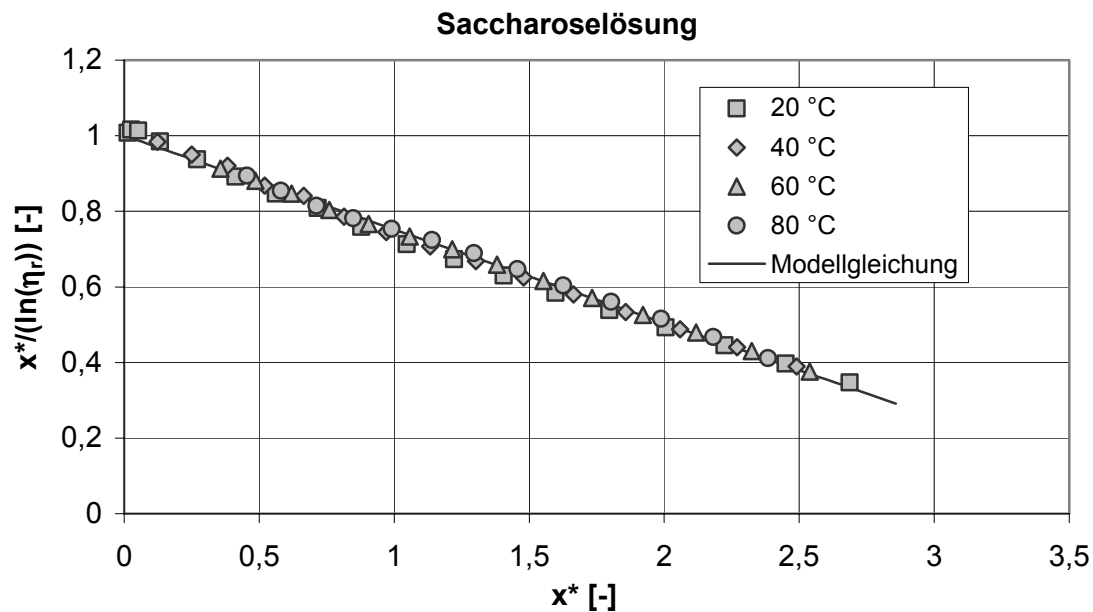


Bild 5-35: Vergleich der Normaldruck-Messwerte (Symbole) der relativen Viskosität für Saccharoselösung mit der Modellgleichung (Linie) im Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C für Zuckeranteile zwischen $w = 0,005$ und $0,8$

Da die Werte der relativen Viskosität bei Druckerhöhung mit denen der relativen Viskosität bei Konzentrationserhöhung zusammenfallen, können auch die Hochdruck-Messwerte mit der Modellgleichung beschrieben werden. Der Vergleich ist in Bild 5-36 gezeigt.

Wie Bild 5-36 zeigt, approximiert das Modellgesetz (5-10) in einem sehr weiten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich. Die Beziehung (5-10) stellt überdies eine dimensionslose Darstellung dar. Dem gemäß trägt die Beziehung (5-10) alle erforderlichen Züge eines universellen Gesetzes.

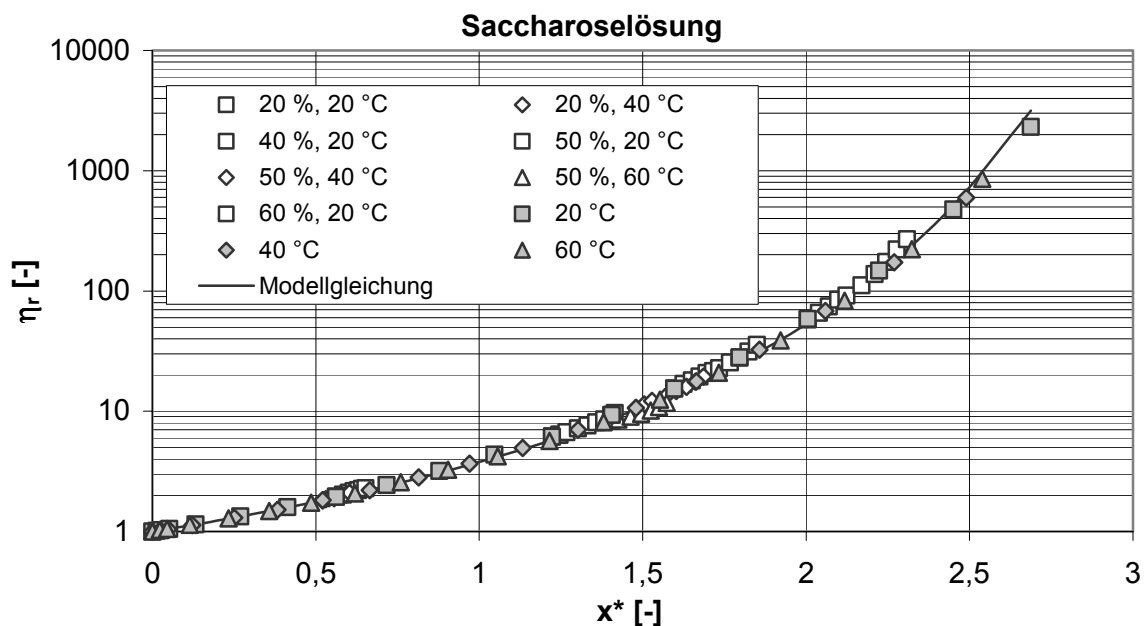


Bild 5-36: Vergleich der Normal- und Hochdruck-Messwerte mit der Modellgleichung für Saccharoselösung im Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C und Druckbereich von 0,1 bis 700 MPa für Zuckeranteile zwischen $w = 0,005$ und $0,8$.

5.2.1.4 Ergebnisse für Glucoselösung

In einem weiteren Schritt wurde überprüft, ob die für Saccharoselösungen gefundenen Ergebnisse auch auf andere Zuckerarten übertragbar sind. Dazu wurden die oben beschriebenen Auswertungen an Glucoselösung durchgeführt. Glucose unterscheidet sich von Saccharose dadurch, dass es sich bei Glucose um einen Einfachzucker handelt, wohingegen Saccharose aus einem Molekül Fructose und einem Molekül Glucose zusammengesetzt ist.

Für Glucose wurden ähnliche Ergebnisse wie für Saccharose gefunden. Die für die Größen q_0 , q_1 , q_∞ und E_a gefundenen Zahlenwerte unterscheiden sich geringfügig von denen für Saccharose. Sie sind in Tabelle 5-3 tabelliert. Der Unterschied zwischen Glucose und Saccharose wird in den Abschnitten 5.2.2.1 und 5.2.2.3 diskutiert.

Tabelle 5-3: Zahlenwerte der Modellgleichung für Glucoselösung

Größe	Zahlenwert
q_1	-0,238
q_∞	1,231 g/cm ³
E_a	2,8 kJ/mol

Der Vergleich der konzentrationsabhängigen und der druckabhängigen relativen Viskosität ist in Bild 5-37 graphisch dargestellt.

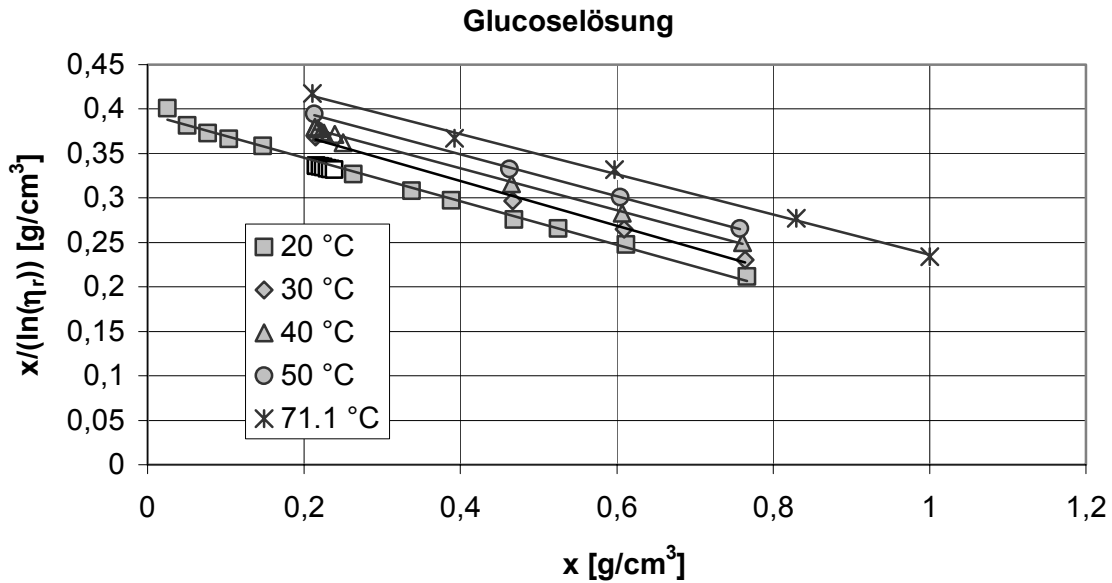


Bild 5-37: Vergleich der relativen Viskositäten unter Normal- und Hochdruck für Glucoselösung im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 50 °C und im Druckbereich von 0,1 bis 600 MPa für Feststoffanteile zwischen $w = 0,005$ und $w = 0,6$

Bild 5-38 dient dem Vergleich der Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Konzentration und der Temperatur für Normaldruck- und Hochdruckdaten.

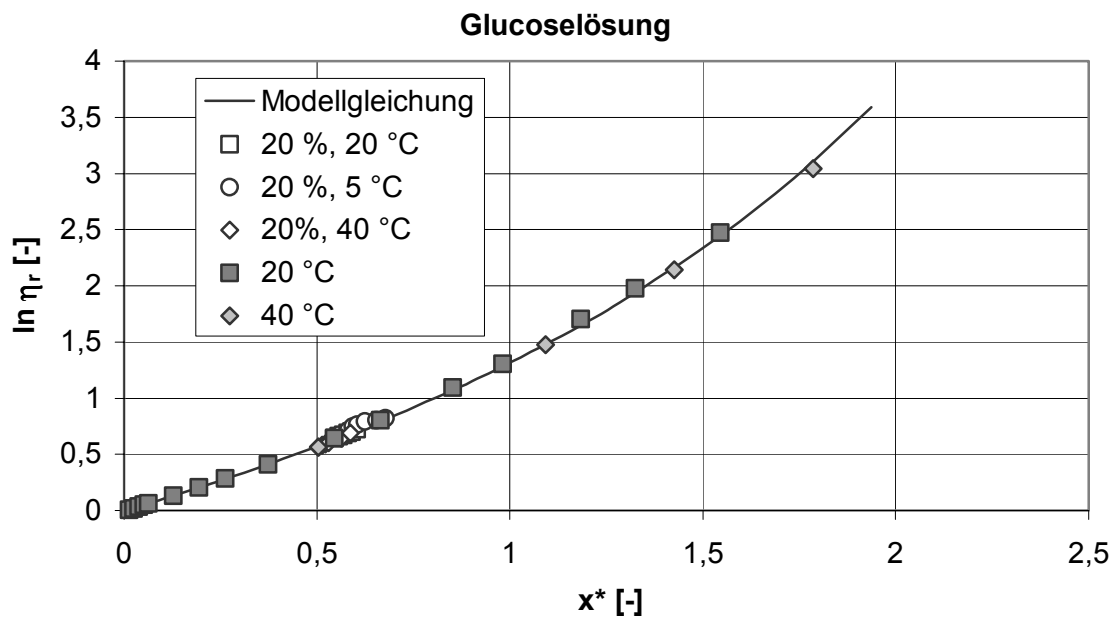


Bild 5-38: Vergleich der Werte der relativen Viskosität unter Normal- und Hochdruck mit der universellen Modellgleichung.

5.2.2 Molekulare Interpretation der gefundenen Ergebnisse des Suspensionsmodells

Sowohl Saccharose- als auch Glucoselösung können mit der gleichen Modellgleichung beschrieben werden. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die Gleichungen nur im Zahlenwert der Koeffizienten q_∞ , q_1 und in der Aktivierungsenergie E_a (siehe Tabelle 5-2 und Tabelle 5-3). Im folgenden Kapitel wird auf diese Unterschiede näher eingegangen und die gefundenen Größen werden interpretiert.

5.2.2.1 Verhalten der verdünnten Lösung unter Normaldruck

Um das Modell zu interpretieren, muss zunächst ein kleiner Einblick in die Auswirkungen der Hydratisierung auf das Viskositätsverhalten unter Normaldruck gemacht werden. Die hier vorgestellte Theorie der Hydratisierung bezieht sich auf das Modell von Vand [68].

Zunächst soll von einer verdünnten, makroskopischen, monodispersen Kugelsuspension ausgegangen werden. Nach Vand [67] gilt für eine verdünnte, monodisperse Kugelsuspension, bei der die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen sowie Kollisionen zwischen Partikeln unberücksichtigt bleiben, für die relative Viskosität η_r :

$$\ln(\eta_r) = k_1 c \quad , \quad (5-10)$$

wobei c der Feststoff-Volumenanteil ist und k_1 der Formfaktor, der für Kugeln den Wert $k_1 = 2,5$ annimmt. Wird die Gleichung nach η_r aufgelöst und die Exponentialfunktion als Potenzreihe entwickelt, die nach dem linearen Glied abgebrochen wird, so geht die Beziehung in die von Einstein [26] über, die ursprünglich für molekulare Suspensionen abgeleitet worden ist:

$$\eta_r = 1 + k_1 c \quad . \quad (5-11)$$

Für molekulare Suspensionen, wie die hier betrachteten Zuckerlösungen, ist die Größe c jedoch nicht messbar. Üblicherweise wird bei einer Lösung der Feststoffanteil entweder als Massenanteil w oder Massenkonzentration x angegeben, da diese Größen leicht messbar sind. Bei Lösungen wie Zuckerlösungen treten zwischen dem Lösungsmittel Wasser und dem gelösten Stoff Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf, die eine Immobilisierung von Wassermolekülen und eine Hydratation des gelösten Stoffs bewirken. Die Wassermoleküle in der Hydrathülle bewegen sich bei Diffusions-, Viskositäts- und Sedimentationsexperimenten zusammen mit dem Molekül und müssen rheologisch als Vergrößerung des Feststoffvolumen-Anteils betrachtet werden. Die Belegung der Moleküloberfläche mit Wassermolekülen und dadurch die Erhöhung des Feststoff-Volumenanteils wird im vorgestellten Modell durch die Größe b charakterisiert. Die Größe b ist abhängig von der Konzentration und der Temperatur. Es gilt:

$$c = h s \quad , \quad (5-12)$$

wobei s der Feststoffvolumenanteil ohne Hydrathülle ist. Dieser ist ebenfalls nicht messbar, lässt sich aber bei bekannter Dichte ρ_s des Feststoffs in der Lösung berechnen. Eine Methode zur Berechnung der Feststoffdichte ist in [68] gegeben. Anhang C gibt die Vorgehensweise zur Berechnung der Dichte des Zuckers in Lösung wieder.

$$s = \frac{x}{\rho_s} \quad \text{mit} \quad x = \rho w \quad . \quad (5-13)$$

Werden die Beziehungen (5-13) und (5-14) in (5-11) eingesetzt, so ergibt sich

$$\ln(\eta_r) = \frac{k_1 h x}{\rho_s} \quad (5-14)$$

und für den Grenzwert der Funktion $x/\ln(\eta_r)$ für $x \rightarrow 0$ resultiert

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x}{\ln(\eta_r)} = \frac{\rho_s}{h_0 k_1} = q_0 \quad . \quad (5-15)$$

Mit diesen Betrachtungen lässt sich die Temperaturabhängigkeit von q_0 und damit die ermittelte Aktivierungsenergie E_a besser verstehen. Wie zuvor erläutert, beeinflusst die Temperatur den Formfaktor nicht. Die Feststoffdichte ρ_s ändert sich indessen nur geringfügig mit der Temperatur. Die stärkste Änderung mit der Temperatur erfährt der Hydratisierungsfaktor h_0 . Vernachlässigt man die Änderung der Feststoffdichte mit der Temperatur, so gilt die Aktivierungsenergie in Gl. (5-6) mit umgekehrten Vorzeichen auch für die Hydratisierungskonstante h_0 . Zur besseren Interpretation der Aktivierungsenergie, und um die Aktivierungsenergien für Glucose und Saccharose zu vergleichen, wird aus h_0 die mittlere Anzahl N von Wassermolekülen pro Molekül Zucker in Abhängigkeit von der Temperatur nach [68] (vgl. auch Anhang C) berechnet und der Logarithmus gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen, wie in Bild 5-39 dargestellt. Da Saccharose ein Disaccharid und Glucose ein Monosaccharid ist, wird für Saccharose der berechnete Wert von N durch zwei (Anzahl der Monomere) geteilt.

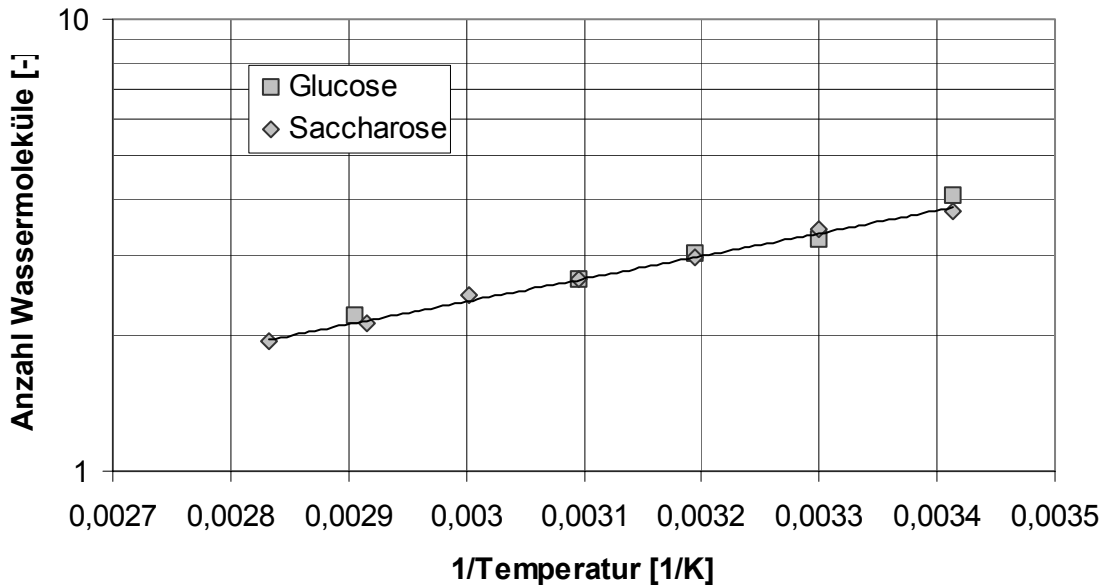


Bild 5-39: Mittlere Anzahl N an Wassermolekülen in der Hydrathülle bezogen auf eine Untereinheit von Glucose und Saccharose in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur.

In Bild 5-39 ist zu erkennen, dass die mittlere Anzahl der Wassermoleküle pro Einzelmolekül der Kette für beide Zuckerarten gleich ist. Der hier für die Aktivierungsenergie ermittelte Wert beträgt $E_{a1} = 9,75$ kJ/mol. Dieser Energiebetrag muss von den Wassermolekülen zum Verlassen der Hydrathülle überwunden werden. Der gefundene Zahlenwert steht in guter Übereinstimmung mit der Bindungsenergie, die in der Literatur für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und Zuckern mit ca. 8 kJ/mol angegeben wird [136].

Dies bedeutet, dass die für q_0 gefundene Aktivierungsenergie ihren physikalischen Hintergrund in der Hydratisierung der Zuckermoleküle hat. Der in der Modellgleichung angegebene Wert der Aktivierungsenergie, der direkt aus der Temperaturabhängigkeit von q_0 ermittelt wurde, ist ein rechnerischer Wert, der zwar in Zusammenhang mit der Hydratisierung steht, in dem aber auch die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Feststoffs enthalten ist.

Da in der Literatur Daten über die temperaturabhängige Hydratisierung für Saccharoselösung bei unendlicher Verdünnung vorliegen [137], zeigt Bild 5-40 eine vergleichende Darstellung der aus dem rheologischen Modell ermittelten Werte für h_0 und der Literaturwerte.

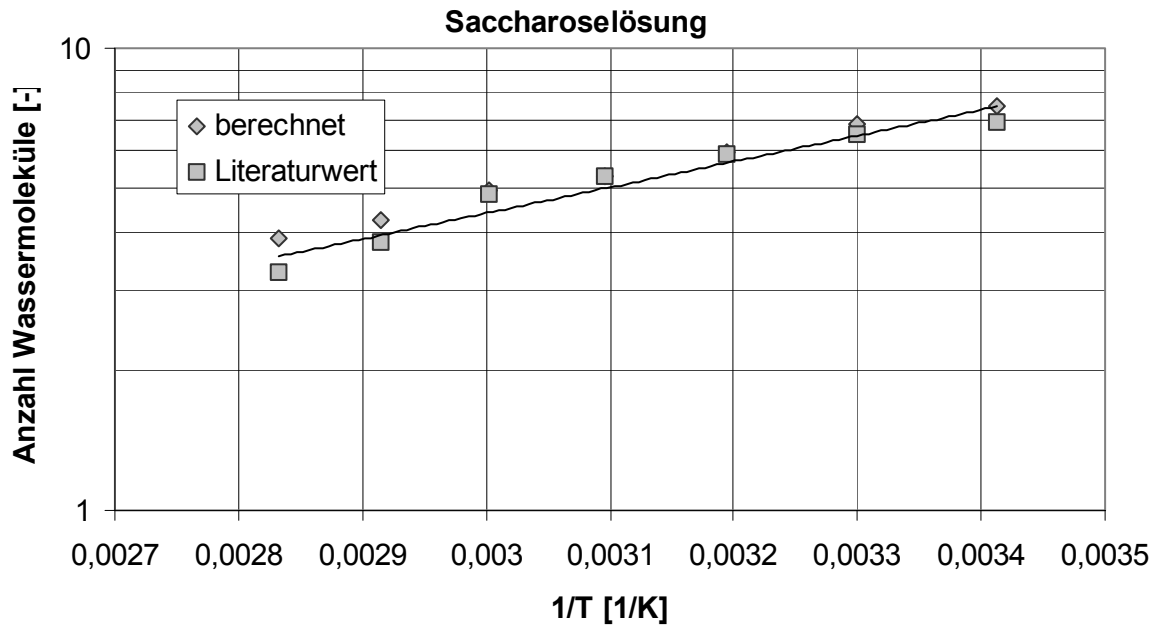


Bild 5-40: Vergleich der aus dem Modell ermittelten Hydratisierung mit Werten aus der Literatur [137]

Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den aus dem rheologischen Modell ermittelten und den Literaturwerten.

Der Unterschied, der in q_0 zwischen Glucose und Saccharose gefunden wurde, ist nur auf die Unterschiede in der Molekülform zurückzuführen: Saccharose ist ein Disaccharid und kann in etwa als Ellipsoid mit einem Achsenverhältnis von 1,84 betrachtet werden [68]. Der Formfaktor beträgt 2,57. Für Glucose, die ein Monosaccharid ist, wird eine Kugelform angenommen. Der Formfaktor für Kugeln beträgt 2,5.

5.2.2.2 Verhalten der konzentrierten Lösung unter Normaldruck

Geht man von der verdünnten Lösung über zu höheren Feststoff-Konzentrationen, so sind die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nicht mehr vernachlässigbar und die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Feststoff-Konzentration wird nichtlinear. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in Form von aufeinander ausgeübten Kräften sowie Kollisionen zwischen den Partikeln in der Scherströmung werden durch die Größe q_1 in der Modellgleichung charakterisiert. Wie in Abschnitt 3.2.2 dargestellt, berechnet sich die Größe q_1 aus:

$$q_1 = \frac{1}{k_1} \left(\frac{3(h_0 - 1)}{h_0(h_0 + 2)} - \frac{r_2(k_2 - k_1)}{k_1} - Q \right) \quad (5-16)$$

Die Formfaktoren k_1 und k_2 besitzen immer positive Zahlenwerte, ebenso die hydrodynamische Wechselwirkungskonstante Q . Die Hydratisierungskonstante h_0 besitzt einen Wert, der größer als eins ist. Der Zahlenwert von k_2 ist größer als k_1 . Daher sind alle Terme der obigen Summe in der

Klammer größer als null. Für Zuckerlösungen nimmt q_1 einen negativen Wert an. Das bedeutet, dass die Summe der letzten beiden Terme, die Aussagen über hydrodynamische und sonstige Partikel-Partikel-Wechselwirkungen machen, einen größeren Wert als der erste Term der Klammer besitzt.

Die Größe q_1 hängt für beide untersuchte Zuckerlösungen nicht von der Temperatur und der Konzentration ab. Dies bedeutet, dass sich die Temperaturabhängigkeiten in Gl. (5-16) aufheben.

Für Glucoselösung hat q_1 den Wert $-0,238$, für Saccharose den Wert $-0,248$. Der geringe Unterschied in den Werten wird auf die unterschiedliche Molekülform von Glucose und Saccharose zurückgeführt.

5.2.2.3 Aussagen über die temperatur- und konzentrationsabhängige Hydratisierung

Wie bereits erwähnt, ist die Oberflächenbelegung der Zucker mit dem Lösungsmittel Wasser temperatur- und konzentrationsabhängig. Die Temperaturabhängigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde bereits diskutiert.

Für kleine Zuckerkonzentrationen wächst die Oberflächenbelegung des Zuckers mit Wassermolekülen mit fallender Temperatur, da die Menge der Wassermoleküle steigt, deren Energie größer als die Aktivierungsenergie ist. Das Hydratisierungsverhalten ändert sich jedoch mit steigender Konzentration deutlich. Bei sehr hohen Konzentrationen nahe der Sättigungskonzentration wächst die Hydrathülle mit zunehmender Temperatur. Wird für Saccharoselösung die mittlere Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Temperaturen zwischen 20 und 80 °C aufgetragen (vgl. Bild 5-41), so ist zu erkennen, dass sich die Kurven im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 0,6 schneiden. Das bedeutet eine Umkehrung der Temperaturabhängigkeit der Hydratisierung oberhalb dieser Konzentration. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden. Nach [110] geht oberhalb der Konzentration, ab der sich die Temperaturabhängigkeit umkehrt, die Hydrat- in eine Assoziatstruktur über. Eine Strukturänderung widerspricht jedoch dem hier vorgestellten Modell.

Für höhere Konzentrationen wurden auch negative Werte für die mittlere Anzahl der Wassermoleküle ermittelt. Negative Werte sind physikalisch nicht sinnvoll. Der Nulldurchgang mit $H = 0$ bedeutet das Verschwinden der Hydrathülle.

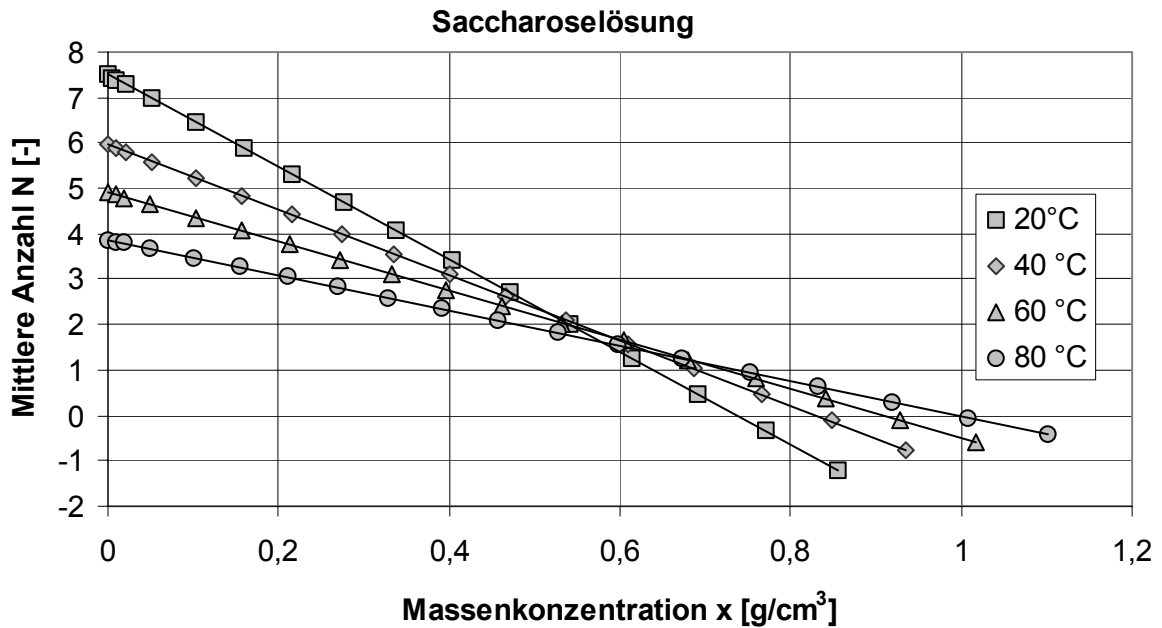


Bild 5-41: Abhängigkeit des Hydratisierungsfaktors h von der Temperatur und der Massenkonzentration x für Saccharoselösung.

Für diesen Fall muss die Zuckerkonzentration so groß sein, dass nicht mehr genügend Wassermoleküle zur Hydratisierung zur Verfügung stehen. Die Zuckermoleküle reagieren dann miteinander und es kommt zu Kristallbildung. Wird der so ermittelte Nulldurchgang in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich mit der Sättigungskonzentration [109] aufgetragen, so erkennt man eine gute Korrelation zwischen beiden Größen und ihrer Temperaturabhängigkeit, wie Bild 5-42 und Bild 5-43 demonstrieren. Das hier vorgestellte rheologische Modell erlaubt demnach auch, Abschätzungen über Löslichkeitsgrenzen von Zuckerlösungen vorzunehmen.

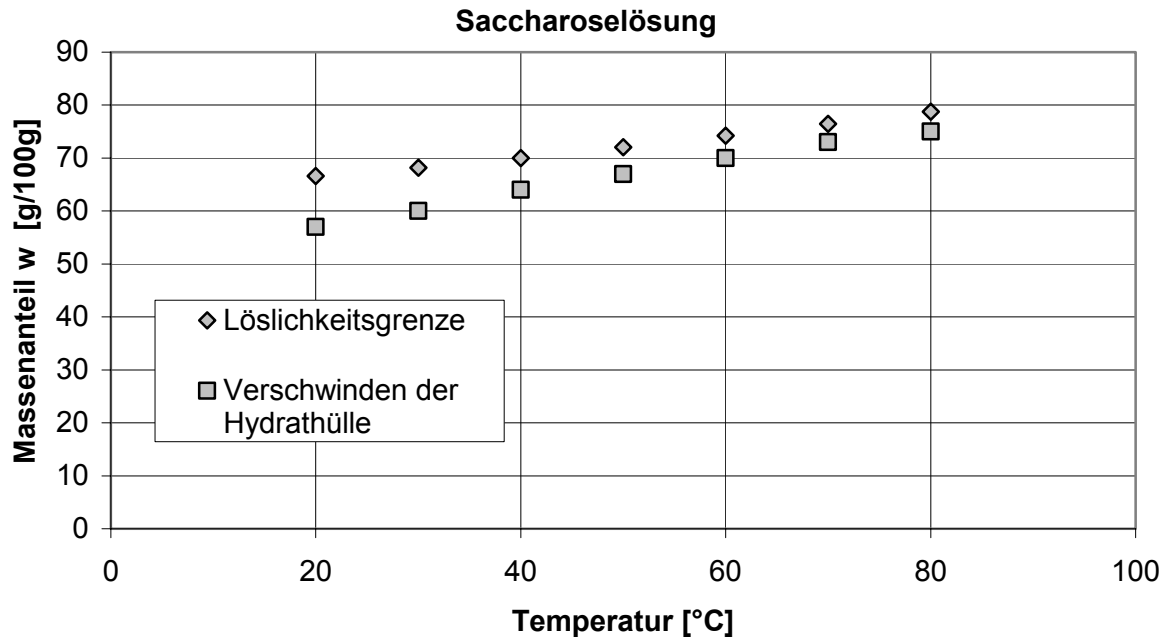


Bild 5-42: Vergleich des Nulldurchgangs für die Hydratisierung mit der Sättigungskonzentration aus [109] für Saccharoselösung

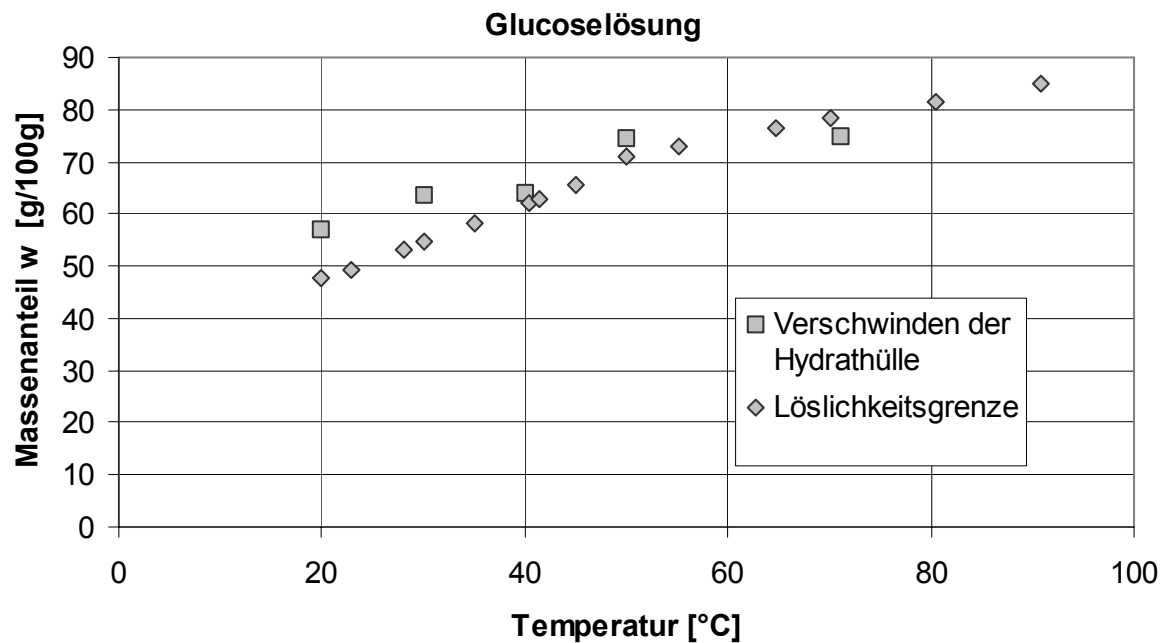


Bild 5-43: Vergleich des Nulldurchgangs für die Hydratisierung mit der Sättigungskonzentration aus [109] für Glucoselösung

Nach Vand [68] kann die Abhängigkeit der Hydratisierungskonstante h vom Feststoff-Volumenanteil s berechnet werden:

$$h = h_0 - \frac{3h_0^2(h_0 - 1)}{(h_0 + 2)}s \quad (5-17)$$

Die Steigung wird also durch den Wert b_0 bestimmt, wenn die Temperaturabhängigkeit der Feststoffdichte vernachlässigt wird. Da b_0 mit abnehmender Temperatur zunimmt, wird auch der Betrag der Steigung größer. Bild 5-44 illustriert die Abhängigkeit des Hydratisierungsfaktors von der Temperatur und dem Massenanteil w .

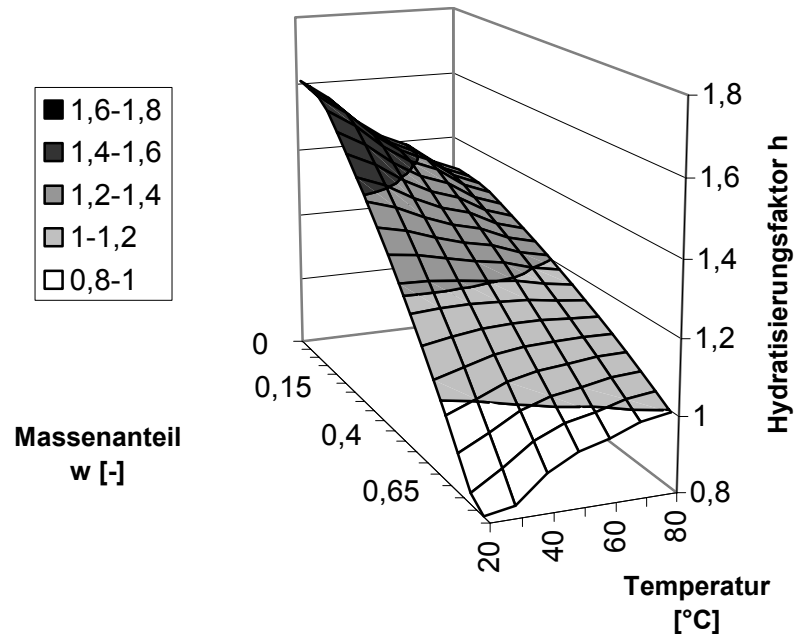


Bild 5-44: Dreidimensionale Darstellung des temperatur- und konzentrationsabhängigen Hydratisierungsverhaltens von Saccharoselösung

5.2.2.4 Verhalten der Lösung unter Druck

Im folgenden soll das Verhalten der Lösung unter Druck diskutiert werden. Wie die Ergebnisse in Abschnitt 5.2.1.2 zeigen, kann eine Druckerhöhung als äquivalent zu einer Erhöhung des Feststoffanteils w betrachtet werden. Die in der Modellgleichung Gl. (5-10) enthaltenen Größen hängen nicht vom Druck ab. Für q_0 ist dieses Verhalten verständlich, da sich diese Größe auf eine unendlich verdünnte Lösung und damit auch auf Normaldruck bezieht, denn eine Konzentrationsabsenkung entspricht einer Druckabsenkung. Die gefundene Aktivierungsenergie E_a bezieht sich deshalb ebenfalls auf Normaldruck.

Wie in Abschnitt 3.2.2 und Gl. 3-46 dargestellt, enthält die Größe q_1 Informationen über die Beeinflussung des Strömungsfeldes durch das Vorhandensein der Partikel sowie über die Häufigkeit von Kollisionen zwischen den Partikeln. Da q_1 nicht abhängig vom Druck ist, müssen sich die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln nur in dem Maße ändern, wie es der druckinduzierten Erhöhung der Volumenkonzentration entspricht. Die Hydratisierung müsste sich deshalb mit dem Druck ändern. Die dichte- und somit druckabhängige Änderung von b lässt sich dann analog zu Gl. (5-17) berechnen durch:

$$h = h_0 - \frac{3h_0^2(h_0-1)w}{(h_0+2)\rho_s} \rho \quad . \quad (5-18)$$

Die Hydrathülle nimmt daher mit zunehmendem Druck in dem Maße ab, wie sie mit der dem Druck entsprechenden Konzentrationserhöhung verringert.

Die Beziehungen (5-10) und (5-10a) können bei bekannten Viskositäts- und Dichtedaten unter Druck auch dahingehend ausgewertet werden, dass eine Abweichung der Hochdruck- von den Normaldruckdaten und damit eine Druckabhängigkeit von q , eine druckinduzierte Änderung der molekularen Strukturen und Wechselwirkungen bedeutet. Dies wird im folgenden Kapitel an wässriger Molkenproteinlösung getestet, da sich die Proteinstruktur unter Druck durch Auffaltung und Denaturierung ändern kann [138], wie bereits im Abschnitt 2.1 erläutert. In Kap. 5.1.3.2 zeigte sich dies bei Molkenproteinlösungen auch am Verlauf der Druckabhängigkeit der Viskosität.

5.2.3 Anwendung der Modellvorstellung auf Molkenproteinlösungen

Im folgenden soll das im vorhergehenden Kapitel vorgestellte Modell gemäß Gl. (3-46) zur Beschreibung der Viskosität von Zuckerlösungen unter Normal- und Hochdruck auf wässrige Molkenproteinlösungen angewendet werden. Es wird nur überprüft, ob sich die Viskositätswerte unter Druck anhand der Normaldruck-Viskositätswerte beschreiben lassen. Ob es auch möglich ist, eine Universalbeziehung für die Viskosität, die auch die Temperaturabhängigkeit einschließt, zu erstellen, wird nicht untersucht, da nur die Messwerte in einem sehr engen Parameterbereich erfasst werden. Wie bereits dargestellt, ergeben sich bei der Hochdruckbehandlung von Molkenproteinen Hystereseeffekte mit irreversiblen Anteilen. Zudem ist für Drücke größer als 100 MPa und $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ die Viskosität zeitabhängig; d.h. nach Druckerhöhung steigt die Viskosität zunächst und nähert sich dann einem stationären Gleichgewichtszustand. Für die Anwendung des Modells wurde die Gleichgewichtsviskosität beim Druckaufbau betrachtet. Die Auftragung $x/\ln(\eta)$ gegen die Konzentration x ist in Bild 5-45 graphisch dargestellt.

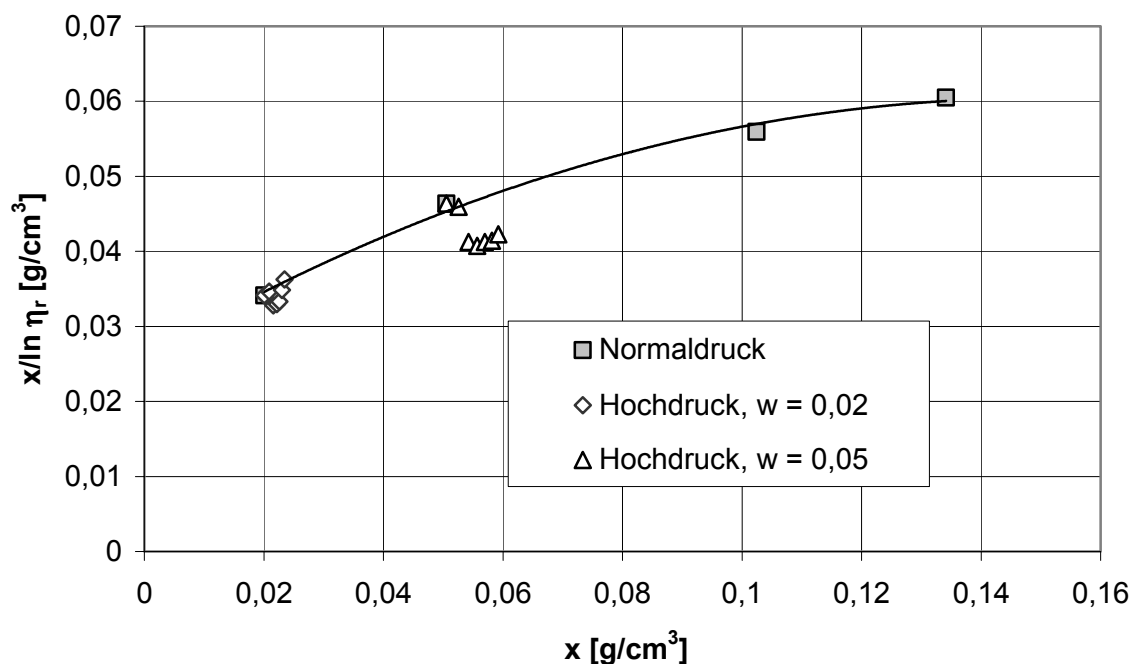


Bild 5-45: $x/\ln(\eta_r)$ gegen die Konzentration x für Normal- und Hochdruck. Die Linie beschreibt eine polynomische Approximation an die Normaldruck-Messwerte (Symbole).

Der eingezeichnete Graph bezieht sich auf die konzentrationsabhängigen Normaldruck-Messwerte, die Symbole (Dreieck) auf die druckabhängigen Werte bei konstantem Massenanteil. Zunächst wird nur die Normaldruckkurve betrachtet: Im Unterschied zu den Zuckerlösungen (vgl. Abschnitt 5.2.1.1), für welche die Approximation der Messwerte durch eine Gerade ausreichend war, ist zur ausreichend genauen Approximation ein Polynom zweiter Ordnung notwendig. Das heißt, dass die Terme zweiter Ordnung in Gl. (3-46) nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Die Größe q_0 ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als für Zuckerlösungen. Erklärungsansätze für diese Phänomene werden in Abschnitt 5.2.3.1 gegeben. Die Zahlenwerte für die Größen q_0 , q_1 und q_2 sind in Tabelle 5-4 wiedergegeben.

Tabelle 5-4: Zahlenwerte für die Größen q_0 , q_1 und q_2 des rheologischen Modells

Größe	Zahlenwert
q_0	0.026 g/cm ³
q_1	0.460
q_2	-1.536 cm ³ /g

Werden die Hochdruck-Messwerte mit den Normaldruck-Werten verglichen, so erkennt man eine Übereinstimmung bis 100 MPa für beide betrachteten Konzentrationen. Für Drücke größer als 100 MPa weichen die Hochdruck-Messwerte systematisch ab und liegen unterhalb der Normaldruckkurve. Bei höheren Drücken nähern sich die Hochdruck-Messwerte wieder der

Normaldruckkurve. Eine Abweichung der Hochdruck-Messwerte von der Normaldruckkurve oberhalb von 100 MPa ist aufgrund der in Kap. 5.1.3.2 dargestellten Ergebnisse zu erwarten. Die Zeitabhängigkeit der Viskosität oberhalb von 100 MPa deutet bereits auf eine druckinduzierte strukturelle Änderung der Proteine hin. Wie aus Bild 5-45 ersichtlich, liegt das Maximum der Abweichung für beide betrachteten Konzentrationen bei 300 MPa. Eine eingehendere Erklärung für dieses Phänomen wird im nachfolgenden Kapitel gegeben.

5.2.3.1 Molekulare Interpretation des Verhaltens der Lösung unter Normaldruck

Zunächst wird das Verhalten der Lösung unter Normaldruck im Vergleich zur bereits diskutierten Zuckerlösung betrachtet. Wie bereits oben erwähnt, unterscheiden sich die Modell-Konstanten stark von denen der Saccharose- und Glucoselösung. Die Größe q_0 , die das Verhalten der stark verdünnten Lösung beschreibt, nimmt einen sehr kleinen Wert an. Nach Vand [68] sowie Gl. (3-46) gibt q_0 Auskunft über den Formfaktor der Partikel, die Hydratisierung der Partikel sowie die Partikeldichte. Da die Hydratisierungskonstante b_0 und der Formfaktor indirekt proportional zu q_0 sind, bedeutet eine Verringerung von q_0 gegenüber den Zuckerlösungen eine verstärkte Hydratisierung oder einen vergrößerten Formfaktor. Globuläre Proteine, um welche es sich bei den Molkenproteinen handelt, sind jedoch annähernd kugelförmig. Deshalb muss der Formfaktor mit guter Näherung den Wert 2,5 besitzen und sich somit nicht wesentlich von den Zuckern unterscheiden. Die Dichte bzw. das Volumen der Molkenproteine in der Lösung wird bestimmt durch das Volumen der Atome, die Packungsdichte (die durchschnittlich bei 0,74 liegt) und die Hydratisierung [16]. Die Dichte der Proteinmoleküle müsste also geringer sein als die der Zuckermoleküle. Wendet man die von Vand [68] vorgeschlagene und in Anhang C beschriebene Methode zur Bestimmung der Dichte der Proteinmoleküle in der Lösung an, so ergibt sich als durchschnittlicher Wert für die Molkenproteine $\rho_s = 1335 \text{ kg/m}^3$ und damit eine geringere Dichte als die der Zucker. Setzt man diese Werte in Gl. (5-15) ein, so ergibt sich als durchschnittlicher Wert für die Hydratisierungskonstante $b_0 = 15$. Das bedeutet, dass in der verdünnten Lösung das effektive Volumen mit Hydrathülle 15 mal so groß ist wie das Feststoffvolumen und eine mittlere Durchmesserergrößerung von ca. 2,5.

Ein weiterer Unterschied zu Zuckerlösung ist das nicht-lineare Verhalten. Neben q_0 und q_1 ist zur Beschreibung der Viskosität noch zusätzlich ein quadratischer Term, der durch q_2 beschrieben wird, notwendig.

Die Hydratisierung der Proteinmoleküle in Abhängigkeit von der Konzentration lässt sich auch durch Anwendung des Modells von Eilers [139] abschätzen, das die Abhängigkeit der Viskosität von der Volumenkonzentration beschreibt:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,5c}{2 \left(1 - \frac{c}{c_{\max}} \right)} \right)^2 \quad \text{mit } c = h s \quad . \quad (5-19)$$

Durch Vergleich der relativen Viskositäten mit dem Modell von Eilers lässt sich die Volumenkonzentration mit Hydrathülle berechnen, wenn c_{\max} als bekannt angenommen wird. Da es sich bei den Molkenproteinen um globuläre Proteine handelt, wird für c_{\max} der Wert 0,6 angenommen. c_{\max} ist die Packungsdichte bei maximaler Packung. Der Wert $c_{\max} = 0,6$ ergibt sich aus der Annahme der statistischen Packungsdichte. Der Vergleich des Feststoffvolumenanteils mit und ohne Hydrathülle in Abhängigkeit vom Massenanteil ist in Bild 5-46 wiedergegeben.

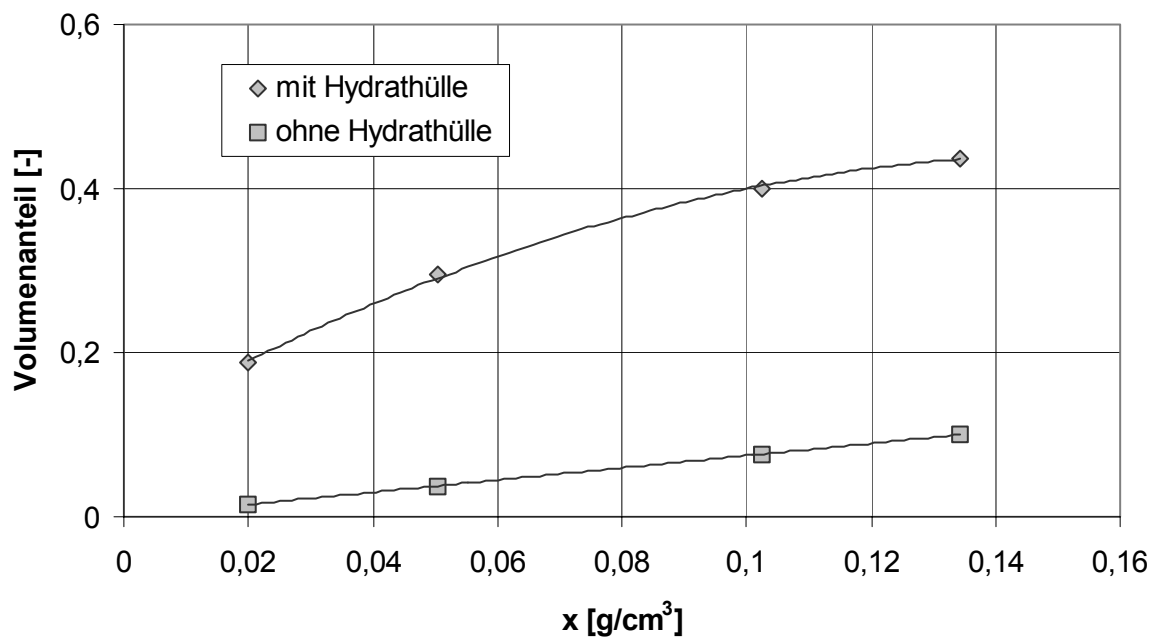


Bild 5-46: Abhängigkeit des Volumenanteils mit und ohne Hydrathülle von der Konzentration

In Bild 5-46 wird ersichtlich, dass der Volumenanteil an hydratisiertem Protein in der Lösung bereits für kleine Massenkonzentrationen x sehr hohe Werte annimmt, z.B. für $x = 0,1 \text{ g/cm}^3$ beträgt der Volumenanteil 40%. Dies verdeutlicht das in Bild 5-45 dargestellte nichtlineare Verhalten. Bei hohen Volumenkonzentrationen spielen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eine große Rolle und Terme höherer Ordnung in Gl. (3-46) müssen berücksichtigt werden.

5.2.3.2 Molekulare Interpretation des Verhaltens der Lösung unter Hochdruck

Wie bereits oben dargestellt, fallen die Hochdruckwerte der relativen Viskosität bis 100 MPa mit den Normaldruckwerten zusammen, weichen oberhalb von 100 MPa zunächst mit zunehmendem Druck stärker von der Normaldruckkurve ab und nähern sich dann oberhalb von ca. 300 MPa dieser wieder. Da in Bild 5-45 die Hochdruckwerte für $\alpha/\ln(\eta_r)$ unterhalb der Werte unter Normaldruck liegen, bedeutet dies, dass bei gleichem α die relative Viskosität η_r unter Druck größer ist als die relative Viskosität unter Normaldruck. Die physikalische Interpretation dafür ist, dass das Volumen der hydratisierten Proteine, welches das rheologische Verhalten bestimmt, unter Druck zunächst zunehmen und dann wieder abnehmen muss, wenn angenommen wird, dass der Formfaktor des aufgefalteten Proteins sich nicht wesentlich von dem des nativen unterscheidet. Der Grund dafür kann z.B. eine druckinduzierte Auffaltung des Proteins sein, die eine Vorstufe zur Denaturierung darstellt. Eine Auffaltung des Proteins bewirkt Änderungen in der Packung des Proteins sowie in der wasserzugänglichen Oberfläche (ASA). Nach [16, 140, 141] nimmt das Volumen von Proteinen zwischen 100 und 200 MPa zu, wohingegen oberhalb von 200 MPa große negative Volumenänderungen beobachtet werden, die auf Änderungen im Hydratisierungsverhalten zurückgeführt werden. Des weiteren kommen Aggregationen als Grund für die Volumenvergrößerung in Frage. Werden die unter Druck ermittelten relativen Viskositäten mit den relativen Viskositäten unter Normaldruck sowie mit dem Modell von Eilers [139] verglichen, ist es möglich, die druckabhängige Volumenänderung der Molkenproteine abzuschätzen, wenn angenommen wird, dass sich die Formfaktoren nicht ändern. Das so ermittelte druckabhängige Volumen der hydratisierten Molkenproteine bezogen auf das Volumen bei Normaldruck ist in Bild 5-47 dargestellt.

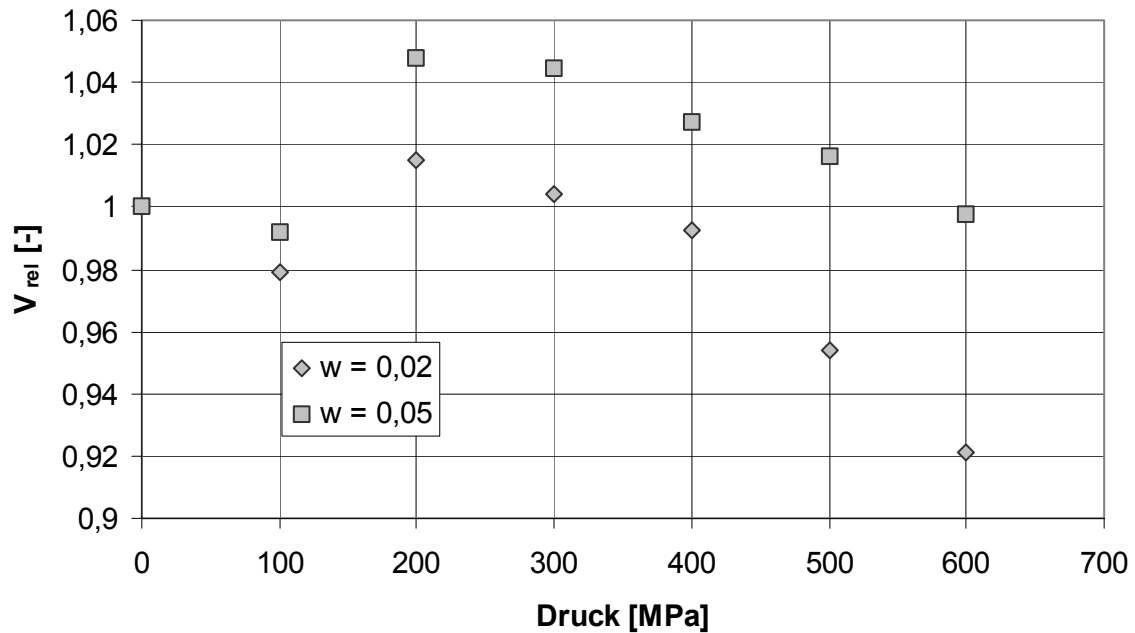


Bild 5-47: Abhängigkeit des relativen Volumens der hydratisierten Molkenproteine vom Druck für zwei Konzentrationen

Die Ergebnisse des rheologischen Modells stehen im Einklang mit den in der Literatur berichteten Ergebnissen zur Volumenänderung von Proteinen unter Druck. Die Volumenänderung ist abhängig von der Konzentration: Die anfängliche Volumenabnahme ist stärker ausgeprägt für $w = 0,02$; ebenso die Volumenabnahme für $p > 200$ MPa. Dies ist auf die stärkere Hydratisierung bei niedrigeren Konzentrationen zurückzuführen (vgl. 5.2.2.3). Die relative Volumenvergrößerung ist jedoch größer für $w = 0,05$, da möglicherweise eine Aggregation der Molkenproteine stattfindet, die bei höherer Konzentration stärker ausgeprägt ist.

Für Systeme, die ihre Struktur unter Druck ändern, wie z.B. Proteine, lässt das vorgestellte Modell keine Vorhersage der Viskosität oberhalb des Druckes zu, ab dem die Änderungen auftreten. In diesen Fällen kann das Modell aber dazu verwendet werden, Aussagen über druckinduzierte Volumenänderungen zu machen, wenn die Ergebnisse der relativen Viskosität unter Druck mit den Ergebnissen unter Normaldruck verglichen werden und wenn sich die Form der Partikel unter Druck nicht grundlegend verändert. Die hier vorgestellten Ergebnisse können nur als erste Untersuchungen zur Modellbildung an Proteinlösungen betrachtet werden. Sie zeigen aber das Potential rheologischer Untersuchungen an Proteinlösungen auf, deren Verhalten unter Druck bisher nur sehr unzureichend verstanden ist.

5.3 Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Wie in Abschnitt 2 bereits erwähnt, übt die Viskosität einen großen Einfluss auf den Wärme-, Stoff- und Impulstransport aus und steht in engem Zusammenhang mit der Struktur des Fluids. Die Kenntnis ihrer Druckabhängigkeit ist deshalb wichtig für die Auslegung von Hochdruckbehältern und Prozessen. Im nachfolgenden Abschnitt wird die Bedeutung der Viskosität im Hinblick auf mikrobiologisch-chemische Effekte, Instabilitäten von Proteinen sowie die Homogenität von Hochdruckprozessen kurz umrissen.

5.3.1 Chemische und mikrobiologische Effekte

Die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Reaktionen ist in einem bestimmten Viskositätsbereich abhängig von der Viskosität des Mediums, in dem die Reaktionspartner gelöst sind [142, 143, 144]. Im unteren Grenzbereich (bis 1 mPas) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Viskosität zu, im oberen Grenzbereich nimmt sie ab. Nach [145] ist der obere Grenzbereich erreicht, wenn die Viskosität einen Wert von 50 mPas überschreitet. Da für Flüssigkeiten mit Ausnahme von Wasser die Viskosität mit dem Druck steigt, nimmt in diesem Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck ab [19]:

$$k = \frac{A_0}{\eta} \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) . \quad (5-20)$$

Da bei konstanter Temperatur T und freier Enthalpiedifferenz $\Delta G^\#$ die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Viskosität ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in Fluiden, deren Viskosität stark druckabhängig ist, unter Druck stark ab. Überdies erweist es sich als durchaus möglich, dass eine unter Normaldruck aktivierungskontrollierte Reaktion oberhalb eines bestimmten Druckes in eine diffusionslimitierte Reaktion umschlägt.

Für eine Reaktion, bei der die Reaktionspartner in Saccharoselösung mit einem Massenanteil an Saccharose von $w = 0,5$ gelöst sind, verringert sich bei einer Temperatur von 20 °C nach den gefundenen Ergebnissen die Reaktionsgeschwindigkeit k bei einer Druckerhöhung von 0,1 auf 700 MPa um 70%.

Der diffusive Stofftransport wird gemäß Gl. 2-2 von der Viskosität beeinflusst. Dies ist von Bedeutung für den Transport von Reaktionspartnern zueinander sowie für den Transport von Nährstoffen sowie von Metaboliten in die oder aus der mikrobiellen Zellmembran. Bevor ein

gelöster Stoff die mikrobielle Zellmembran durchqueren kann, muss er zuerst an die Grenzfläche Zellmembran-Matrixfluid kommen. Dieser Transport kann konvektiv oder diffusiv erfolgen. Im Innern der Zelle dominieren diffusive Prozesse [147]. Der eindimensionale diffusive Stofftransport durch das Nährmedium zur Zelle kann durch das Ficksche Gesetz

$$J_s = -D_s \frac{dc_s}{dx} \quad (5-21)$$

beschrieben werden. Dabei ist J_s der Massenstrom, D_s der Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes und c_s die Konzentration des gelösten Stoffes. Nach Gl. 2-2 ist die druckabhängige Änderung des Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional zur druckabhängigen Änderung der Viskosität. Das bedeutet für die meisten Fluide eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit dem Druck und somit eine Behinderung des Nährstofftransportes. Für Saccharoselösung von $w = 0,5$ und $T = 5 \text{ °C}$ ergibt sich daraus z.B. eine relative Abnahme des Diffusionskoeffizienten bei einer Druckerhöhung auf 700 MPa um 75% gegenüber Normaldruck.

Die druckinduzierte Änderung des Stofftransportes durch die mikrobielle Zellmembran ist wesentlich komplexer und nicht allein durch die Viskosität beschreibbar. Es gibt verschiedene Mechanismen, mit denen sehr verschiedenartige Moleküle mit verschiedenen Eigenschaften (z.B. niedermolekular, hochmolekular, polar, unpolar) durch die Zellmembran transportiert werden. Eine Übersicht darüber ist in [146] zu finden. Die Stoffe können entweder durch aktiven Transport, passiven Transport oder Transport mittels Kanäle oder Trägerproteinen („mediated transport“) transportiert werden. Die Proteine treten dabei in Wechselwirkung mit spezifischen Substanzklassen.

Aktiver Transport geschieht mittels „chemischer Pumpen“ und soll hier nicht betrachtet werden, da ein eindeutiger Einfluss der Viskosität nicht bekannt ist.

Am deutlichsten ist der Einfluss der Viskosität beim passiven Transport erkennbar. Passiver Transport bezieht sich auf die freie Diffusion von Nicht-Elektrolyten durch die Lipid-Doppelschicht sowie auf die Diffusion von Elektrolyten durch Porenkanäle. Bei beiden Transportwegen spielt die Viskosität eine große Rolle. Der passive Transport kann durch das Ficksche Gesetz (siehe Gl. 5-21) beschrieben werden und hängt deshalb von der Viskosität der Membran ab. Nach [147] erhöht sich die Fluidität der Lipiddoppelschicht bei Annäherung an die Phasengrenze und somit die Permeabilität. Dieser Effekt wurde z.B. für Saccharose in Rattenleber-Mitochondrien gefunden. Die Diffusion von Elektrolyten durch Porenkanäle wird durch Druck jedoch verlangsamt. Im einfachsten Fall kann dieser Transport beschrieben werden mit der hydraulischen Leitfähigkeit einer Pore, die definiert ist als

$$L_p = \frac{J_v}{\Delta p} \quad (5-22)$$

Hierin bezeichnet J_v die Molmenge, welche die Pore pro Sekunde durchströmt. Δp ist der Druckabfall entlang der Pore. Die hydraulische Leitfähigkeit berechnet sich aus

$$L_p = \frac{r^2}{8a\eta} \quad (5-23)$$

Dabei ist a die Membrandicke und r der Radius der Pore. Die hydraulische Leitfähigkeit ist also umgekehrt proportional zur Viskosität des Lösungsmittels und somit druckabhängig. Für die meisten Flüssigkeiten, wie z.B. wässrige Lösungen, läuft der Stofftransport durch Poren unter Druck verlangsamt ab.

Wird der Stofffluss vom Nährmedium durch die Konzentrationsgrenzschicht und die Zellmembran ins Innere der Zelle zum Ort des Verbrauchs verfolgt, ist es von großer Bedeutung, durch welchen Schritt der gesamte Transportprozess limitiert wird. Wenn z.B. die Membranpermeabilität hoch ist, wird der Transport durch die Konzentrationsgrenzschicht limitiert. Durch die verschiedenen Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten vom Druck kann sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt unter Druck ändern. Über Gl. 2-2 können anhand der Viskosität die Druckabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden. Somit ist ein verbessertes Verständnis des Verhaltens von Mikroorganismen unter subletalen Bedingungen möglich.

5.3.2 Homogenität von Hochdruckprozessen

Die Kenntnis der Viskosität unter Druck ist zudem von Bedeutung für die Beurteilung der Homogenität von Hochdruckprozessen und der Trennung von überlagerten Druck- und Temperatureinflüssen. Bei Druckerhöhung wird das Fluid komprimiert und erwärmt sich. Nachfolgend findet ein Temperaturengleich mit der Umgebung über die Behälterwand statt. Zudem tritt eine erzwungene Konvektion auf (siehe Kap. 2.2). Das Verhältnis der beiden Zeitskalen ist proportional zur Prandtl-Zahl und beschreibt das Verhältnis zwischen der erzeugten zur transportierten Wärmemenge:

$$\frac{t_{th}}{t_{fd}} \sim \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (5-24)$$

Sind die Druckabhängigkeiten der Stoffgrößen η , c_p und λ bekannt, so kann die Druckabhängigkeit der Prandtl-Zahl angegeben werden. Für Wasser erhöht sich die Prandtl-Zahl von 5,5 unter Normaldruck auf 7,8 bei 1079 MPa. Für Lebensmittelinhaltsstoffe sind die

Druckabhängigkeiten der Stoffgrößen bisher nur sehr unzureichend bekannt. Die Druckabhängigkeit der Viskosität von verschiedenen Lebensmittelinhaltsstoffen ist Kernpunkt der vorliegenden Arbeit und daher für einige Lebensmittelinhaltsstoffe bekannt. Zur Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärmekapazität unter Druck gibt es für Lebensmittel bisher keine Literaturdaten. Für reine Medien wie Alkohole oder Kohlenwasserstoffe gibt Bridgman [25, 148] Daten an. Demnach nimmt die spezifische Wärmekapazität c_p für die meisten Flüssigkeiten zunächst mit zunehmendem Druck leicht auf etwa 90% des Normaldruckwertes ab und steigt oberhalb von 200 bis 300 MPa wieder an. Der Anstieg ist schwach, so dass für die meisten Flüssigkeiten die Wärmekapazität bei 1200 MPa ihren Normaldruckwert noch nicht wieder erreicht hat. Für die hier durchgeführte Abschätzung der Druckabhängigkeit der Prandtl-Zahl wird deshalb die spezifische Wärmekapazität als druckunabhängig betrachtet.

Die Wärmeleitfähigkeit nimmt mit dem Druck zu. Bridgman [148] gibt Werte zur Druckabhängigkeit von 15 reinen Flüssigkeiten bis 1177 MPa an. Demnach steigt die Wärmeleitfähigkeit bei 30 °C und einer Druckerhöhung von 0.1 auf 600 MPa um das 1,2fache bis 2fache an; bei 1177 MPa liegt der Anstieg zwischen dem 1,5fachen (Wasser) und dem 2,5fachen (Pentan) des Normaldruck-Wertes. Der druckabhängige Anstieg der Wärmeleitfähigkeit ist also wesentlich schwächer als der Viskositätsanstieg mit dem Druck. Zudem sind die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit zwischen den von Bridgman untersuchten Flüssigkeiten gering. Die Druckabhängigkeit der Prandtl-Zahl wird demnach hauptsächlich durch die Viskosität dominiert. Eine Abschätzung der Erhöhung der Prandtl-Zahl relativ zum Normaldruck-Wert ergibt sich durch

$$\text{Pr}_{rel} \approx \frac{\lambda_0 \eta_p}{\lambda_p \eta_0} \quad (5-25)$$

Es kann also eine Abschätzung der Prandtl-Zahl gemacht werden, wenn angenommen wird, dass sich die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Lebensmittelinhaltsstoffen nicht stark von den von Bridgman untersuchten Fluiden unterscheidet und die gefundenen Viskositätsdaten hinzugezogen werden. Nimmt man z.B. für Trilinolein bei einer Druckerhöhung auf 350 MPa an, dass sich die Wärmeleitfähigkeit um den Faktor 1,5 erhöht, so resultiert unter Einbeziehung der hier ermittelten relativen Viskositätserrhöhung um den Faktor 57 ein Anstieg der Pr -Zahl um den Faktor 38 gegenüber Normaldruck. Das bedeutet, dass die fluiddynamische im Vergleich zur thermischen Ausgleichszeit sehr kurz ist und somit die Kompressionswärme hauptsächlich durch Wärmeleitung abgeführt werden muss. Die relative Prandtl-Zahl nimmt mit zunehmendem Druck überproportional zu. Für Fluide mit starker Erhöhung der Viskosität unter Druck können sich sehr hohe Werte ergeben. Dies zeigt das Beispiel iso-Amylalkohol. Hier nimmt das

Verhältnis zwischen thermischer und fluiddynamischer Abklingzeit gegenüber dem Normaldruckwert bei einer Druckerhöhung von 0,1 auf 1177 MPa um den Faktor 440 zu [7, 148], vgl. Bild 5-48.

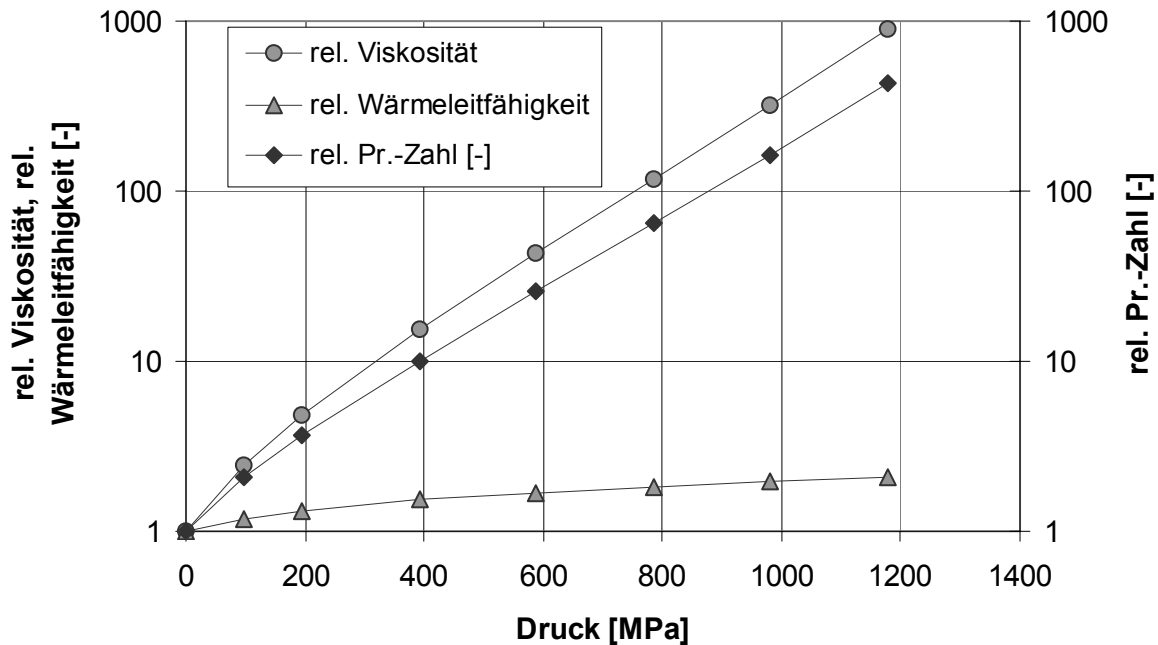


Bild 5-48: Abhängigkeit der Viskosität, der Prandtl-Zahl und der Wärmeleitfähigkeit für iso-Amylalkohol, bezogen auf Normaldruck, vom Druck

Diese Ergebnisse sind von großer Bedeutung im Bezug auf die Beurteilung der Homogenität von Druckbehandlungen sowie für den Scale-Up vom Labor- auf den Produktionsmaßstab.

Neben dem Einfluss der Viskosität auf den Wärme-, Stoff- und Impulstransport besteht auch ein enger Zusammenhang zwischen der Viskosität und der molekularen Struktur von Flüssigkeiten. Eine Strukturänderung auf molekularer Ebene hat makroskopische Konsequenzen, wie z.B. eine Gelbildung die makroskopische Konsequenz von molekularen Konformationsänderungen, z.B. von Proteinen, ist.

5.3.3 Instabilität von Proteinen

Das Beispiel der Molkenproteinlösungen zeigt, dass sich durch die Viskositätsmessungen reversible und irreversible Änderungen, die in Zusammenhang mit strukturellen Änderungen stehen, detektieren lassen. Auch zwischen Denaturierungsverläufen für β -Lactoglobulin aus Hinrichs [138] und der Zeitabhängigkeit der Viskosität gibt es Parallelen; vgl. Bild 5-49.

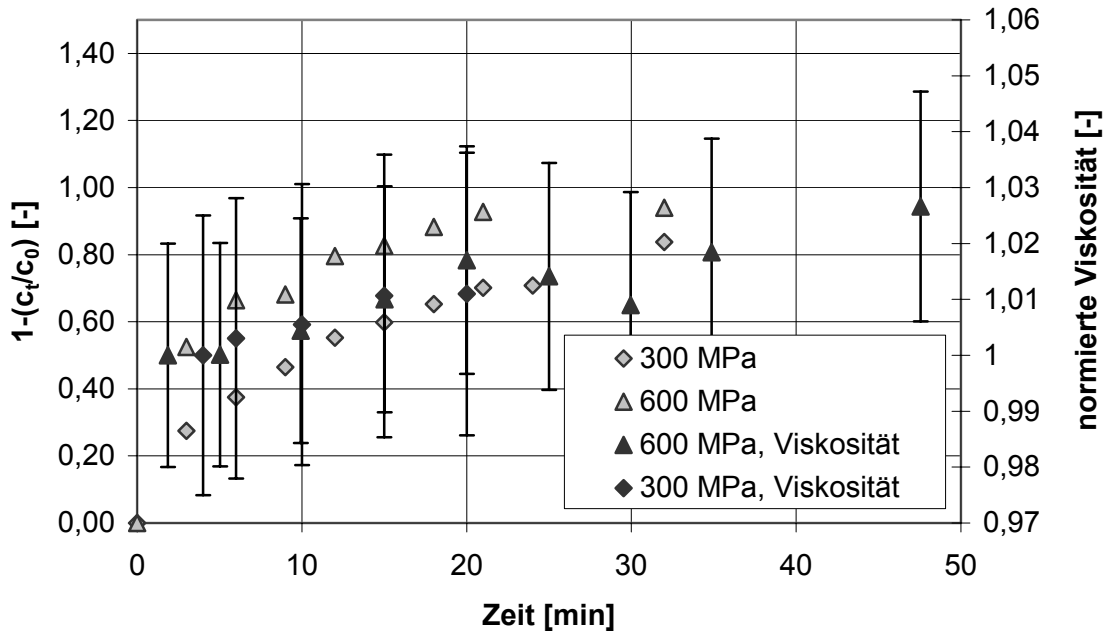


Bild 5-49: Vergleich zwischen dem Denaturierungsverlauf von β -Lactoglobulin und dem zeitabhängigen Verhalten der Viskosität, bezogen auf den Anfangswert unmittelbar nach Druckerhöhung. Für die Viskositätswerte beziehen sich die eingezeichneten Fehlerbalken auf einen relativen Fehler von 2%.

Zudem steht die Auffaltung und Denaturierung von Proteinen in wässriger Lösung in engem Zusammenhang mit der Struktur von Wasser [15]. Die Struktur von Wasser steht wiederum in direkter Beziehung zur Viskosität (vgl. [14]). Bei einer vollen thermodynamischen Beschreibung der Proteinauffaltung muss das Verhalten des Lösungsmittels, mit dem die Proteinmoleküle solvatisiert sind, mit einbezogen werden, da von den polaren und unpolaren Seitengruppen auch die Struktur des Lösungsmittels in den äußeren Schichten um das Molekül beeinflusst wird. Die Viskosität und die Dichte des Lösungsmittels müssen also für eine Modellierung bekannt sein. Eine Modellierung der kalten und der Hitzedenaturierung von Ubiquitin unter Normaldruck ist bereits durchgeführt worden [15]. Es wurde festgestellt, dass der temperaturabhängige Verlauf des Phasenverhaltens von Wasser mit der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen ΔG und ΔS der Hydrathülle übereinstimmt und dass die Existenz der kalten Denaturierung direkt auf dieses Phasenverhalten zurückzuführen ist. Das temperaturabhängige Denaturierungsphasendiagramm unter Normaldruck ist also eine direkte Konsequenz des Phasenverhaltens von Wasser. Es liegt die Vermutung nahe, dass auch die druckunterstützte kalte Denaturierung und die Druckdenaturierung durch das Phasenverhalten des Wassers beeinflusst werden. Eine weitere Arbeit [149] kommt zum gleichen Schluss. Die elliptische Form des Phasendiagramms ist also möglicherweise auf die Struktur des Lösungsmittels zurückzuführen und somit ist die Viskosität eine bedeutende Größe.

Eine sehr starke Erhöhung der Viskosität ist auch ein Hinweis auf eine Phasenumwandlung des Materials unter Druck. Der Übergang flüssig-fest kann dadurch abgeschätzt werden, dass oberhalb der Phasengrenze keine Kugelbewegung mehr detektierbar ist. Dies ist der Fall z.B. bei Trilinolein oder bei Sonnenblumenöl. Für Trilinolein bei einer Temperatur von 20 °C ist oberhalb von 350 MPa keine Kugelbewegung mehr detektierbar, d.h. das Öl liegt vermutlich in kristallinem Zustand vor; für Sonnenblumenöl und $T = 20$ °C ist oberhalb von 200 MPa keine Kugelbewegung mehr detektierbar. Zudem hängt ab 200 MPa die Viskosität von Sonnenblumenöl von der Zeit ab und deutet so auf eine beginnende Kristallisation hin. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den in Pehl et al. [131] gefundenen Ergebnissen, wo für Sonnenblumenöl bei einer Temperatur von 20 °C der Phasenübergang bei einem Druck von (174 ± 50) MPa festgestellt wurde.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln ist eine innovative Technologie, die im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren vielerlei Vorteile bietet, z.B. die homogene und instantane Wirkung des Druckes. Dabei werden Lebensmittel einem hohen hydrostatischen Druck mit einer Größenordnung zwischen 100 und 1000 MPa ausgesetzt. Die Behandlungszeit liegt typischerweise in der Größenordnung von 10 bis 60 Minuten. Der Druck kann dabei entweder durch direkte Kompression des Lebensmittels oder indirekt durch Kompression eines druckübertragenden Mediums (z.B. Wasser, Glycerin) erzeugt werden.

Das Potential der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln wird gegenwärtig in vielerlei Hinsicht diskutiert. Die potentiellen Anwendungsgebiete und die Forschung beziehen sich in der Hauptsache auf die Bereiche der „kalten“ Pasteurisation und Sterilisation sowie die gezielte Beeinflussung von Phasenübergängen in wasserbasierten Lebensmitteln; z.B. beim druckunterstützten Auftauen oder Gefrieren. Darüber hinaus zielt die Forschung auf die Beeinflussung von Reaktionsgleichgewichten und Stoffwechselwegen und deren biotechnologische Nutzung ab. Zudem ist der definierten Beeinflussung von Strukturen durch Hochdruck in jüngerer Zeit viel Beachtung geschenkt worden.

Bisher sind die unter Hochdruck ablaufenden Prozesse und ihre Einflüsse auf molekulare und zelluläre Strukturen in Lebensmitteln nur unzureichend verstanden, da die dafür grundlegenden physikochemischen Stoffeigenschaften fehlen. Dies liegt am Mangel an geeigneten *in-situ* Messtechniken zur Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften. Eine bedeutende Stoffeigenschaft stellt die Viskosität dar, da sie neben dem verbesserten Verständnis der unter Druck ablaufenden thermofluidodynamischen Prozesse auch Informationen zu druckinduzierten strukturellen Änderungen im Lebensmittel liefert. Die zentrale Motivation dieser Arbeit liegt deshalb in der Bereitstellung von bisher unbekanntem Viskositätsdaten zur Druckabhängigkeit flüssiger Lebensmittelinhaltsstoffe und darin, die Bedeutung der Viskosität im Hinblick auf die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln aufzuzeigen. Da zur Vorhersage der Viskosität flüssiger Lebensmittelinhaltsstoffe unter Hochdruck keine Theorie existiert, wird ein Modell zur Vorhersage der Viskosität von wässrigen Lösungen unter Druck in einem breiten Parameterbereich entwickelt.

Als Grundlage für die Untersuchungen wurden zwei Messsysteme bis zu einem Maximaldruck von 700 MPa entwickelt und für die Messung an flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen erprobt und validiert. In beiden Fällen wird die gravitationsbedingte Bewegung einer Kugel zur Bestimmung der Viskosität verwendet.

Die erste Messmethode bezieht sich auf eine Absolutmethode, die das Sedimentationsverhalten von Mikro-Glaskugeln lichtmikroskopisch auflöst. Sie hat den Vorteil, dass die unter Druck notwendigen Korrekturen sich auf ein Minimum beschränken. Sie ist jedoch nur für optisch zugängliche Fluide geeignet.

Die zweite Messmethode ist ein modifiziertes Kugelrollviskosimeter mit variablem Neigungswinkel. Da es sich um eine Relativmethode handelt, erfolgt die Bestimmung der Viskosität unter Druck relativ zum Normaldruck-Wert. Die Fallzeitmessung erfolgt berührungslos induktiv. Für diese Methode ist aufgrund der Aufweitung des Viskosimeterrohres und der Kompression der Kugel eine druckabhängige Kalibrierung notwendig, die unabhängig von Hochdruck-Viskositätsdaten aus der Literatur, sondern durch Berechnung der druckabhängigen Spaltänderung durchgeführt wurde.

Der Vergleich beider Messsysteme zeigt eine gute Übereinstimmung und somit die Anwendbarkeit für die *in-situ* Messung der Viskosität von fluiden Lebensmittelinhaltsstoffen unter hohen Drücken. Die maximale relative Abweichung der Ergebnisse beträgt 2,5%.

Für verschiedene Lebensmittelinhaltsstoffe wurden Messdaten bis 700 MPa und verschiedene Temperaturen aufgenommen. Im Einzelnen fungierte Wasser im Temperaturbereich zwischen – 13 °C und 40 °C; Saccharoselösungen im Temperaturbereich von 5 °C bis 60 °C und im Konzentrationsbereich von $w = 0,01$ bis $w = 0,60$ und Glucoselösungen im Temperaturbereich von 5 °C bis 40 °C und im Konzentrationsbereich von $w = 0,01$ bis $w = 0,2$ als Testmedien. Zusätzlich wurde die Viskosität von Molkenproteinlösungen, Speiseölen und einem Triglycerid *in-situ* gemessen.

Die Druckabhängigkeit der Viskosität der verschiedenen Lebensmittelinhaltsstoffe ist stark unterschiedlich, wobei Wasser die schwächste und Speiseöl (Sonnenblumenöl, Trilinolein) die stärkste Druckabhängigkeit besitzt. Für wässrige Lösungen wie z.B. Zuckerlösungen beeinflusst die Konzentration die Viskosität sehr stark. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nimmt dabei mit zunehmendem Druck zu. Für Wasser, Zuckerlösungen und Öle sind die Viskositätsänderungen reversibel. Für Molkenproteinlösungen finden sich indessen irreversible Effekte, die abhängig von der Konzentration sind.

Das aus der Literatur angegebene Modell von van Wijk und Seeder [56] kann für Speiseöl bestätigt werden und es findet sich eine Übereinstimmung zwischen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität, wenn die Dichte als Bezugsgröße betrachtet wird. Dieser Zusammenhang ermöglicht eine Vorhersage der Druckabhängigkeit der Viskosität anhand ihrer Temperaturabhängigkeit, welche mit Standard-Messverfahren unter Normaldruck genau gemessen werden kann. Für Wasser und wässrige Systeme existiert kein derart einfacher Zusammenhang, da hier die Temperatur einen direkten Einfluss auf die Viskosität ausübt.

Für Zuckerlösungen wird zur Vorhersage der Viskosität jedoch ein weiteres Modell herangezogen, welches in der vorliegenden Arbeit auf der Basis eines Suspensionsmodells entwickelt wurde. Unter Einbeziehung der Normaldruck-Messdaten in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur wurde universelles Gesetz gefunden, das die Viskosität der Zuckerlösungen im gesamten betrachteten Parameterbereich von Druck, Temperatur und Konzentration sehr gut beschreibt. Das Modell erlaubt es zudem, anhand der bekannten Normaldruck-Messdaten, Aussagen bezüglich der Hydratisierung unter Druck zu machen. Zudem werden mit dem rheologischen Modell Vorhersagen zur Löslichkeitsgrenze der Zucker gemacht.

Eine Anwendung des entwickelten Modells auf Molkenproteinlösungen zeigt, dass das Modell nur bis 100 MPa zur Vorhersage der Druckabhängigkeit der Viskosität geeignet ist. Oberhalb dieses Druckes kann das Modell jedoch zur Detektion der Konformationsänderungen des Proteins herangezogen werden.

Die Ergebnisse zeigen unter Einbeziehung von Ergebnissen bezüglich der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität c_p aus der Literatur, dass das druckabhängige Verhältnis zwischen fluiddynamischer und thermischer Abklingzeit, welches insbesondere von Bedeutung für Scale-Up Betrachtungen ist, sehr stark durch die Viskosität bestimmt wird. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass der diffusive Stofftransport bei Druckanwendung stark abnimmt.

Da es sich bei diesen Untersuchungen um eine der ersten Arbeiten auf dem Gebiet der *in-situ* Viskositätsmessung an komprimierten Lebensmittelinhaltsstoffen handelt, bleiben noch sehr viele Fragen unbeantwortet. Somit können die hier gefundenen Ergebnisse und Phänomene als Grundlage für eine Reihe weiterführender Untersuchungen betrachtet werden.

Zunächst erlauben es die entwickelten Messgeräte, Messungen der Viskosität an weiteren flüssigen Lebensmittelinhaltsstoffen und Druckübertragungsmedien in einem breiten Parameterbereich durchzuführen. Dadurch wird der bisher existierende Mangel an Hochdruck-Viskositätsdaten, die eine der Grundlagen für das Verständnis und die thermofluiddynamische

Auslegung von Hochdruckprozessen sind, weitestgehend ausgeglichen. Mit dem vorhandenen Datensatz ist dann die Basis für eine Modellierung zur Vorhersage der Viskosität bzw. eine Überprüfung oder Erweiterung der bestehenden Modelle möglich, die hier für einige Fluide bereits durchgeführt wurde.

Neben den thermofluidodynamischen Vorgängen kann die Viskosität aber auch als Indikator für druckinduzierte Strukturänderungen herangezogen werden. Hier eröffnet sich durch die entwickelten Messtechniken ein neues Potential; z.B. für die Untersuchung von Proteinlösungen und andere Biomakromoleküle. Die Viskosität kann als zusätzliche Information bei der Aufklärung reversibler molekularer Vorgänge unter Druck herangezogen werden und die Ergebnisse mit spektroskopischen Daten oder Ultraschallmessungen kombiniert werden. Diese Kombination von Messergebnissen ist ideal geeignet für eine umfassende Charakterisierung des Systems, da die Viskosität als hydrodynamische Eigenschaft die Formeigenschaften abdeckt, wohingegen die Infrarot- und UV-Spektren von Änderungen in der unmittelbaren Umgebung einzelner Seitengruppen im Molekül, die unabhängig von der Form des Gesamtmoleküls sind, beeinflusst werden [35]. Ultraschallmessungen hingegen dienen der Bestimmung der adiabaten Kompressibilität, die wiederum mit Strukturparametern in Zusammenhang steht [150].

Oberhalb einer bestimmten Konzentration an Biomakromolekülen (z.B. Polysaccharide, Proteine) können sich druckinduziert Gele ausbilden. Da die Gele rheologisch als „weiche Festkörper“ betrachtet werden, können sie mit den hier entwickelten Messtechniken nicht mehr gemessen werden. Um eine druckinduzierte Gelbildung *in-situ* zu verfolgen, müsste deshalb ein zusätzliches Messprinzip entwickelt werden, welches eine zerstörungsfreie Messung im Bereich hoher Viskositäten erlaubt. Die hier entwickelten Messtechniken können dann in dem sich überschneidenden Messbereich zur Kalibrierung bzw. Validierung des neu entwickelten Messprinzips herangezogen werden.

Bezüglich der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Modellbildung zur Vorhersage der Viskosität wässriger Zuckerlösungen sind die Grundlagen für die Ausweitung des Modells auf weitere Zucker wie z.B. Oligosaccharide geschaffen worden. Eine exaktere Messung der Dichte als mit der Kompressionsmethode ist dann zur besseren Interpretation möglicher Abweichungen von der Modellgleichung erforderlich. Hierfür bietet sich ein interferometrisches Messverfahren an, welches hohen Genauigkeitsanforderungen entspricht. Das Modell kann, wie in der vorliegenden Arbeit angedeutet, auf andere Suspensionen bzw. Lösungen von Lebensmittelinhaltsstoffen ausgeweitet werden und bietet die Möglichkeit, auf der Basis rheologischer Modelle Aussagen über molekulare Veränderungen der Inhaltsstoffe zu machen. In diesem Zusammenhang bietet sich die Möglichkeit, das Verhalten von gelösten

Biomakromolekülen unter dem Einfluss weiterer gelöster niedermolekularer Stoffe wie Zucker oder Salze zu betrachten. Insbesondere für wässrige Proteinlösungen zeigen die hier vorgestellten ersten Ergebnisse, dass weiterführende Untersuchungen an definierten Proteinlösungen (deren Stabilitätsbereich zunächst bekannt ist) zu einem tiefergehenden Verständnis des bisher nicht vollständig aufgeklärten Verhalten von Proteinen unter Druck führen.

Anhang A: Bestimmung der Messfehler

Nachfolgend werden sowohl für die optische als auch für die induktive Methode die Einflussgrößen auf den Gesamt-Messfehler angegeben und der Messfehler nach dem *Gaußschen Fehlerfortpflanzungsverfahren* berechnet.

A.1. Optische Methode

Für die optische Methode berechnet sich die Viskosität nach der Gleichung (vgl. Gl. 4-1))

$$\eta = \frac{d^2 g t (\rho_s - \rho_f)}{18 s} \quad (A-1)$$

Hierin sind der Durchmesser d , die Messzeit t , die Dichte der Glaskugeln ρ_s , die Dichte des Fluids ρ_f und die Messstrecke s fehlerbehaftet.

Der Gesamtfehler berechnet sich aus einer Fehlerfortpflanzung aus Gl. (1) nach

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \sqrt{\left(\frac{2\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s - \rho_f}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta \rho_f}{\rho_s - \rho_f}\right)^2 + \left(\frac{-\Delta s}{s}\right)^2} \quad (A-2)$$

Die einzelnen Fehlereinflüsse und ihr Beitrag zum Gesamtfehler sind in Tabelle A-1 aufgelistet. Die Messwerte für die Messzeit beziehen sich auf Saccharoselösung ($T = 20 \text{ °C}$, $w = 0,40$)

Tabelle A-1: Einflussgrößen auf den Gesamt-Messfehler für die optische Methode am Beispiel Saccharoselösung ($T = 20 \text{ °C}$, $p = 700 \text{ MPa}$, $w = 0,40$)

Größe	Wert	Unsicherheit	Fehlerbeitrag [%]
Durchmesser d	50,8*10 ⁻⁶ m	1*10 ⁻⁶ m	3,9
Messzeit t	15,5 s	0,2 s	1,3
Feststoffdichte ρ_s	2420 kg/m ³	5 kg/m ³	0,5
Fluiddichte ρ_f	1370 kg/m ³	10 kg/m ³	0,9
Messstrecke s	1,587*10 ⁻³ m	3*10 ⁻⁵ m	1,8
Gesamtfehler [%]			4,6

Da mit dem verwendeten optischen Messsystem aufgrund des großen Abstands zwischen Objektiv und Objekt nur eine Vergrößerung von 31,5 und daher eine Messung des tatsächlichen Partikeldurchmessers nicht möglich ist, muss zur Berechnung der Viskosität der mittlere und nicht der tatsächliche Partikeldurchmesser verwendet werden. Wie aus Tabelle A-1 ersichtlich, beträgt für Zuckerlösung der maximale Gesamtfehler 4,6% des Messwertes. Für Wasser ergeben sich aufgrund der weit geringeren Kugelfallzeiten größere Messunsicherheiten. Der maximale Gesamtfehler für Wasser liegt bei 8,3%. Eine Verringerung des Fehlers könnte prinzipiell durch kleinere Kugeln erreicht werden. Dieser Versuch scheitert jedoch an der optischen Auflösung des Lichtmikroskops.

A.2 Induktive Methode

Wie in Abschnitt 4.4.2.3 dargelegt, ist eine Kalibrierung des Systems anhand von Fluiden bekannter Viskosität notwendig. Für die Messung unter Hochdruck wird die druckabhängige Viskositätsänderung relativ zum Normaldruck-Wert bestimmt, um eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Messung zu erzielen. Systematische Fehler z.B. bei der Fallzeitbestimmung, z.B. durch nicht exakten Abgleich der gefilterten Grundsignale beider Spulen oder geringe Unterschiede in den Spulen selbst, werden dadurch eliminiert. Die Viskosität, bezogen auf den Viskositätswert bei Atmosphärendruck, η_{rel} errechnet sich nach

$$\eta_{rel} = \left(\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_{s0} - \rho_{f0}} \right) \frac{t}{t_0} f(p) \quad , \quad (A-4)$$

wobei $f(p)$ die Korrekturfunktion für die Änderung des Kalibrierfaktors darstellt. Der Index 0 bezieht sich auf Atmosphärendruck. Wie in Bild 5-1 dargestellt, ist $f(p)$ im betrachteten Bereich linear. Aus Gl. (A-4) folgt aus einer Fehlerfortpflanzung

$$\frac{\Delta \eta_{rel}}{\eta_{rel}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s - \rho_f} \right)^2 + \left(-\frac{\Delta \rho_f}{\rho_s - \rho_f} \right)^2 + \left(-\frac{(\rho_{s0} - \rho_{f0})}{\rho_{s0}^2} \Delta \rho_{s0} \right)^2 + \left(\frac{(\rho_{s0} - \rho_{f0})}{\rho_{f0}^2} \right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t_0} \right)^2 + \left(\frac{f'(p)}{f(p)} \Delta f(p) \right)^2} \quad . \quad (A-5)$$

Die absolute Viskosität berechnet sich aus der relativen Viskosität nach

$$\eta = \eta_0 \eta_{rel} \quad , \quad (A-6)$$

wobei η_0 die Viskosität unter Normaldruck darstellt. Aus einer weiteren Fehlerfortpflanzung folgt

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \eta_0}{\eta_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \eta_{rel}}{\eta_{rel}} \right)^2} \quad . \quad (A-7)$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass der Fehler zudem durch den Fehler der Viskosität unter Normaldruck bestimmt wird. Die Viskosität ist für Wasser (vgl. [14, 105, 106]) und für Zuckerlösungen (vgl. [109]) sehr genau bekannt. Für Zuckerlösungen muss zusätzlich die Unsicherheit in der Konzentrationseinstellung berücksichtigt werden, die insbesondere bei sehr hohen Konzentrationen einen großen Einfluss auf die Viskosität besitzt. Der maximale Gesamtfehler beträgt für Zuckerlösungen 2,6%, für Wasser 0,8%. Für Zuckerlösungen mit niedrigerer Konzentration ist dieser Fehler jedoch wesentlich geringer: Für eine Zuckerlösung mit $w = 0,20$ liegt der Fehler nur bei 0,8%.

Anhang B: Elastische Aufweitung des Viskosimeterrohrs

Die Änderung des Rohrinnehdurchmessers mit dem Druck ist eine Voraussetzung für die Ermittlung des Kalibrierfaktors unter Druck. Die Berechnung der elastischen Aufweitung des autofrettierten Rohres gliedert sich in die folgenden Schritte:

1. Berechnung des Grenzradius zwischen plastischer und elastischer Verformung bei partieller Autofrettage
2. Berechnung der in der Rohrwand wirkenden Eigenspannungen nach partieller Autofrettage
3. Berechnung der in der Rohrwand entstehenden Spannungen bei Druckbelastung
4. Berechnung der in der Rohrwand wirkenden Gesamtspannungen
5. Berechnung der daraus resultierenden elastischen Aufweitung des Rohres

Zu 1) Bei der partiellen Autofrettage wird das Rohr durch einen statischen Innendruck so belastet, dass der verfestigungsfähige Werkstoff an der Innenfaser durch Überschreiten der Zugstreckgrenze plastisch verformt wird, die Außenfaser jedoch in elastischem Zustand bleibt (vgl. Bild 4-12).

Der Grenzradius zwischen plastischer und elastischer Verformung kann durch die Wahl des Autofrettagedruckes eingestellt werden und beträgt hier $r = 1,2$ mm. Die Berechnung des Grenzradius erfolgt nach dem Verfahren von *Siebel und Schwaigerer* [123] bzw. nach dem Verfahren von *Prager und Hodge* [124]. Die Verfahren basieren auf der *von-Mises-Hypothese* zur Vorhersage des Fließbeginns an der Innenfaser und führen zu identischen Ergebnissen.

Zu 2) Nach Druckentlastung verbleibt das Rohr in einem Spannungszustand, der bewirkt, dass die Tangentialspannungen innerhalb des Grenzradius negativ sind, d.h. im plastisch verformten inneren Bereich der Rohrwand sind Druckspannungen wirksam. Diese Druckspannungen sind bei Hochdruckrohren erwünscht, da sie den Zugspannungen, die bei Druckbelastung entstehen, entgegenwirken und somit die Belastbarkeit des Materials erhöhen. Die Berechnung der Eigenspannungen erfolgt separat für die plastische und die elastische Zone nach dem Verfahren von *H. von Jürgenson* [125]. Die Eigenspannungen ergeben sich aus den Autofrettagespannungen vermindert um die hypothetisch-elastischen Rückstellspannungen.

Zu 3) Aufgrund der Druckbelastung durch statischen Innendruck werden den in der Rohrwand wirkenden Eigenspannungen die Betriebsspannungen überlagert. Wegen der im Innenbereich der Rohrwand wirkenden Druckspannungen bleibt die Beanspruchung durch die Betriebsdrücke im elastischen Bereich.

Zu 4) Nach Berechnung der Betriebsspannungen und der Eigenspannungen in den Hauptrichtungen ergeben sich die resultierenden Gesamtspannungen durch Überlagerung beider Arten. Die axiale Komponente bleibt hier unberücksichtigt, da sie keinen Beitrag zur Aufweitung liefert.

Zu 5) Nach Berechnung der Gesamtspannung kann die elastische Aufweitung des Rohres ermittelt werden.

Die Gesamtspannungen in den drei Hauptrichtungen tangential, radial und axial berechnen sich in Abhängigkeit vom Radius r nach folgenden Gleichungen für den plastischen Bereich des teilautofrettierten Rohres.

$$\begin{aligned}\sigma_{t,ges}^{pl} &= \frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{u_1^2}{u^2} - 2 \ln \left(\frac{u_1 u_r}{u} \right) \right) - (p_{auto} - p_i) \left(\frac{u_r^2 + 1}{u^2 - 1} \right) , \\ \sigma_{r,ges}^{pl} &= -\frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{u_1^2}{u^2} + 2 \ln \left(\frac{u_1 u_r}{u} \right) \right) - (p_i - p_{auto}) \left(\frac{u_r^2 - 1}{u^2 - 1} \right) , \\ \sigma_{ax,ges}^{pl} &= \frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \left(\frac{u_1^2}{u^2} - 2 \ln \left(\frac{u_1 u_r}{u} \right) \right) - (p_{auto} - p_i) \left(\frac{1}{u^2 - 1} \right) .\end{aligned}\tag{B-1}$$

Für den elastischen Bereich des Rohres berechnen sich die Gesamtspannungen folgendermaßen:

$$\begin{aligned}\sigma_{t,ges}^{el} &= \frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \left(1 + u_r^2 \right) \frac{u_1^2}{u^2} - (p_{auto} - p_i) \left(\frac{u_r^2 + 1}{u^2 - 1} \right) , \\ \sigma_{r,ges}^{el} &= -\frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \left(1 - u_r^2 \right) \frac{u_1^2}{u^2} - (p_i - p_{auto}) \left(\frac{u_r^2 - 1}{u^2 - 1} \right) , \\ \sigma_{ax,ges}^{el} &= \frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \cdot \frac{u_1^2}{u^2} - (p_{auto} - p_i) \left(\frac{1}{u^2 - 1} \right) .\end{aligned}\tag{B-2}$$

Die Verformung des Rohres in tangentialer Richtung errechnet sich nach

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E} (\sigma_t - \mu \sigma_r),\tag{B-3}$$

und daraus die Verformung in Umfangsrichtung an der Innenfaser (d)

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E} \left(\frac{\sigma_F}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{u_1^2}{u^2} - 2 \ln u_1 - \mu \left(1 - \frac{u_1^2}{u^2} + 2 \ln u_1 \right) \right) - (p_{auto} - p_i) \left(\frac{u^2 + 1}{u^2 - 1} - \mu \right) \right) .\tag{B-4}$$

Für das hier verwendete Hochdruckrohr ist die maximale elastische Verformung $\varepsilon = 3,8 \cdot 10^{-3}$. Die daraus resultierende maximale Vergrößerung des Rohrdurchmessers, d.h. für $p = 700$ MPa beträgt 0,50%. Dadurch verringert sich das Durchmesser Verhältnis zwischen Kugel und Rohr d/D bei Druckerhöhung von 0,1 auf 700 MPa um 0,64%. Diese sehr geringe Abnahme bewirkt jedoch bei Nichtberücksichtigung einen Messfehler von 9%, wie in Abschnitt 5.1.1 dargestellt.

Anhang C: Vorgehensweise bei der Modellierung der Viskosität von Zuckerlösungen

Im folgenden werden am Beispiel Zuckerlösungen kurz die Schritte, die zur Ermittlung der Koeffizienten q_0 und q_1 der Gl. (3-46) führen, erläutert. Die Bestimmung der Koeffizienten erfolgt anhand der Normaldruck-Messdaten für die Dichte und Viskosität der Lösungen im Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C. Nachfolgend werden die Beziehungen genannt, die für die Bestimmung der Dichte des gebundenen Wassers ρ_b , der Dichte des Zuckers in der Lösung ρ_s , des Hydratisierungsfaktors h_0 sowie der mittleren Anzahl H an Wassermolekülen in der Hydrathülle herangezogen wurden. Die Gleichungen werden in der Arbeit von Vand [68] hergeleitet. Hier wird auf die Darstellung der Herleitung verzichtet und nur das jeweilige Endergebnis angegeben.

Bestimmung der Koeffizienten q_0 und q_1 sowie der Aktivierungsenergie E_a

Zunächst erfolgt die Berechnung der Massenkonzentration x aus der Dichte ρ der Lösung und dem eingewogenen Massenanteil w nach Gl. (3-46) für jede Temperatur. Aus den Normaldruck-Messdaten für die Viskosität von Wasser und Zuckerlösungen (vgl. Kap. 4.2) wird für jede Konzentration die relative Viskosität η_r nach Gl. (3-42) ermittelt. Aus einer Geradenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Werte von $x/\ln(\eta_r)$ resultieren die Koeffizienten q_0 und q_1 . Die Abhängigkeit von q_0 vom Kehrwert der absoluten Temperatur führt unter Einbeziehung der *Arrhenius-Gleichung* (Gl. 3-25) zur Aktivierungsenergie.

Bestimmung der Größen ρ_b , ρ_s , h_0 sowie H

Aus den Größen q_0 und q_1 lassen sich die weiteren, zur Interpretation des Modells notwendigen Größen ableiten. Sowohl die Dichte ρ_b des gebundenen Wassers an der Zuckeroberfläche als auch die Dichte ρ_s des (nicht-hydratisierten) Feststoffs in der Lösung resultieren aus Betrachtungen zur konzentrationsabhängigen Volumenveränderung, die aus der Vermischung des Feststoffs mit der Flüssigkeit resultiert. Nach Vand [68] gelten für ρ_s und ρ_b die Beziehungen

$$\rho_h = \rho_0 - \rho_s^2 y_0' \frac{h_0 + 2}{3 h_0^2 (1 - h_0)}, \quad (C-1)$$

$$\rho_s = \frac{3\rho_0 - 2y_0' k_1^2 q_0^2}{3y_0 + y_0' k_1 q_0} \quad (C-2)$$

Hierin bezeichnet s den Feststoff-Volumenanteil ohne Berücksichtigung der Hydratisierung. Die Hydratisierung für unendliche Verdünnung der Lösung kennzeichnet h_0 , dessen Zahlenwert für die Bestimmung von ρ_b bekannt sein muss. Die Größe y_0 stellt den Wert von y an der Stelle $x = 0$, und y_0' den Wert der 1. Ableitung an der Stelle $x = 0$ dar. Die Größen x und y berechnen sich nach

$$\begin{aligned} x &= \rho w = \rho_s s \\ y &= 1 - \frac{\rho - \rho_0}{\rho w} = \frac{\rho_0 + (h-1)(\rho_0 - \rho_h)}{\rho_s} \end{aligned} \quad (C-3)$$

Unter Einbeziehung der Dichte ρ_s und des Formfaktors k_1 , der als bekannt vorausgesetzt wird, berechnet sich h_0 mittels Gleichung (3-46):

$$h_0 = \frac{\rho_s}{q_0 k_1} \quad (C-4)$$

Die Änderung von h_0 mit der Konzentration x errechnet sich nach

$$h = h_0 - \frac{3h_0^2(h_0-1)}{\rho_s(h_0+2)} x \quad (C-5)$$

Aus den Größen h , ρ_s und ρ_b sowie den Molekulargewichten von Wasser und Zucker lässt sich die mittlere Anzahl H der Moleküle Wasser, die an der Hydratisierung des Zuckers beteiligt sind, ermitteln mit

$$H = \frac{(h-1)M_s \rho_h}{M_w \rho_s} \quad (C-6)$$

Hierin bezeichnet M_w das Molekulargewicht von Wasser, das den Wert $M_w = 18$ g/mol besitzt. Die Größe M_s stellt das Molekulargewicht von Zucker dar, das für Saccharose den Wert 342 g/mol und für Glucose den Wert 180 g/mol annimmt. Die Auftragung von H gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur T ergibt durch Anwendung der *Arrhenius-Beziehung* (vgl. Gl. 3-25) die Aktivierungsenergie, welche der Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem gebundenen Wasser und dem Zucker entspricht.

Anhang D: Herleitung der Gleichung für die Abhängigkeit der Viskosität von Druck und Temperatur für Speiseöl

Im folgenden Abschnitt wird die Herleitung zur Gl. (5-4) gegeben. Die Viskosität η hängt von der Größe z ab, die eine Funktion von Druck und Temperatur ist:

$$\eta = f(z) \quad \text{mit} \quad z = \frac{u(p)}{T} \quad . \quad (D-1)$$

$u(p)$ ist dabei eine Funktion des Druckes. Werden die partiellen Ableitungen der Viskosität nach dem Druck und der Temperatur gebildet und die *Arrhenius-Beziehung*

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} = \eta_{\infty} e^{\left(\frac{C}{T}\right)} \quad (D-2)$$

zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit bei konstantem Druck als gültig vorausgesetzt, so resultieren

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial p} &= \frac{f'(z)}{T} u'(p) \\ \frac{\partial \eta}{\partial T} &= \frac{f'(z)}{T} \left(-\frac{u(p)}{T} \right) = -\frac{C}{T^2} \eta \quad . \end{aligned} \quad (D-3)$$

Aus Gl (D-3) ergibt sich

$$\frac{\partial \eta}{\eta} = \frac{C}{T} \left(\frac{u'(p)}{u(p)} \right) \partial p \quad . \quad (D-4)$$

Da die *Arrhenius-Funktion* (D-2) als gültig vorausgesetzt wird und zudem Gl. (D-1) erfüllt sein muss, muss die Konstante C in Gl. (D-2) eine Funktion des Druckes sein. Das bedeutet, dass die Aktivierungsenergie E_a vom Druck abhängt. Aus der Integration von (D-4) resultiert

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\left(\frac{u(p)}{T}\right)} \quad . \quad (D-5)$$

Diese Abhängigkeit stimmt mit den hier gefundenen Messergebnissen sowie mit Messungen aus der Literatur überein.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Kalichevsky, MT; Knorr, D; Lillford, PJ: Potential food applications of high-pressure effects on ice-water transitions. *Trends in Food Science and Technology* 6 (1995), S. 253/259.
- [2] Kolakowski, P; Dumay, E; Cheftel, J-C: Effects of high pressure and low temperature on β -lactoglobulin unfolding and aggregation. *Food Hydrocolloids* 15 (2001), S. 215/232.
- [3] Schuricht, H; Schierbaum, F; Fleischer, LG: Hochdruckeinfluss auf gelbildende Maltodextrine. Teil 1: Makrostruktur, thermodynamische und fluiddynamische Wirkungen. *Starch/Stärke* 50 (1998), S. 499/511.
- [4] Dickinson, E; Pawlowsky, K: Effect of High-Pressure Treatment of Protein on the Rheology of Flocculated Emulsions Containig Protein and Polysaccharide. *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996), S. 2992/3000.
- [5] Jonas, J.: High-Resolution NMR Studies of Proteins Under High Pressure. In: Ludwig, H. (ed): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer-Verlag 1999.
- [6] Cappi J.B.: *The viscosity of water at high pressure*. London: Imperial College London, Dissertation 1964.
- [7] Bridgman, PW: The effect of pressure on the viscosity of forty-three pure liquids. *Am. Acad. Arts Sci.* 61 (1926), S. 57/99.
- [8] Matsuo, S.: Thermophysical properties of water and alcohol mixtures. In: Taniguchi, Y.; Senoo, M.; Hara, K. (ed.): *High Pressure Liquids and Solutions*. Tokyo: Elsevier Science 1994.
- [9] Kestin, J; Khalifa, HE; Ro, ST; Wakeham, WA: Preliminary Data on the Pressure Effect on the Viscosity of Sodium Chloride-Water Solutions in the Range 10-40 °C. *J. Chem. and Eng. Data* 22 (1977), S. 207/215.
- [10] Sawamura, S; Hashino, Y; Sawaki, S: Effect of Pressure on the Viscosity of Aqueous Solution of Urea at 298.2 and 273.2 K. *Proc. Int. Conf. on High Pressure Science and Technology* 1997.
- [11] Bondi, A.: Theories of viscosity. In: Eirich, F.R. (ed.): *Rheology: Theory and Applications*. Vol. 1. Academic Press, 1959.

-
- [12] Dickinson, E; Pawlowsky, K: Effect of High-Pressure Treatment of Protein on the Rheology of Flocculated Emulsions Containig Protein and Polysaccharide. *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996), S. 2992/3000.
- [13] Strohalm, J; Novotna, P; Houska, M; Kyhos, K; Vavreinova, S; Gabrovskva, D; Rysova, J: The rheological properties of liquid egg white as influenced by high pressure processing parameters. In: Fischer, P.; Marti, M.; Windhab, E.J. (eds): *Proceedings of the 2nd International Symposium on Food Rheology and Structure*. Lappersdorf: Kerschensteiner Verlag 2000.
- [14] Cho, CH; Urquidi, J; Robinson, GW: Molecular-level description of temperature and pressure effects on the viscosity of water. *J. Chem. Phys.* 111(1999), S. 10171/10176.
- [15] Robinson, GW; Cho, CH: Role of Hydration water in Protein Unfolding. *Biophysical Journal* 77 (1999), S. 3311/3318.
- [16] Heremans, K.: High Pressure Effects on Biomolecules. In: Ledward, D.A.; Johnston, D.E., Earnshaw, R.G.; Hasting, A.P.M. (eds): *High Pressure Processing of Foods*. Nottingham: Nottingham University Press 1995.
- [17] Bridgman, PW: The coagulation of albumen by pressure. *J. Biol. Chem.* 19 (1914), S. 511/512.
- [18] Silva, JL; Weber, G: Pressure stability of proteins. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 44 (1993), S. 89/113.
- [19] Balny, C; Masson, P; Travers, F: Some recent aspects of the use of high-pressure for protein investigations in solutions. *High Pressure Research* 2 (1989), S. 1/28.
- [20] Okamoto, M; Kawamura, Y; Hayashi, R: Application of high pressure to food processing: textural comparison of pressure and heat-induced gels of food proteins. *Agric. Biol. Chem.* 54 (1990), S. 183/189.
- [21] Pehl, M; Werner, F; Delgado, A: Using Liquid Crystals for Analyzing Thermofluidodynamical Processes in Liquids during Pressurization. Warschau: Proc. EUROMECH 406. *Image Processing Methods in Applied Mechanics* 1999.
- [22] Pehl, M; Werner, F; Delgado, A: Digital Particle Image Thermography & Velocimetry in kompressiblen Flüssigkeiten. Proc. In: Delgado, A.; Werner, F.; Ruck, B.; Leder, A.; Dopheide, D.: *Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik*. Aachen: Shaker-Verlag 2000.
- [23] Hamann, S.D.: *Physico-Chemical Effects of Pressure*. London: Butterworth Scientific Publications 1957.
- [24] Comings, EW; Mayland, BJ; Egly, RS: Bull. No. 354. Illinois: Univ. of Illinois Eng. Exp. Station 1944.

-
- [25] Bridgman, P.W.: The Physics of High Pressure. London: Bell & Sons 1949.
- [26] Einstein, A: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Ann. Phys. 17 (1905), S. 549/560.
- [27] Benedek, GB; Purcell, EM: Nuclear Magnetic Resonance in Liquids under High Pressure. J. Chem. Phys. (1954) Nr. 22, S. 2003/2012.
- [28] Atkins, P.W.: Physikalische Chemie. Weinheim: VCH 1987
- [29] Planck, M: Ann. Phys. 32 (1887), S. 462
- [30] Ledward, DA: High Pressure Processing – The Potential. In: Ledward, D.A.; Johnston, D.E.; Earnshaw, R.G.; Hasting, A.P.M. (eds): High Pressure Processing of Foods. Nottingham: Nottingham University Press 1995.
- [31] Hayashi, R: Application of high pressure to food processing and preservation: Philosophy and development. In: Spiess, W.E.L.; Schubert, H. (eds.): Engineering and food. London: Elsevier Applied Science 1989.
- [32] Cheftel, JC: Effects of High Hydrostatic Pressure on Food Constituents: an overview. In: Balny, C.; Hayashi, R.; Heremans, K.; Masson, P. (eds): High Pressure and Biotechnology. Montrouge: John Libbey/INSERM 1992.
- [33] Heremans, K: High Pressure Effects on Proteins and other Biomolecules. Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 11 (1982), 1-21
- [34] Masson, P: Pressure Denaturation of Proteins. In: Balny, C.; Hayashi, R.; Heremans, K.; Masson, P. (eds): High Pressure and Biotechnology. Montrouge: John Libbey/INSERM 1992.
- [35] Kauzmann, W: Some Factors in the Interpretation of Protein Denaturation. Adv. Protein Chem. 14 (1959), S. 1/63.
- [36] Johnston, DE: High Pressure. In: Ledward, D.A.; Johnston, D.E.; Knight, M.K. (eds.): The Chemistry of Muscle based foods. Heidelberg: Springer-Verlag 1992.
- [37] Offen, WH: Modern Aspects of Physical Chemistry at High Pressure. Rev. Phys. Chem. Jpn. (1980), S. 97/118.
- [38] van't Hoff, JH: Lectures on Theoretical and Physical Chemistry. Braunschweig 1901.
- [39] Schmid, R.; Sapunov, V.N.: Non-Formal Kinetics. Weinheim: Verlag Chemie GmbH 1982.
- [40] Eyring, H: The activated complex in chemical reactions. J. Chem. Phys. (1935) Nr. 2, S. 107/119.
- [41] Moelwyn-Hughes, E.A.: Kinetics of Reactions in Solution. Oxford: Oxford University Press 1947.

-
- [42] Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H.: Theory of Rate Processes. New-York: McGraw-Hill 1941.
- [43] Kramers, HA: Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. Phys VII 4 (1940), S. 284-304.
- [44] Van Eldik, R.; Asano, T.; LeNoble, W.J.: Activation and reaction volumes in solution. 2. Chemical Reviews (1989) 89, 549-688.
- [45] le Noble, W.J.: Organic High-Pressure Chemistry. Amsterdam: Elsevier 1988
- [46] Saul, A; Wagner, W: A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25000 Mpa. J. Phys. Chem. Ref. Data (1989), Nr. 18, S. 1537/1564.
- [47] DeReuck, K.M.; Craven, R.J.B.: Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State – 12. Oxford: Blackwell Scientific Publications 1993.
- [48] Stutchbury, J.E.: Compressions of organic liquids and their mixtures with water. Austral. J. Chem. (1956) Nr. 9, S. 536.
- [49] Buchheim, W; Frede, E; Wolf, M; Baldenegger, P: Solidification and Melting of some Edible Fats and Model Lipid Systems under Pressure. In: Ludwig, H. (ed): Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology. Heidelberg: Springer-Verlag 1999.
- [50] Eisenberg, D.S.; Kauzmann, W.: The structure and properties of water. New York: Oxford university press 1969.
- [51] Sanz, PD; Otero, L; Carrasco, JA; DeElvira, C; Guerra, M; Molina-García, AD: Thermal Behaviour of the High-Pressure-Assisted Freezing Process and its Effect on the Quality of Large Foodstuffs. In: Ludwig, H. (ed): Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology. Heidelberg: Springer-Verlag 1999.
- [52] Bridgman, PW: The Action of Mercury on Steel at High Pressures. Proc. Am. Acad. Arts and Sci. (1911), Nr. 46, S. 325/341.
- [53] Bridgman, PW: Pressure-Volume Relations for Seventeen Elements to 100000 kg/cm². Proc. Am. Acad. Arts and Sci. (1942), Nr. 74, S. 425/440.
- [54] Ichimori, H; Endo, S; Hata, T; Matsuki, H; Kaneshina, S: Effect of Pressure on the Phase Transitions of Dimyristoylphosphatidylethanolamine and Dimyristoylphosphatidylcholine Bilayers. In: Ludwig, H. (ed): Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology. Heidelberg: Springer-Verlag 1999.
- [55] Frisch, D; Eyring, H; Kincaid, JF: Pressure and Temperature Effects on the Viscosity of liquids. J. appl. Phys. (1940), Nr. 11, S. 75/80.

-
- [56] Van Wijk, WR; Seeder, WA: The influence of the temperature and the specific volume on the viscosity of liquids. *Physica IV* (1937), Nr. 11, S. 1073/1088.
- [57] Harlow, A: Further investigations into the effect of high pressure on the viscosity of liquids. London: Imperial College, Dissertation 1967.
- [58] Nemethy, G; Schegara, HA: Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water. *J. Chem. Phys.* (1962), Nr.36, S. 3382.
- [59] Frank, HS; Wen, W-Y: *Discussions Faraday Soc.* 24 (1957), S. 133.
- [60] Vedamuthu, M; Singh, S; Robinson, GW: Properties of liquid water: Origin of the density anomalies. *J. Phys. Chem* (1994), Nr. 98, S. 2222/2230.
- [61] Lederer, EL: Zur Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten. *Kolloid-Beihefte* (1930), Nr. XXXIV, S. 271/338.
- [62] Bruges, EA; Gibson, MR: Dynamic viscosity of compressed water to 10 kilobar and steam to 1500 °C. *J. Mech. Eng. Sci.* (1969), Nr. 11, S. 1189/1205.
- [63] Watson JTR, Basu RS, Sengers JV: An improved representative equation for the dynamic viscosity of water substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1980), Nr. 9, S. 1255/1290.
- [64] Tscheuschner, H-D: Rheologische Eigenschaften von Lebensmittelsystemen. In: Weipert, D.; Tscheuschner, H.-D.; Windhab, E.: *Rheologie der Lebensmittel*. Hamburg: Behr's Verlag 1993.
- [65] Einstein, A.: *Ann. Physik* (1906) und (1911).
- [66] Rutgers, IR: Relative Viscosity and Concentration. *Rheol. Acta* (1962), Nr. 2, S. 305/348.
- [67] Vand, V: Viscosity of Solutions and Suspensions. I. Theory. *J. Phys. Colloid Chem.* (1948), Nr. 52, S. 277/299.
- [68] Vand, V: Viscosity of Solutions and Suspensions. III. Theoretical Interpretation of Viscosity of Sucrose Solutions. *J. Phys. Colloid Chem.* (1948), Nr. 52, S. 314/321.
- [69] Horne, RA; Johnson, DS: The Effect of Electrolyte Addition on the Viscosity of Water under Pressure. *J. Phys. Chem.* (1967), Nr. 71, S. 1147/1149.
- [70] Pollmann, J: Präzisionsmessung der Viskositätsdruckabhängigkeit niedermolekularer Alkane. Hannover: Technische Hochschule, Dissertation 1966.
- [71] Altenburg, K: *Mittber. Dtsch. Akademie Wiss. Berlin* (1963), S. 252/254.
- [72] Kuss, E: Transporterscheinungen, besonders in Flüssigkeiten. *Ber. Bunsengesellschaft* (1966), Nr. 70, S. 1015/1022.
- [73] Kuss, E: Extremwerte der Viskositäts-Druckabhängigkeit. *Chemie-Ing. Techn.* (1965), Nr. 37, S. 465/472.

-
- [74] Bair, S: Normal stress difference in liquid lubricants sheared under high pressure. *Rheol. Acta* (1996), Nr. 35, S. 13/23.
- [75] Galvin, GD; Hutton, JF; Jones, B; Naylor, H; Phillips, MC; Powell, G; Wyn-Jones, E: Experience in making rheological measurements at high pressures. *Rheol. Acta* (1973), Nr. 12, S. 519/523.
- [76] Larsson, PO; Jonsson, U: A new high pressure viscometer. *Tribologia- Finnish Journal of Tribology* (1997), Nr. 16, S. 31/48.
- [77] Cogswell, FN: The influence of pressure on the viscosity of polymer melts. *Plastics & Polymers* (1973), S. 39/43
- [78] Mackley, MR; Spitteler, PHJ.: Experimental observations on the pressure-dependent polymer melt rheology of linear low density polyethylene, using a multi-pass rheometer. *Rheol. Acta* (1996), Nr. 35, S. 202/209.
- [79] Briscoe, B; Luckham, P; Zhu, S: Pressure influences upon shear thickening of poly(acrylamide) solutions. *Rheol. Acta* (1999), Nr. 38, S. 224/234.
- [80] Kuss, E; Golly, H: Das Viskositäts-Druckverhalten von Gas-Flüssigkeitslösungen. *Ber. Bunsengesellschaft* (1972), Nr. 76, S. 131/138.
- [81] Bett, KE; Cappi, JB: Effect of Pressure on the Viscosity of Water. *Nature (London)* (1965), Nr. 207, S. 620/621.
- [82] Weber, M: Druckölviskositätsmessung. *Forschungsheft Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V.* 244, 1987.
- [83] Dow, RB: Some rheological properties under high pressure. In: Eirich, F.R. (ed.): *Rheology: Theory and Applications*. Vol. 1. Academic Press 1959.
- [84] Barnett, JD; Bosco, CD: Viscosity Measurements on Liquids to Pressures of 60 kbar. *J. Applied Physics* (1969), Nr. 40, S. 3144/3150.
- [85] Collins, AF; McLaughlin, E: Torsional Crystal Technique for the Measurement of Viscosities of Liquids at High Pressure. *Trans. Faraday Soc.* (1971), Nr. 67, S. 340/352.
- [86] Bode, B: On line in Sekunden. *Chem. Industrie* (1988), Nr. 11, S. 84/86.
- [87] Bode, B: Entwicklung eines Quarzviskosimeters für Messungen bei hohen Drücken. *Tribologie + Schmierungstechnik* (1988), Nr. 5, S. 256/261.
- [88] Isdale, JD; Spence, CM: A Self-centring Falling Body Viscometer for High Pressures. *NEL Report* (1975), Nr. 592, S. 1/16.
- [89] Piermani, GJ; Forman, RA, Block, S: Viscosity measurements in the diamond anvil pressure cell. *Rev. Sci. Instrum.* (1978), Nr. 49, S. 1061-1066

-
- [90] Sawamura, S.; Takeuchi, N.; Kitamura, K.; Taniguchi, Y.: High pressure rolling ball viscometer of a corrosion-resistant type. *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990), S. 871/873
- [91] King, HE; Herbolzheimer, E; Cook, RL: The diamond-anvil cell as high-pressure viscometer. *J. Appl. Phys.* (1992), Nr. 71, S. 2071/2081.
- [92] Cook, RL; King, HE; Herbst, CA; Herschbach, DR: Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: Glycerol and dibutyl phthalate. *J. Chem. Phys* (1994), Nr. 100, S. 5178/5189.
- [93] Cook, RL; Herbst, CA; King, HE: High-Pressure Viscosity of Glass Forming Liquids Measured by the Centrifugal Force Diamond Anvil Cell Viscometer. *J. Phys. Chem.* (1994), Nr. 97, S. 2355.
- [94] Mattischek, HP; Sobczak, R: A new cell for measurement of viscosity under high pressure. *Meas. Sci. Technol.* (1994) Nr. 5, S. 782/785.
- [95] Mattischek, HP; Sobczak, R: High-pressure cell for measuring the zero-shear viscosity of polymer melts. *Rev. Sci. Instrum.* (1997), Nr. 68, S. 2101/2105.
- [96] LeBlanc, GE; Secco, RA: High pressure Stokes viscometry. *Rev. Sci. Instrum.* (1995), Nr. 66, S. 5015/5018.
- [97] Michel, M; Leser, ME; Syrbe, A; Clerc, MF; Bauwens, I; Appolonia-Nouzille, C; von Schack, ML; Watzke, HJ: Food material science: An approach to study pressure effects on whey protein-pectin mixtures. In: Fischer, P.; Marti, M.; Windhab, E.J. (eds): *Proceedings of the 2nd International Symposium on Food Rheology and Structure*. Lappersdorf: Kerschensteiner Verlag 2000.
- [98] Herbst, CA; King, HE; Gao, Z, Ou-Yang, HD: Dynamic light scattering measurements of high-pressure viscosity utilizing a diamond anvil cell. *J. Appl. Phys.* (1992), Nr. 72, S. 838/844.
- [99] Will, S; Leipertz, A: Determination of the dynamic viscosity of transparent fluids using dynamic light scattering. *Applied Optics* (1993), Nr. 32, S. 3813/3821.
- [100] Will, S; Leipertz, A: Dynamic viscosity measurements by photon correlation spectroscopy. *Int. J. Thermophys.* (1995), Nr. 16, S. 433/443.
- [101] Mündliche Mitteilung vom Institut für Technologie der Kohlenhydrate – Zuckerinstitut – e.V., Braunschweig
- [102] Kessler, H.G.: *Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik – Molkereitechnologie*. 3. Auflage. Freising: Verlag A. Kessler 1988.
- [103] Belitz, H.-D.; Grosch, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1987.
-

-
- [104] Release on The IAPS Formulation 1984 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for Scientific and General Use. Dez. 1984
- [105] Release on The IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. Nov. 1985.
- [106] Sato, H: An equation of state for the thermodynamic properties of water in the liquid phase including the metastable state. Proc. 11th Int. Conf. Properties of Water and Steam, Prag, New York: Hemisphere Publish. Corp. 1989.
- [107] Emmerich, A: Density data for sucrose solutions. Zuckerind. (1994), Nr. 119, S. 120/123.
- [108] Emmerich, A; Emmerich, L: Zuckerind. (1986), S. 543
- [109] Mageean, M.P.; Kristott, J.U.; Jones, S.A.: Scientific & Technical Surveys. Physical Properties of Sugars and their Solutions. Leatherhead: Leatherhead Food R.A. 1991
- [110] Schneider, F; Schliephake, D; Klimmek, A: Über die Viskosität von reinen Saccharoselösungen. Zucker (1963), Nr. 17, S. 465/473.
- [111] Bettin, H; Emmerich, A; Spieweck, F; Toth, H: Density data for aqueous solutions of glucose, fructose and invert sugar. Zuckerind. (1998).
- [112] Rodenbush, CM; Hsieh, FH; Viswanath, DS: Density and Viscosity of Vegetable Oils. JAOCS (1999), Nr. 76, S. 1415/1419.
- [113] Kuchling: Taschenbuch der Physik. Thun: Verlag Harry Deutsch 1979.
- [114] Schlichting, H.: Grenzschicht-Theorie. Karlsruhe: Verlag G. Braun 1958.
- [115] Nährmann, D.: Das große Werkbuch Elektronik. München: Franzis-Verlag 1983.
- [116] Höppler, F: Der exzentrische Fall von Kugeln in Hohlzylindern mit Flüssigkeiten oder Gasen. Z. Tech. Physik (1933), Nr. 14, S. 165/169.
- [117] Muschelknautz, E; Heckenbach, M: Rheologische Betriebsmessverfahren. In: Hengstenberg, J.; Sturm, B.; Winkler, O.: Messen, Steuern, Regeln in der Chemischen Technik (Band II). Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag 1980.
- [118] Fritz, W; Hennehöfer, J; Weber, W: Über die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Viskosität von Ölen mit dem Vogel-Ossag-, dem Ubbelohde- und dem Höppler-Viskosimeter. Öl-Kohle (1943), Nr. 93, S. 792
- [119] Lewis, HW: Calibration of the Rolling Ball Viscometer. Anal. Chem. (1953), Nr. 25, S. 507/508.
- [120] DIN 53015: Viskosimetrie - Messung der Viskosität mit dem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Hrsg. Deutsches Institut für Normung. Berlin, Köln: Beuth-Verlag.

-
- [121] Buchter, H.H.: Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1967.
- [122] Klapp, E.: Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau. Düsseldorf: Werner-Verlag 1970.
- [123] Siebel, E; Schwaigerer, S: Festigkeit dickwandiger Hohlzylinder. Z. Konstruktion (1951).
- [124] Prager, W.; Hodge, R.G.: Theory of Perfectly Plastic Solids. New York: John Wiley & Sons 1951.
- [125] Jürgensonn, H. von: Elastizität und Festigkeit im Rohrleitungsbau. 2. Auflage. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953.
- [126] Assink, RA: The study of molecular rotation in liquids by NMR at high pressure. Urbana-Champaign: Univ. Illinois, Dissertation 1972.
- [127] DeFries, T; Jonas, J: Pressure dependence of NMR spin lattice relaxation times and shear viscosity in liquid water in the temperature range $-15-10$ °C. J. Chem. Phys. (1977), Nr. 66, S. 896/901.
- [128] Horne, RA; Johnson, DS: The viscosity of water under pressure, J. Phys. Chem. (1966), Nr. 70, S. 2182/2190.
- [129] Bridgman, PW: Viscosities to 30000 kg/cm². Further Rough Compressions to 40000 kg/cm²; especially certain liquids. Proc. Am. Acad. Arts Sci (1949), Nr. 77, S. 115/146.
- [130] Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.: The properties of gases and liquids. 4. Auflage. Mc Graw-Hill 1987.
- [131] Pehl, M; Werner, F; Delgado, A: Visualisierung von Phasenumwandlungsphänomenen unter Hochdruck mittels PIV und HP-PIT. Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik, Winterthur, Sept. 2001.
- [132] Tauc P, Fusi P, Tortora P, Lange R, Brochon JC: Cold denaturation of proteins under pressure studied by time-resolved fluorescence. Application to Ribonuclease P2 from *S. solfataricus*. In: Ludwig, H. (ed): Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology. Heidelberg: Springer-Verlag 1999.
- [133] Iametti, S; Transidico, P; Bonomi, F; Vecchio, G; Pittia, P; Rovere, P; Dall'Aglio, G: Molecular modifications of β -lactoglobulin upon exposure to high pressure. In: Heremans, K. (ed.): High pressure research in the biosciences and biotechnology. Leuven: Leuven University Press 1997.
- [134] Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1987.

-
- [135] Topallar, H; Bayrak, Y; Iscan, M: Effect of Hydrogenation on Density and Viscosity of Sunflowerseed Oil. JAOCS (1995), Nr. 72, S.1519/1522.
- [136] Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M.: Prinzipien der Biochemie. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 1998.
- [137] Schliephake, D: Über die Struktur wäßriger Saccharoselösungen. Zucker (1963), Nr. 19.
- [138] Hinrichs, J.: Ultrahochdruckbehandlung von Lebensmitteln mit Schwerpunkt Milch und Milchprodukte - Phänomene, Kinetik u. Methodik – München: Technische Universität, Habilitationsschrift 2000.
- [139] Eilers, H.: Kolloid-Z. (1941), S. 313/321.
- [140] Weber, G; Drickamer, MG: The effect of high pressure upon proteins and other biomolecules. Quat. Rev. Biophys. (1983).
- [141] Pfeil, W: The problem of the stability of globular proteins. Mol. Cell Biochem. (1981).
- [142] Kramers, H.A.: Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. Physica (1940), Nr. 7.
- [143] Swiss, KA; Firestone, RA: Acceleration of Bimolecular Reactions by Solvent Viscosity. J. Phys. Chem A (1999), Nr. 103, S. 5369/5372.
- [144] Swiss, KA; Firestone, RA: Phantom Activation Volumes. J Phys. Chem A (2000), Nr. 104, S. 3057/3063.
- [145] Butz, P; Greulich, KO; Ludwig, H: Volume changes during enzyme reactions: Indications of enzyme pulsation during fumarase catalysis. Biochemistry (1988), Nr. 27, S. 1556.
- [146] Friedmann, M.H.: Principles and Models of Biological Transport. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag 1986
- [147] MacDonald, AG: The effect of pressure on the molecular structure and physiological functions of cell membranes. Trans. R. Soc. London B (1984), Nr. 304, S. 47/68.
- [148] Bridgman, PW: The thermal conductivity of liquids under pressure. Proc. Am. Acad. Arts Sci. (1923), Nr. 59, S. 141/169.
- [149] Klotz, IM: Parallel Change with Temperature of Water Structure and Protein Behaviour. J. Phys. Chem. B (1999), Nr. 103, S. 5910/5916.
- [150] Gekko, K; Hasegawa, Y: Compressibility-Structure Relationship for Globular Proteins. Biochemistry (1986), Nr. 25, S. 6563/6571.