

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie

Einflussfaktoren, Entstehung und Analytik des Phänomens Gushing

Manuel Konstantin Christian

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H. Briesen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. H. Parlar
2. Univ.-Prof. Dr. Th. Becker
3. Prof. Dr. V. Ilberg
(Hochschule Weihenstephan-Triesdorf)

Die Dissertation wurde am 12.01.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 16.05.2011 angenommen.

Für meine Familie

Mama ♥ Martin

und

Benjamin

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität der Technischen Universität München in Freising-Weihenstephan unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. Vladimír Ilberg*.

Mein herzlichster Dank gilt *allen*, die mir zum Gelingen dieser Arbeit behilflich waren.

Besonders danke ich Herrn *Prof. Vladimír Ilberg* für seine wissenschaftliche Betreuung und seine stete Bereitschaft zu vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen.

An dieser Stelle möchte ich ebenfalls die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und die gemeinsamen Arbeiten mit Herrn *Jean Titze* im Rahmen der Forschungsgruppe Partikelanalytik unter der Leitung von Herrn *Prof. Ilberg* erwähnen.

Bei Herrn *Dr. Fritz Jacob* möchte ich mich für seine freundliche und vielseitige Unterstützung bedanken.

Des Weiteren danke ich allen Kollegen und Mitarbeitern des Forschungszentrums, sowie des Lehrstuhls für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie, den Diplomanden und den studentischen Mitarbeitern für das freundliche Arbeitsklima, die vielen Ratschläge und experimentellen Unterstützungen.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn *Prof. Dr. Dr. Harun Parlar*, für die Wertschätzung und Mitbetreuung meines Forschungsprojektes.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Einführung in die Problematik	1
1.2 Aktuelle Ausgangssituation und Zielsetzung der Arbeit.....	1
1.3 Schwerpunkte der Arbeit	3
2. Einführung in theoretische Grundlagen	5
2.1 Grundlagen der Stoffaustauschvorgänge	6
2.2 Löslichkeit von Gasen	7
2.3 Dampfdruck.....	10
2.4 Stoffaustausch am ruhenden System im Ungleichgewicht.....	12
2.5 Kohlensäureformen.....	13
2.6 Grundlagen der Blasentheorie	14
2.6.1 Blasenkeim und Blase	14
2.6.2 Blasenbildung.....	15
2.6.3 Blaseneintrag durch Schütteln der verschlossenen Getränkeflasche	16
2.6.4 Stabilität von Blasen.....	16
2.6.5 Stoffübergang bei Blasen	17
2.6.6 Wachstum der Blasen.....	19
2.6.6.1 Berechnung des Blasenwachstums	19
2.6.6.2 Adsorptionskinetik.....	19
2.7 Einführung in Tenside und ihre Eigenschaften.....	19

2.8 Zerschäumung	24
2.8.1 Einführung in die Zerschäumung	24
2.8.2 Schaumbildung während der Zerschäumung	24
2.8.3 Verfahren der Zerschäumungsanalyse	26
2.9 Prinzip der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	27
2.10 Ladungstitation	33
2.10.1 Aufbau der Ionenschicht um dispergierte Partikel	33
2.10.2 DLVO-Theorie	35
2.10.3 Partikelladungsdetektor	37
2.10.3.1 Aufbau und Messvorgang	37
2.10.3.2 Elektrokinetische Effekte durch induzierte Flüssigkeitsströmung	38
3. Material und Methoden	43
3.1 Malze und Hopfenprodukte	43
3.2 Tenside und Chemikalien	44
3.3 Partikelgrößenanalysator	44
3.4 Statistische Grundlagen für Auswertung der Messergebnisse	45
3.5 Partikelgrößenmessung	46
3.5.1 Partikelgrößenmessungen unter Atmosphärendruck	46
3.5.2 Partikelgrößenmessungen unter Druck	46
3.5.3 Statistische Auswertung der Partikelgrößenmessungen	47
3.6 Ladungstitation	48
3.6.1 Analysengerät und Titrationslösung für die Partikelladungstitation	48
3.6.2 Statistische Auswertung der Partikelladungstitation	48

3.7 Gushingtests	49
3.7.1 Einführung.....	49
3.7.2 Durchführung des Weihenstephaner Tests (WT).....	49
3.7.3 Apparative Elemente für das Karbonisieren im WT.....	50
3.7.3.1 CO ₂ -Druckgasflasche.....	51
3.7.3.2 CO ₂ -Druckminderer.....	51
3.7.3.3 Druckaufnehmer.....	51
3.7.3.4 Temperaturfühler.....	51
3.7.3.5 Universalmessgerät mit Datenlogger.....	51
3.8 Modifizierter Carlsberg Test (MCT)	52
3.9 Vorgehensweise zur Ermittlung von Einflussfaktoren	53
3.10 Entwicklung eines Gushingtests für alkoholfreie Getränke	53
4. Ergebnisse und Diskussion	54
4.1 Überprüfen der konstanten Bedingungen beim Karbonisieren (Weihenstephaner Test)	54
4.2 Einflussparameter auf Gushing	57
4.2.1 CO ₂ -Konzentration (Malz C, WT).....	57
4.2.2 Temperatur vor dem Flaschenöffnen (Malz C, WT).....	58
4.2.3 Modellflüssigkeit mit isomerisiertem Hopfenextrakt (WT, MCT).....	60
4.2.4 Isomerisierter Hopfenextrakt in Würze C (WT).....	60
4.2.5 Temperatur vor dem Öffnen (Isomerisierter Hopfenextrakt, WT).....	61
4.2.6 pH-Wert (Malz C, WT).....	62
4.2.7 pH-Wert (Isomerisierter Hopfenextrakt, WT).....	64
4.2.8 Aufsteigen von CO ₂ -Blasen (Malz A, WT).....	65

4.2.9	Wiederholtes Überschäumen (Malz A, WT).....	67
4.2.10	Kühltrub (Weizenmalz 1 und 2, WT).....	69
4.2.11	Dauer der Heißfiltration der Maische (Malz A, WT).....	70
4.2.12	Ethanol (Malz A, MCT).....	71
4.2.13	Modifizierungen im Maisch- und Kochverfahren des Weihenstephaner Tests (Malz A) [Christian et al., 2009a].....	72
4.2.14	Reduzierung von Gushing durch Zumischen von gushing-negativer Würze (Malz A, WT) [Christian et al., 2009a].....	74
4.2.15	Abschließende Betrachtung.....	76
4.3	Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen [Christian et al., 2009b].....	78
4.3.1	Untersuchung des Gushingverhaltens von Tensiden (MCT).....	78
4.3.1.1	Experimentelle Durchführung.....	78
4.3.1.2	Gushingeigenschaften der untersuchten Tenside.....	79
4.3.2	Gushing mit CTAC ohne mechanischen Eintrag von CO ₂ -Gas.....	83
4.3.3	Partikelgrößenverteilung der CTAC-Bonaqa [®] -Mischungen mit zunehmender Schüttelzeit (Messung unter Druck mit $p > p_{sys}$).....	85
4.3.4	Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der CTAC-Bonaqa [®] -Mischungen in Abhängigkeit von den Schüttelbedingungen und dem CO ₂ -Gehalt.....	88
4.4	Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing.....	91
4.4.1	Idee der kombinierten Partikelanalyse.....	91
4.4.1.1	Partikelgrößenmessung der Verdünnungsreihe mit Bier.....	91
4.4.1.2	Partikelladungstitation der Verdünnungsreihe mit Bier.....	92
4.4.2	Anwendungsbeispiel der kombinierten Partikelanalytik zur Beschreibung der kolloidalen Stabilität von Bieren.....	95
4.4.2.1	Partikelgrößenmessung von künstlich gealtertem Bier.....	95
4.4.2.2	Ladungstitation des künstlich gealterten Bieres.....	96

4.4.3	Gushing-relevante Partikel in Grundstoffen zur Herstellung von Fruchtschorlen [Christian et al., 2010].....	98
4.4.3.1	Gushingverhalten der Grundstoffe.....	98
4.4.3.2	Präparierung der Grundstoff-Proben für die Partikelanalyse.....	99
4.4.3.3	Partikelgrößenverteilungen der Apfelgrundstoffe	99
4.4.3.4	Bedeutung von Kleinstteilchen für die kombinierte Partikelanalytik.....	100
4.4.3.5	Ladungstitration mit Apfelgrundstoffen	101
4.4.3.6	Anwendung der kombinierten Partikelanalyse für Apfelkirschgrundstoffe	103
4.4.3.7	Zusammenfassung zur kombinierten Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing	105
4.5	Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen [Christian et al., 2009c].....	106
4.5.1	Quantifizierung des Gushingpotenzials durch die Würzmenge in Bonaqa®	106
4.5.2	Verifizierung der quantifizierten Gushingpotenziale durch ein Gushing reduzierendes Hopfenprodukt	109
4.5.2.1	Vorbereitung und Zugabe der Hopfenextrakt-Ethanol-Lösung.....	109
4.5.2.2	Versuchsdurchführung zur Verifizierung der quantifizierten Gushingpotenziale	109
4.5.3	Überprüfen der Korrelation zwischen Überschäummenge nach MEBAK und dem neu quantifizierten Gushingpotenzial.....	112
4.5.4	Weitere Evaluierung beider Methoden mit einer Kontrollwürze.....	113
4.6	Zerschäumungsversuche mit Würze A	118
4.6.1	Versuchsbeschreibung.....	118
4.6.2	Zerschäumungsergebnisse.....	119
5.	Abschließende Diskussion.....	121
6.	Zusammenfassung	123
7.	Literaturverzeichnis.....	129

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Nomenklatur zum System teilgefüllter Behälter im Ungleichgewicht und im Gleichgewicht.....	6
Abbildung 2: Absorptionskoeffizient ξ_i von O ₂ und N ₂ in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Rammert [Fischer, 2001; Rammert, 1993]	8
Abbildung 3: Absorptionskoeffizient des Kohlendioxids in reinem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur nach Rammert [Fischer, 2001; Rammert, 1993]	10
Abbildung 4: Dampfdruck von Wasser und von Ethanol-Gemischen bei unterschiedlichen Temperaturen nach Lange [Fischer, 2001].....	11
Abbildung 5: Anteile der Kohlensäureformen an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $T = 25$ °C nach Schulze [Fischer, 2001; Schulze, 1985]	13
Abbildung 6: Skizzenhafte Darstellung der Änderung bestimmter physikalischer Parameter von Tensidlösungen mit zunehmender Konzentration [Akpo, 2005].....	21
Abbildung 7: Schematische Darstellung von mizellaren Aggregaten, die von amphiphilen Substanzen in Wasser gebildet werden: Kugelmizelle (a), Stäbchenmizelle (b), Scheibchenmizelle (c), inverse Mizelle (d), hexagonale Phase (e), lamellare Phase (f) und inverse hexagonale Phase (g) [Schmölzer, 2003].....	22
Abbildung 8: Verhalten einer Mikroblase bei Kompression, die von oberflächenaktiven Substanzen in Form einer Monoschicht stabilisiert ist [Fischer, 2001]	23
Abbildung 9: Fotografie des Übergangs von Kugelschaum (unten) zum Polyederschaum (oben) [Gabel, 2008].....	25
Abbildung 10: Nahaufnahme des Polyederschaums mit sichtbarer Struktur der Gibbs-Kanäle [Berner, 2007; Gabel, 2008].....	25
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Plateau-Ränder [Berner, 2007; Gabel, 2008]...	26
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Intensitätsfluktuationen.....	29
Abbildung 13: Beispielhafter Verlauf der Autokorrelationsfunktion $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$	30
Abbildung 14: Vergleich der zeitabhängigen Schwankungen der Streulichtintensität $I(t)$ um den Mittelwert $\langle I \rangle$ und die daraus berechnete Korrelationsfunktion $g(\tau)$ für kleine Partikel (links) und größere Partikel (rechts) bei gleicher Verzögerungszeit τ [Müller und Schuhmann, 1996]	31

Abbildung 15: Aufbau der Schichten an der Oberfläche eines negativ geladenen Teilchens, das in einer elektrolythaltigen Lösung dispergiert ist [Titze et al., 2009a].....	34
Abbildung 16: Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln (DLVO-Theorie). Die resultierende Interaktionskurve (E_I) ist die Summe der van der Waals Anziehung (E_A) und der elektrostatischen Abstoßung (E_R) [Titze et al., 2009a].....	36
Abbildung 17: Skizzierter Schnitt durch die Messzelle des Charge Analyzing Systems (CAS) [Titze et al., 2009a]	38
Abbildung 18: Ladungsverteilung eines negativ geladenen Partikels, das an der PTFE-Wand adsorptiv gebunden ist ohne (links) und nach Anströmung (rechts) [Titze et al., 2009a].....	39
Abbildung 19: Messbares Potential (Strömungspotential) durch die Ladungsverschiebung zwischen dem negativ geladenen Partikel und den Kationen in der diffusen Schicht [Titze et al., 2009a].....	40
Abbildung 20: Makroionen werden durch Titration der Polyelektrolytlösung zugegeben (1) und adsorbiert (2), wodurch die Partikeloberfläche (teilweise) neutralisiert wird [Titze et al., 2009a]	40
Abbildung 21: Verringerung des messbaren Potentials durch Adsorption der Makroionen an der Partikeloberfläche (1) im Vergleich zu einem Partikel ohne adsorbierte Makroionen (2) [Titze et al., 2009a].....	41
Abbildung 22: Typischer Verlauf einer Ladungstitrationskurve [Titze et al., 2009a].....	42
Abbildung 23: Maischdiagramm des WT als Temperatur-Zeit-Diagramm. Würze A wurde aus Malz A nach dem Standardmaisverfahren (MEBAK) hergestellt. Für Würze A1 (Malz A) wurde bei 80 °C abgemaischt.....	43
Abbildung 24: Nahaufnahme der Druckmesszelle, in die der Sensor zur Partikelgrößenmessung von oben eingeführt wurde. Die Druckmesszelle wird unter Druck ($p > p_{sys}$) von unten mit der Probenflüssigkeit gefüllt	47
Abbildung 25: Vereinfachte Darstellung der Karbonisieranlage.....	50
Abbildung 26: Vereinfachtes Schnittbild der verwendeten AfG-Behälter mit Steigrohr.....	54
Abbildung 27: CO ₂ -Gehalte der einzelnen Flaschen derselben Abfüllung in Abhängigkeit der Karbonisierungsdauer	55
Abbildung 28: Graphische Darstellung der CO ₂ -Konzentrationen in Abhängigkeit der Karbonisierungsdauer.....	56
Abbildung 29: Zunahme der Überschäummenge mit zunehmender CO ₂ -Konzentration in Würze C (WT)	57

Abbildung 30: Einfluss der Öffnungstemperatur auf die Überschäummenge (WT) der Würze C	59
Abbildung 31: Überschäummenge der Würze C mit steigender Zugabe des Iso-Extraktes (WT). Für 0 ml Hopfenprodukt sind die Ergebnisse von vier Versuchen zusammengefasst: $n = 4 \cdot 5$, $n = 20$	61
Abbildung 32: Überschäummenge der Hopfen-Modellflüssigkeit in Abhängigkeit von der Öffnungstemperatur (WT)	62
Abbildung 33: Überschäummenge von Würze C in Abhängigkeit einer pH-Reihe (pH-Werte der Würze C vor dem Karbonisieren im WT)	63
Abbildung 34: Überschäumungen der angesetzten pH-Reihe (Iso-Extrakt-Wasser-Lösung)	64
Abbildung 35: Überschäumungen der Würze A (WT) ohne (1. Balken) und mit Aufsteigen von CO ₂ -Blasen („Blubbern“) (2. bis 4. Balken): „Blubbern“ unter konstanten Druckbedingungen ($p_{ii} \leq 2,8$ bar) in der Mitte des Karbonisierens für 30 min (2. Balken) und dreimal je 10 min bei Anfang, Mitte und Ende (3. Balken), und unter Atmosphärendruck für 30 min vor dem Karbonisieren (4. Balken)	66
Abbildung 36: Überschäummenge von Würze A (WT) in Abhängigkeit von der Häufigkeit des wiederholten Überschäumens	68
Abbildung 37: Überschäumungen der aus den Weizenmalzen (WM1 und 2) hergestellten Würzen mit und ohne Kühltrub (WT)	69
Abbildung 38: Überschäummenge ($n = 1$) von Würze B in Bonaqa [®] mit zunehmendem Volumenanteil an Ethanol	71
Abbildung 39: Überschäummenge der hergestellten Würzen aus Malz A bei verschiedenen Maischetemperaturen und Maischekochzeiten (WT) [Christian et al., 2009a]	73
Abbildung 40: Überschäummenge nach WT von gushing-positiver Würze (Würze A), entweder in reiner Form oder gemischt mit den Würzproben A1, A2 und A3 [Christian et al., 2009a]	75
Abbildung 41: Überschäummenge der CTAC- Bonaqa [®] -Lösung ($c = 2$ g/l) in zwei Flaschen in Abhängigkeit der Stehzeit (ohne Schütteln) [Christian et al., 2009b]	84
Abbildung 42: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der CTAC- Bonaqa [®] -Mischung ($c = 2$ g/l, $p > p_{sys}$) für verschiedene Schüttelzeiten (MCT) [Christian et al., 2009b]	86

Abbildung 43: Skizzierter Wachstumsprozess einer Mizelle zu einer stabilisierten Mikroblase (von links nach rechts) durch Diffusion von CO ₂ -Molekülen in das hydrophobe Innere der Mizelle	87
Abbildung 44: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der CTAC-Bonaqa [®] -Mischung ($c = 2 \text{ g/l}$, $p > p_{\text{sys}}$) für verschiedene Schüttelbedingungen (MCT) und CO ₂ -Gehalte (die CO ₂ -haltige Probe nach 4 d Schüttelzeit wurde aus Abbildung 42 übernommen) [Christian et al., 2009b]	89
Abbildung 45: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der verdünnten Bierprobe mit zunehmendem Anteil an dest. Wasser (30 %, 50 % und 70 %) [Titze et al., 2010]	92
Abbildung 46: Titrationskurven der verdünnten Bierproben mit zunehmendem Anteil an Wasser [Titze et al., 2010]	93
Abbildung 47: Korrelation zwischen Titrationsvolumen zur Neutralisation der Gesamtladung und der Bierkonzentration [Titze et al., 2010]	94
Abbildung 48: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen eines untergärigen filtrierten Bieres ohne Alterung (0 Warmtage) und mit zunehmender künstlicher Alterung nach dem Forcier Test (nach 3 und 10 Warmtagen) [Titze et al., 2010]	96
Abbildung 49: Titrationskurven des untergärigen filtrierten Bieres ohne Alterung (0 Warmtage) und mit zunehmender künstlicher Alterung nach dem Forcier Test (nach 3 und 10 Warmtagen) [Titze et al., 2010]	97
Abbildung 50: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der Grundstoffe (A1-5) für Apfelschorlen. Die Grundstoffe A1, 2 und 5 führten nach dem Gushingtest für alkoholfreie Getränke zu Gushing, während A3 und 4 kein Gushing erzeugten [Christian et al., 2010]	99
Abbildung 51: Graph a beschreibt die Abnahme der Gesamtzahl der Atome eines Partikels mit abnehmender Partikelgröße. Graph b illustriert das Verhältnis der Anzahl der Atome auf der Partikeloberfläche zur Gesamtzahl der Atome des gesamten Partikels in Abhängigkeit von seiner Partikelgröße [Titze et al., 2010]	100
Abbildung 52: Titrationskurven der jeweiligen Grundstoffe (A1-5) für Apfelschorlen. Bei den gushing-positiven Grundstoffen A1, 2 und 5 wurde mehr an Titrationsvolumen verbraucht als bei den gushing-negativen A3 und 4 [Christian et al., 2010]	101

Abbildung 53: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2. Die Grundstoffe B1 und 2 zeigten kein Gushing nach dem Gushingtest für alkoholfreie Getränke [Christian et al., 2010].....	103
Abbildung 54: Titrationskurven der Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2. Die Grundstoffe B1 und 2 zeigten kein Gushing nach dem Gushingtest für alkoholfreie Getränke [Christian et al., 2010].....	104
Abbildung 55: Überschäummenge von Würze A mit zunehmendem Volumen in Bonaqa [®] -Wasser (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]	107
Abbildung 56: Überschäummenge von Würze B mit zunehmendem Volumen in Bonaqa [®] -Wasser (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]	108
Abbildung 57: Überschäummenge von Würze A (konstantes Volumen von 50 ml) mit zunehmender Menge an CO ₂ -Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c].....	110
Abbildung 58: Überschäummenge von Würze B (konstantes Volumen von 50 ml) mit zunehmender Menge an CO ₂ -Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c].....	111
Abbildung 59: Überschäummenge der Würzermischung (50 % Würze A und 50 % Würze B) mit zunehmendem Volumen in Bonaqa [®] -Wasser (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]	114
Abbildung 60: Überschäummenge der Würze A, der Würzermischung (50 % Würze A und 50 % Würze B) und der Würze B mit zunehmendem Volumen in Bonaqa [®] -Wasser (MCT, $n = 4$)	115
Abbildung 61: Überschäummenge der Würzermischung (konstantes Volumen von 25 ml Würze A und 25 ml Würze B) mit zunehmender Menge an CO ₂ -Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c].....	116
Abbildung 62: Überschäummenge der Würze B (konstant 50 ml), der Würzermischung (konstant 25 ml Würze A und 25 ml Würze B) und der Würze A (konstant 50 ml) mit zunehmender Menge an CO ₂ -Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$).....	117
Abbildung 63: Schematischer Aufbau der Zerschäumungsapparatur als Batchverfahren	118
Abbildung 64: Überschäummenge des Rückstands von Würze A (nach 2,5 h und 8,5 h Zerschäumung) mit zunehmendem Volumen in Bonaqa [®] -Wasser (MCT, $n = 1$).....	119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überschäummenge der Tensid-Bonaqa [®] -Mischung (MCT) mit kationischen Tensiden einer homologen Reihe in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Es wurden Tensidkonzentrationen unter, nahe und über der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) gewählt [Christian et al., 2009b].....	80
Tabelle 2: Überschäummenge der Tensid-Bonaqa [®] -Lösung mit Tensiden verschiedener Klassen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Es wurden Tensidkonzentrationen unter, nahe und über der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) gewählt [Christian et al., 2009b]	81
Tabelle 3: Überschäummenen der Apfelgrundstoffe A1-5 und der Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2 nach dem Gushingtest für AfG [Christian et al., 2010].....	98
Tabelle 4: Messtechnische Parameter und Werte der Ladungstitration für die Apfelgrundstoffe A1-5 [Christian et al., 2010]	102
Tabelle 5: Messtechnische Parameter und Werte der Ladungstitration für die Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2 [Christian et al., 2010].....	105

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
A	Konstante
a	Konfidenzintervall (einseitig)
A1-5	Grundstoffe zur Herstellung von Apfelschorlen
AfG	alkoholfreie Getränke
B	Konstante
B1-2	Grundstoffe zur Herstellung von Apfelkirchschorlen
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
CAS	Charge Analyzing System
c_{CO_2}	Konzentration von Kohlendioxid
c_i	Konzentration des Stoffes i
c_i^*	Gleichgewichtskonzentration der Einzelkomponente i
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: critical micelle concentration)
$c_{\text{NaCl,GS}}$	Salz-, Grundstoff- oder Gesamtsäurekonzentration
c_{N_2}	Konzentration von Stickstoff
c_{O_2}	Konzentration von Sauerstoff
CO_2	Kohlendioxid
CO_3^{2-}	Karbonat
CPC	Cetylpyridiniumchlorid
$c_{\text{sac,ex}}$	Zucker- und Extraktgehalt
CTAC	Hexadecyltrimethylammoniumchlorid
$c_{\text{O}_2}^*$	Gleichgewichtskonzentration von Sauerstoff
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
d_{Bl}	Blasendurchmesser
$d_{\text{Bl},0}$	Blasendurchmesser vor dem Entspannen
$d_{\text{Bl},1}$	Blasendurchmesser nach dem Entspannen
$d_{\text{Bl},k}$	kritischer Blasendurchmesser
DLVO	DLVO-Theorie (benannt nach D erjaguin, L andau, V erwey und O verbeek)
DTAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid

E_A	van der Waals Anziehung
E_I	resultierende Kraft
E_R	elektrostatische Abstoßung
f	Faktor
f	Funktion
g	Erdbeschleunigung
$g(\tau)$	Korrelationsfunktion
HCl	Salzsäure
HCO_3^-	Hydrogenkarbonat
H_2CO_3	Kohlensäure
H_2O	Wasser
H^+	Kation des Wasserstoffs (Proton)
I	Streulichtintensität
$I(t)$	Streulichtintensität als Funktion von der Zeit t
J_{hom}	homogene Keimbildungsrate (Anzahl entstandener Keime in einer bestimmten Zeit)
k_B	Boltzmann-Konstante
M	molare Masse
m	Masse
m	Freiheitsgrad (Studentsche t -Verteilung)
m_A	Masse an CO_2 -Hopfenextrakt zur ersten vollständigen Neutralisation von Gushing induziert durch 50 ml Würze A (MCT)
m_{A+B}	Masse an CO_2 -Hopfenextrakt zur ersten vollständigen Neutralisation von Gushing induziert durch 25 ml Würze A und 25 ml Würze B (MCT)
m_B	Masse an CO_2 -Hopfenextrakt zur ersten vollständigen Neutralisation von Gushing induziert durch 50 ml Würze B (MCT)
m_{Bl}	Masse der Blase
MCT	Modifizierter Carlsberg Test
MEBAK	Mitteuropäische Brautechnische Analysenkommission e.V.
m_{Extrakt}	Masse des CO_2 -Hopfenextraktes
\dot{m}	Massenstrom
N, n	Anzahl
NaOH	Natronlauge
N_2	Stickstoff
ODTABr	Octadecyltrimethylammoniumbromid
O_2	Sauerstoff

P	Leistung
P	Wahrscheinlichkeit (Studentsche t -Verteilung)
p	Druck
p_{Bl}	Blasendruck
$p_{Bl,0}$	Blasendruck vor dem Entspannen
$p_{Bl,1}$	Blasendruck nach dem Entspannen
p_{CO_2}	Partialdruck von Kohlendioxid
PET	Polyethylenterephthalat
p_{eth}	Partialdruck von Ethanol
p_{ges}	Gesamtdruck
pH	pH-Wert
p_{H_2O}	Partialdruck von Wasser (Dampfdruck)
p_i	Partialdruck der Einzelkomponente i
p_i^*	Partialdruck der Einzelkomponente i im Gleichgewicht
p_{N_2}	Partialdruck von Stickstoff
p_{O_2}	Partialdruck von Sauerstoff
Poly-DADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
p_U	Umgebungsdruck
$p_{\ddot{u}}$	Überdruck
p_{sys}	CO ₂ -Gleichgewichtsdruck (Sättigungsdruck)
$p_{sys,0}$	CO ₂ -Gleichgewichtsdruck (Sättigungsdruck) vor dem Entspannen
$p_{sys,1}$	Druck nach dem Entspannen (Umgebungsdruck)
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
p^*	Gleichgewichtsdruck
$p^*_{5\% eth}$	Gleichgewichtsdruck von 5 Vol.-% Ethanol
$p^*_{10\% eth}$	Gleichgewichtsdruck von 10 Vol.-% Ethanol
$p^*_{CO_2}$	Gleichgewichtsdruck von Kohlendioxid
p^*_{ges}	Gesamtdruck im Gleichgewicht
$p^*_{H_2O}$	Gleichgewichtsdruck von Wasser
q	Betrag des Streulichtvektors
R	allgemeine Gaskonstante
r	Radius
Re	Reynoldszahl
R^2	Determinationskoeffizient

s	empirische Standardabweichung
Sc	Schmidtzahl
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl.: Sodium Dodecyl Sulfate)
Sh	Sherwoodzahl
T	Temperatur
t	Zeit
t _M	gesamter Messzeitraum (Partikelgrößenmessung)
t _m	Wert der Studentschen <i>t</i> -Verteilung für $m = n-1$ Freiheitsgrade
TTAC	Tetradecyltrimethylammoniumchlorid
Tween 20	Polyoxyethylen (20)-sorbitan-monolaurat
U	Spannung
ÜSM	Überschäummenge als Testergebnis der Gushingtests
V	Volumen
v	Geschwindigkeit
V _A	Volumen von Würze A für initiales Gushing nach MCT
V _{AL}	Volumen der Ausgangslösung (Hopfenprodukt + Ethanol)
V _B	Volumen von Würze B für initiales Gushing nach MCT
V _{Bl}	Volumen der Blase
V _{Bl,0}	Volumen der Blase vor dem Entspannen
V _{Bl,1}	Volumen der Blase nach dem Entspannen
WM	Weizenmalz
WT	Weihenstephaner Test
x _{eth}	Gehalt an Ethanol
x _{FS}	Fruchtsaftgehalt
x _i	Einzelner Messwert
\bar{x}	arithmetischer Mittelwert
α	Mie-Parameter
β	Stoffübergangskoeffizient
β_{Fl}	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient
Δc	Konzentrationsdifferenz
Δp	Druckdifferenz
Δt	Zeitraum
$\Delta \rho$	Dichteunterschied
η	dynamische Viskosität
λ	Wellenlänge

μ	wahrer Wert (Statistik)
ν	kinematische Viskosität
ξ	Absorptionskoeffizient
ξ_{CO_2}	Absorptionskoeffizient von Kohlendioxid
ξ_i	Absorptionskoeffizient der Einzelkomponente i
ξ_{N_2}	Absorptionskoeffizient von Stickstoff
ξ_{O_2}	Absorptionskoeffizient von Sauerstoff
σ	Oberflächenspannung
τ	Verzögerungszeit (Partikelgrößenmessung)
φ	Streuwinkel
Ψ_0	Nernst-Potential
Ψ_i	Maximales Potential zwischen innerer und äußerer Helmholtzschicht
Ψ_s	Stern-Potential

1. Einleitung

1.1 Einführung in die Problematik

Das spontane Überschäumen von karbonisierten Getränken beim Öffnen nicht geschüttelter Flaschen ist ein Phänomen, das als Gushing [Weideneder, 1992; Zepf, 1998; Narziss, 2005; Kunze, 2007; Bach, 2001; Bellmer, 1995; Schumacher, 2002] bekannt ist und bereits Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts bei Malzbieren bekannt wurde [Kastner, 1909]. Gushing kann vom Konsumenten als Qualitätsfehler empfunden werden. Reklamationen dieser Art können für die betroffenen Herstellungsbetriebe Imageverluste bedeuten und zu finanziellen Einbußen führen.

Gushing ist als ein multikausales Phänomen zu verstehen, deren Entstehung sich durch ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlichster Faktoren erklärt [Winkelmann und Hinzmann, 2009; Gastl et al., 2009; Zarnkow und Back, 2001; Schumacher, 2002; Wershofen, 2004; Bellmer, 1995]. Bei Bier wird zwischen rohstoffbedingtem (primärem) und technisch bzw. technologisch bedingtem (sekundärem) Gushing unterschieden [Narziss, 2005; Pellaud, 2002; Gjertsen, 1963]. Bei primärem Gushing werden die Ursachen dem Malz beziehungsweise der Gerste zugeordnet. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass in manchen Jahren, in denen während der Blüte feuchte klimatische Bedingungen herrschten, es zu vermehrtem Gushing in vielen Brauereien zur gleichen Zeit kommen kann. Schimmelpilzbefall wird als Hauptursache für primäres Gushing angesehen [Burkert, 2006; Niessen et al., 1992; Pellaud, 2002]. Als Gushing reduzierende Maßnahmen im Mälzungs- und Brauprozess wurde der Einsatz von Mikroorganismen wie Milchsäurebakterien und Hefen vorgeschlagen [Lowe und Arendt, 2004; Laitila et al., 2007]. Für die Auslösung des primären Gushings werden Proteine diskutiert, insbesondere pilzspezifische Hydrophobine [Stübner et al., 2010; Zapf, 2006; Sarlin et al., 2005 und 2007; Deckers et al., 2010] und nicht-spezifische Lipid-Transfer-Proteine (z. B. ns-LTP1), die von der Getreidepflanze stammen [Hippeli und Hecht, 2009; Hippeli und Elstner, 2002; Hégrová et al., 2009]. Hippeli und Hecht (2009) beschreiben, dass durch enzymatische Degradation und Glykolysierungsreaktionen in den Erhitzungsschritten im Brauprozess Proteine (darunter auch ns-LTP1) oberflächenaktive Proteine generiert werden, die für die Auslösung von Gushing verantwortlich sind. Die vom Pilz stammenden Hydrophobine besitzen eine hohe Oberflächenaktivität und werden daher als wichtiger

Gushing-Indikator diskutiert [Stübner et al., 2010; Wang et al., 2010; Deckers et al., 2010; Sarlin et al., 2005; Haikara et al., 2005].

Die Ursachen für Gushing liegen nicht nur in den Rohstoffen, sondern finden sich auch in der Bierbereitung (sekundäres Gushing) [Pellaud, 2002; Zarnkow, 2001; Bellmer, 1995; Wershofen, 2004]. Beispiele für diesen Gushingtyp sind anorganische Partikel (Calciumoxalat, Kieselgur) und Metallionen [Jacob, 1998; Zepf, 2000 und 2001; Schur, 2001; Rudin und Hudson, 1958]. Auch die Flokkulation der Hefe im Gärungsprozess wurde in Zusammenhang mit Gushing gebracht [Blechová et al., 2005].

Die Gushingforschung ist seit Jahrzehnten bestrebt, einerseits die Ursachen zu identifizieren, andererseits Lösungen für den Praktiker vorzuschlagen [Winkelmann und Hinzmann, 2009; Gastl et al., 2009]. Trotz neuer Erkenntnisse ist es bisher noch nicht gelungen, das Auftreten von Gushing in der Industrie zu kontrollieren [Aastrup, 1995; Bellmer, 1995; Blechová, P. et al., 2005; Burkert, 2005; Draeger, 1996; Fischer, 2001; Kunert, 2001; Zapf, 2006]. Da Hopfen für seine Gushing unterdrückende Wirkung bekannt ist [Hanke et al., 2009; Gardner et al., 1973; Laws und McGuinness, 1972; Curtis et al., 1961; Carrington et al., 1972], ist eine geeignete Hopfentechnologie im Brauprozess als Gushing reduzierende Maßnahme interessant. Erfahrungen aus der Industrie zeigen, dass durch höhere Hopfengaben (wie bei Pilsner Bieren) die Gushingneigung der Biere reduziert werden kann [Hanke et al., 2009].

Für das Ziel effektive Maßnahmen zur deutlichen Minimierung des Gushingrisikos zu entwickeln sind daher weiterhin fortwährende Forschungsbestrebungen notwendig. Für den Hersteller sind Testverfahren interessant, mit denen bereits vor der Produktion das Gushingrisiko, das von den Rohstoffen ausgeht, eingeschätzt werden kann. Zurzeit stehen dem Mälzer und Brauer zwei anerkannte Gushingtests nach Mitteleuropäischer Brautechnischer Analysenkommission (MEBAK), der Weihenstephaner Test (WT) und der Modifizierte Carlsberg Test (MCT), zur Verfügung [Anger, 2006; Narziss, 2005; Ilberg et al., 2009; Rath, 2009; Donhauser et al., 1990]. In der Industrie finden zudem „hauseigene“ Gushingtests Anwendung, bei denen das Gushingpotenzial von Malzen, aber auch das Gushingverhalten fertig abgefüllter Biere beurteilt wird. Auch der ursprüngliche Carlsberg Test [Vaag et al., 1993], bei dem Malzextrakt zu fertigem Bier zugesetzt wird, wird weiterhin durchgeführt.

Die Tests werden in der Qualitätssicherung als Risikoanalysen zur Früherkennung von Gushing gefährdeten Malzen eingesetzt. Sie haben ihren Entwicklungsursprung in der Idee, das Gushingpotenzial von Malzen, ähnlich wie in den ersten Schritten der Bierherstellung, durch die Gewinnung der Würze und durch ihr Überschäumverhalten zu beschreiben. Die

hergestellten Würzen werden definiert mit CO₂ angereichert und die Überschäummenge nach dem Flaschenschütteln bestimmt, die als Maß für das vorhandene Gushingpotenzial im Malz verwendet wird. Erfahrungen in der Industrie zeigen, dass ein als gushing-positiv detektiertes Malz nicht zwangsläufig zu Gushingbieren führen muss. Untersuchungen legen dar, dass an den derzeit existierenden Gushingtests die Problematik haftet, dass die Überschäummenge bei ein und demselben Malz größeren Schwankungen unterliegen kann. Schwankende Überschäumungen lassen „nur“ eine qualitative Bewertung des Gushingpotenzials zu, so dass zwar eine Vergleichsbetrachtung möglich ist (z. B. Malz 1 besitzt ein höheres Gushingpotenzial als Malz 2), jedoch das Gushingpotenzial nicht präzise quantifiziert werden kann. Für eine präzisere Quantifizierung besteht daher weiterhin Optimierungsbedarf.

1.2 Aktuelle Ausgangssituation und Zielsetzung der Arbeit

Das Aufkommen von Gushing bei Bieren der Getreideernte des Jahrgangs 2007 in Deutschland forderte eine Intensivierung der Gushingforschung, an dem mehrere Forschungsstellen interdisziplinär arbeiten [Gastl et al., 2009]. Es wird das primäre Ziel verfolgt, Gushing durch technologische Maßnahmen in der Mälzerei und Brauerei unter Beachtung des Reinheitsgebotes zu vermeiden. Um Einflussfaktoren in den Prozessstufen der Bierherstellung verifizieren zu können, ist es erforderlich, dass Produkte reproduzierbar mit identischem Gushingverhalten erzeugt werden. Für die Industrie sind diejenigen Einflussfaktoren interessant, die in der gesamten Prozesskette bis zum verkaufsfähigen Bier Gushing reduzierende Wirkung haben. Bei den beiden Gushingschnelltests reichen die Prozessschritte bis zur Würzeherstellung. Weil bei diesen Gushinganalysen weitere Verarbeitungsschritte, wie die Hopfung, Fermentation der Würze, Lagerung des Jungbieres und Filtration des gereiften Bieres, nicht berücksichtigt werden, bieten sie sich als grundlegende Forschungsmethoden an, auf einfache und schnelle Weise Einflussparameter in der Würzeherstellung zu identifizieren. Neu gewonnene Erkenntnisse können dann in der realen Bierherstellung im Pilotmaßstab oder direkt in der Industrie umgesetzt und überprüft werden. Mit dieser Vorgehensweise können effektive technologische Maßnahmen zur Reduzierung des Gushingrisikos erarbeitet werden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Entstehungsbedingungen von Gushing in der Würzeherstellung zu erforschen. Die neuen Erkenntnisse geben außerdem Aufschluss über die Prinzipien beider Gushingtests, so dass weitere Ansätze zur Verfügung stehen die bestehenden Gushinganalysen weiterzuentwickeln.

Ein weiteres wichtiges Ziel dieser Arbeit ist, einen tieferen Einblick in die Mechanismen zu erlangen, die für das Gushingphänomen verantwortlich sind. Die Versuche sind daher konzeptionell darauf ausgerichtet, bekannte Substanzen bzw. Gemische zu finden, die Gushing induzieren können. Ein tieferes Verständnis für die Entstehungsmechanismen des Gushingphänomens haben die Vorteile, ihre bereits bestehenden technologischen Lösungen besser zu verstehen und vor allem neue Lösungsansätze leichter zu entwickeln.

1.3 Schwerpunkte der Arbeit

Zu Beginn werden theoretische Grundlagen vorgestellt, die ein tieferes Verständnis für das Verhalten von CO₂-Gas in Flüssigkeiten und zur Bildung und Stabilisierung von Mikroblasen in Flüssigkeiten vermitteln. Im Anschluss daran werden die Eigenschaften oberflächenaktiver Substanzen (Tenside) vorgestellt und Einführungen in die Zerschäumungsanalyse und in die Partikelanalytik gegeben.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Themenbereiche:

Zunächst stehen Einflussfaktoren in der Technologie der Würzeherstellung im Mittelpunkt. Es werden braurelevante Parameter an verschiedenen Würzen und an einer Hopfen-Modellflüssigkeit mit Hilfe der beiden derzeit existierenden Gushingtests untersucht. Die neuen Erkenntnisse über die Beeinflussung von Gushing in der Würzeherstellung werden im Zusammenhang mit Erfahrungen in der Industrie für die Bierherstellung diskutiert.

Durch die Untersuchung oberflächenaktiver Modellsubstanzen (Tenside) sollen weitere Erkenntnisse über die chemischen Strukturen Gushing induzierender Substanzen gewonnen werden. Für einen tieferen Einblick in die Mechanismen zur Gushingentstehung wird die Partikelanalytik angewandt.

Die Idee der kombinierten Partikelanalytik wird durch Untersuchungen von Bier- und Getränkeproben vorgestellt und weitere Anwendungsmöglichkeiten in der Brau- und Getränkeindustrie aufgezeigt. Die kombinierte Partikelanalytik als „neuartige“ Vorhersagemethode für Gushing wird an Grundstoffen (zur Herstellung von Fruchtschorlen) getestet.

Ein wichtiges Ziel für die Weiterentwicklung der Gushinganalytik ist eine präzise Quantifizierung von Gushing.

Zuletzt wird untersucht, ob Gushing induzierende Substanzen durch die Zerschäumung aus einer gushing-starken Würze erfolgreich entfernt werden können.

2. Einführung in theoretische Grundlagen

Die Tatsache, dass Gushing nicht nur bei Bier, sondern in fast allen CO₂-haltigen Getränken wie Sekt, Most und alkoholfreien Getränken bis hin zum Mineralwasser auftritt [Schumacher, 2002; Draeger, 1996; Fischer, 2001], erfordert eine Problemlösungsstrategie, die sich von den einzelnen Ursachen in ihrer Vielfalt distanziert und stattdessen gemeinsame Mechanismen zur Gushingentstehung sucht [Fischer, 2001; Draeger, 1996; Deckers et al., 2010; Sahu et al., 2006; Gardner, 1973]. Sind die Mechanismen in ihren Entstehungsbedingungen und Wirkungsweisen bekannt und verstanden, lassen sich gezielter Vorkehrungen zur Verhinderung von Gushing entwickeln.

Weitere Arbeiten [Fischer et al., 1997; Franke et al., 1995; Schumacher, 2002; Zapf, 2006; Gardner, 1973; Deckers et al., 2010] zeigen sehr deutlich, dass für die Auslösung von Gushing die allgemein gültige Voraussetzung erfüllt sein muss, dass Entbindungskeime in der CO₂-haltigen Flüssigkeit vorhanden sind. Hauptsächlich tragen Gasreste in Form von stabilisierten Mikroblasen zur Gushingbildung bei, die frei in der Flüssigkeit schweben. Es werden jedoch auch Gasreste vermutet, die an Feststoffpartikeln oder an der Behälterwandung fixiert sind. Fischer (2001) geht davon aus, dass die Gushingneigung von Flüssigkeiten davon abhängt, bei welcher Größe schrumpfende Blasen durch grenzflächenaktive Substanzen stabilisiert werden. Oberflächenaktive Substanzen stabilisieren Mikroblasen, indem sie das vollständige Auflösen dieser Blasen durch sterische Hemmung verhindern. Nach Absenkung des Systemdruckes (beim Öffnen der Flasche) verursachen diejenigen Blasen Gushing, die einen Mindestdurchmesser (kritischen Blasendurchmesser) besitzen, indem sie wachsen und zur Flüssigkeitsoberfläche aufsteigen. Ist der kritische Blasendurchmesser im Gleichgewicht jedoch unterschritten, bleiben die Keime inaktiv. Der kritische Blasendurchmesser ergibt sich aus mehreren Parametern wie dem Stoffsystem, der Oberflächenspannung, der CO₂-Konzentration und der Temperatur. Bei welchen Größen Blasen stabilisiert werden, hängt entscheidend von der Belegung der Oberfläche mit grenzflächenaktiven Substanzen ab. Bereits geringfügige Veränderungen des Bieres (auch durch Alterung) können das Gefüge derart verändern, dass Blasen kollabieren oder in einem unkritischen Bereich stabilisiert werden.

Im Folgenden werden einführende und teilweise bereits vertieftes Grundlagenwissen über das Verhalten von Gasen in Flüssigkeiten und die Bildung und Stabilisierung von Blasen

gegeben. Dieses Hintergrundwissen dient dem Verständnis und der Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

2.1 Grundlagen der Stoffaustauschvorgänge

Zur Beschreibung der Stoffaustauschvorgänge und der sich einstellenden Gleichgewichtszustände bei Flüssigkeiten mit angrenzender Gasphase wird die in Abbildung 1 dargestellte Nomenklatur verwendet. Abbildung 1 zeigt als Anschauungsmodell zwei teilgefüllte Behälter im Ungleichgewicht und im Gleichgewicht. Im Gleichgewicht werden die Konzentrationen, Drücke und die Gewichtsanteile mit dem obenstehenden Stern [*] indiziert.

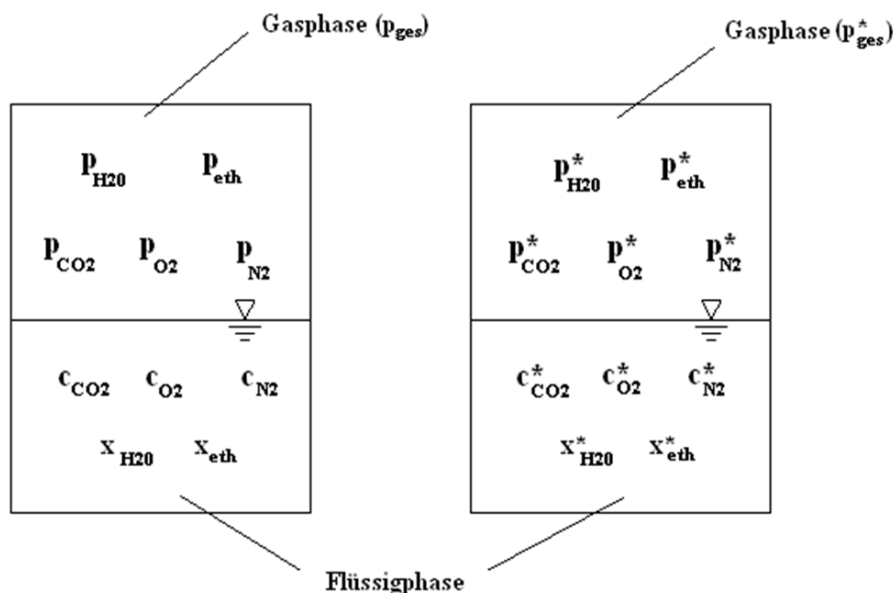


Abbildung 1: Nomenklatur zum System teilgefüllter Behälter im Ungleichgewicht und im Gleichgewicht

Da die Flüssigkeit in Kontakt mit der Gasphase steht, findet ein Stoffaustausch zwischen beiden Phasen statt. Vereinfacht lässt sich sagen, dass durch die Brownsche Molekularbewegung und die nicht vorhandenen festen Molekülverbindungen sich Moleküle sowohl aus der Flüssigphase in die Gasphase, als auch umgekehrt bewegen. Die gelösten Mengen der Gase werden durch die Konzentrationen c_{CO_2} , c_{O_2} und c_{N_2} charakterisiert, während die Anteile in der Gasphase durch die Partialdrücke p_{CO_2} , p_{O_2} und p_{N_2} erfasst werden. Im Falle von

alkoholhaltigen Getränken setzt sich der Gewichtsanteil der Flüssigkeit aus x_{H_2O} und x_{eth} zusammen. Diese Gewichtsanteile stehen ebenfalls im Stoffaustausch mit der Gasphase und haben dort die entsprechenden Partialdrücke p_{H_2O} und p_{eth} .

Ist der Molekülstrom eines Stoffes aus der Flüssigkeit in die Gasphase genauso groß wie der Molekülstrom aus der Gasphase in die Flüssigkeit, so ist der Nettomolekülstrom gleich null. Die beiden Phasen befinden sich im Gleichgewicht. Im Falle, dass sich der Nettomolekülstrom in eine Richtung ergibt, wird von einer Diffusion gesprochen [Fischer, 2001; Rammert, 1993].

2.2 Löslichkeit von Gasen

Im Fall des Gleichgewichtszustandes liegen definierte Konzentrationen der Gase in der Flüssigkeit und Drücke in der Gasphase vor. Das Henry-Gesetz [Henry, 1803; Meschede, 2005] beschreibt den proportionalen Zusammenhang der Konzentration des Stoffes i in der flüssigen Phase und dem zugehörigen Partialdruck in der Gasphase im Gleichgewicht:

$$c_i^* = \xi_i \cdot p_i^*$$

Der Absorptionskoeffizient ξ_i wird vom Stoffsystem und von der Temperatur beeinflusst und ist bis zu bestimmten Drücken in erster Näherung konstant. Das Henry-Gesetz gilt nur, wenn Gase (z. B. CO_2 , O_2 und N_2) in der Flüssigkeit physikalisch gelöst sind und daher keine chemische Reaktionen mit der Flüssigkeit eingehen. Zum Beispiel bilden CO_2 -Moleküle in Wasser durch chemische Reaktion Kohlensäure, die unter Berücksichtigung des pH-Wertes in HCO_3^- und CO_3^{2-} dissoziiert (Kapitel 2.5).

Setzt sich die Gasphase aus mehreren idealen Gaskomponenten i zusammen, so entspricht nach Dalton der Gesamtdruck p_{ges} der Summe aller Teildrücke p_i der Einzelkomponenten i :

$$p_{ges} = \sum_{i=1}^n p_i$$

Die im Wasser bzw. Getränk gelösten Gase CO_2 , O_2 und N_2 sind Nichtelektrolyte, die als elektrisch neutrale Moleküle in undissoziierter Form vorliegen.

O_2 und N_2 sind unpolare Moleküle, die beim Lösen primär in die Hohlräume zwischen die Wassermoleküle eingelagert werden. Dies hat Auswirkungen auf die Anordnung der Wassermoleküle in der Umgebung des gelösten Moleküls und kann dort eine weitere Einlagerung

von Fremdmolekülen wesentlich erschweren. Die Löslichkeit ist für unpolare Stoffe gering. Wesentlich höhere Löslichkeiten treten bei einem polaren Nichtelektrolyten wie CO_2 auf. Das CO_2 -Molekül weist eine unsymmetrische Ladungsverteilung auf. Mit den ebenfalls polaren Wassermolekülen bilden sich Wasserstoffbrücken aus, die sich mit anderen Wassermolekülen zu Assoziaten zusammenlagern. CO_2 -Moleküle dringen daher gut in das Gefüge der Wassermoleküle ein [Fischer, 2001].

Rammert (1993) gibt für die Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff und Stickstoff in Wasser Polynome an, die mit Hilfe von Stoffwertesammlungen formuliert wurden:

$$\xi_{\text{O}_2} = 69,54 + 1,895 \cdot T + 0,03805 \cdot T^2 - 4,069 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 1,760 \cdot 10^{-6} \cdot T^4$$

$$\xi_{\text{N}_2} = 28,30 - 0,6342 \cdot T + 0,01019 \cdot T^2 - 6,671 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$

Die Polynome besitzen Gültigkeit im Temperaturbereich von 0°C bis 60°C .

In Abbildung 2 werden die Löslichkeiten von O_2 und N_2 in Wasser als Funktion der Temperatur für einen Druck von $p = 1$ bar dargestellt.

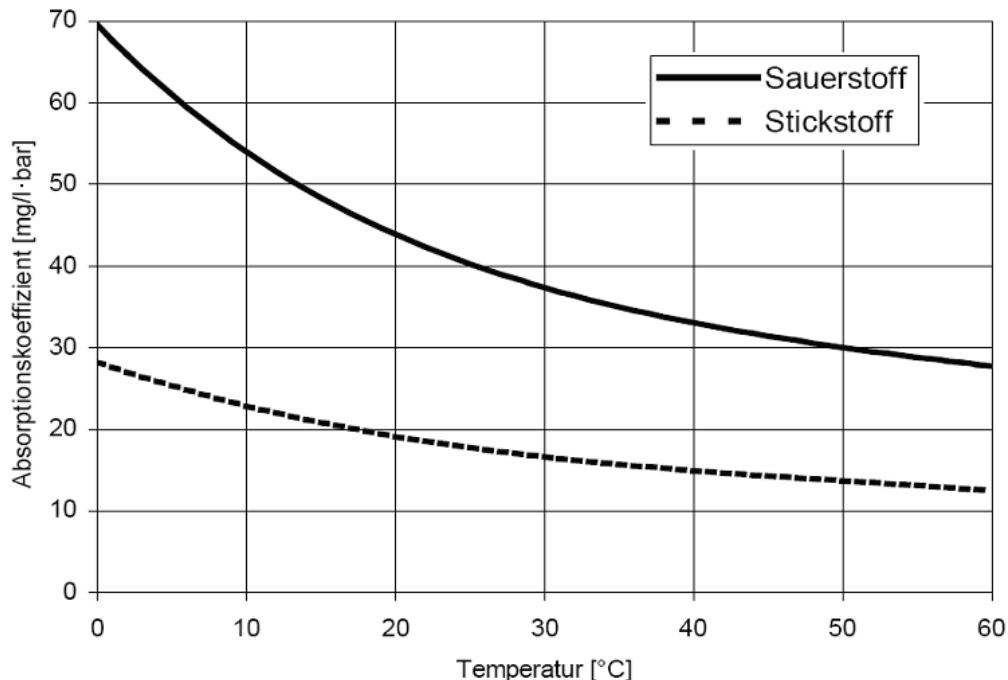


Abbildung 2: Absorptionskoeffizient ξ_i von O_2 und N_2 in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Rammert [Fischer, 2001; Rammert, 1993]

Für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten von CO₂ wurde nachstehende Zahlenwertgleichung vorgeschlagen, die die Getränkeinhaltsstoffe und die Temperatur berücksichtigt [Fischer, 2001; Rammert, 1993].

$$\begin{aligned} \xi_{CO_2} = & 3,368 + 0,07 \cdot (1 - c_{O_2}^* / 9) - (0,014 - 0,00044 \cdot c_{O_2}^*) p_{CO_2}^* - 0,12723 \cdot T \\ & + 2,8256 \cdot 10^{-3} T^3 - 3,3597 \cdot 10^{-5} T^3 + 1,5933 \cdot 10^{-7} T^4 - (0,47231 - 0,02988 \cdot T \\ & + 1,1605 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,2510 \cdot 10^{-5} T^3 + 1,5933 \cdot 10^{-7} T^4) \cdot \\ & (c_{sac,ex} / 128 + x_{eth} / 43 + c_{NaCl,GS} / 27 + x_{FS} / 50) \end{aligned}$$

Die Eingabegrößen und Bereichsgrenzen der Gleichung lauten:

$c_{O_2}^*$	O ₂ -Gleichgewichtskonzentration in mg/l mit $0 \text{ mg/l} \leq c_{O_2}^* \leq 10 \text{ mg/l}$
$p_{CO_2}^*$	CO ₂ -Gleichgewichtsdruck in bar mit $0 \text{ bar} \leq p_{CO_2}^* \leq 10 \text{ bar}$
T	Getränketemperatur im Gleichgewichtszustand in °C mit $0^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$
$c_{sac,ex}$	Zucker- und Extraktgehalt in g/l mit $0 \text{ g/l} \leq c_{sac,ex} \leq 300 \text{ g/l}$
x_{eth}	Ethanolgehalt in Vol.-% mit $0 \text{ Vol.-%} \leq x_{eth} \leq 20 \text{ Vol.-%}$
$c_{NaCl,GS}$	Salz-, Grundstoff- oder Gesamtsäurekonzentration in g/l mit $0 \text{ g/l} \leq c_{GS} \leq 50 \text{ mg/l}$
x_{FS}	Fruchtsaftgehalt in mas% mit $10 \text{ mas\%} \leq x_{FS} \leq 20 \text{ mas\%}$

In Abbildung 3 findet sich der Verlauf des CO₂-Absorptionskoeffizienten in reinem Wasser mit zunehmender Temperatur.

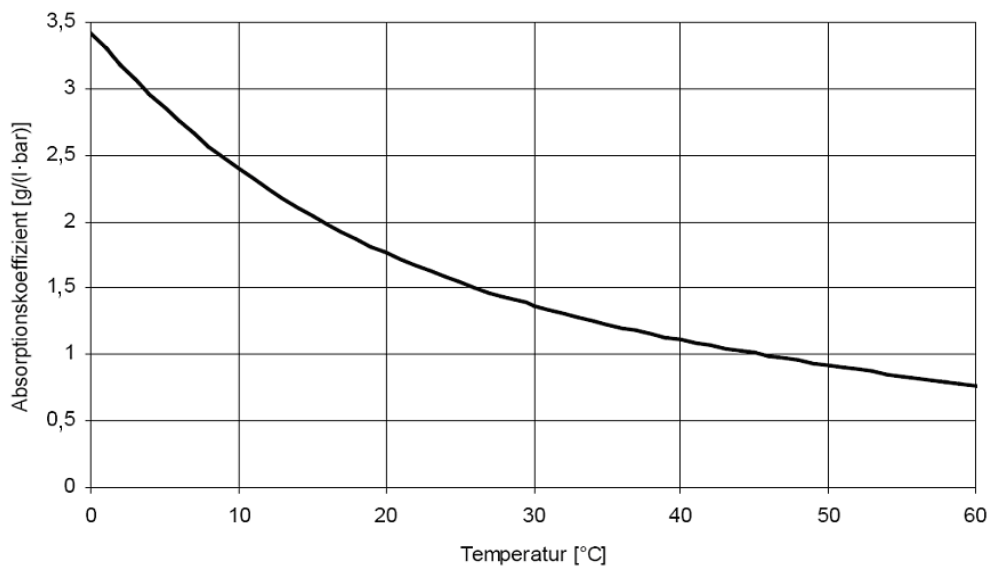


Abbildung 3: Absorptionskoeffizient des Kohlendioxids in reinem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur nach Rammert [Fischer, 2001; Rammert, 1993]

Abbildungen 2 und 3 machen deutlich, dass die Löslichkeit von CO_2 in Wasser viel höher ist als die der Gase O_2 und N_2 [Fischer, 2001].

2.3 Dampfdruck

Die Partialdrücke des Wassers und des Alkohols lassen sich nicht über die Henry-Gleichung bestimmen. Der Dampfdruck ist der Partialdruck, den die Moleküle einer Flüssigkeit in der angrenzenden Gasphase ausüben, wenn sie aus dem Flüssigkeitsverband in die Gasphase überwechseln. Nur die energiereichsten Moleküle sind in der Lage, die ins Flüssigkeitsinnere gerichteten Kräfte zu überwinden und in die Dampfphase zu wechseln, wo sie dann auch Gasmoleküle sind. Ein Teil dieser Moleküle treten beim Aufprall auf die Flüssigkeit wieder in die Flüssigkeitsphase ein. Dadurch stellt sich bei jeder Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß ein dynamisches Gleichgewicht mit ihrem Dampf (bei konstanter Temperatur) ein. Der Dampf im Gleichgewicht wird als Sättigungsdampfdruck bezeichnet [Fischer, 2001; Bergler, 1987].

Die Werte des Sättigungsdampfdruckes können Tabellenwerken entnommen werden [Fischer, 2001]:

$$p_{H_2O}^* = (643,5 + 18,47 \cdot T + 3,572 \cdot T^2 - 0,03372 \cdot T^3 + 9,681 \cdot 10^{-4} \cdot T^4) \cdot 10^{-5}$$

Für alkoholische Getränke muss nicht nur der Dampfdruck des Wassers, sondern auch der Dampfdruck des Ethanols berücksichtigt werden. Nach folgenden Gleichungen werden die Dampfdrücke von Ethanol-Wasser-Gemischen für 5 und 11 Vol.-% Ethanol berechnet [Fischer, 2001]:

$$p_{5\%eth}^* = (801,3 + 33,86 \cdot T + 3,714 \cdot T^2 - 0,02603 \cdot T^3 + 0,001051 \cdot T^4) \cdot 10^{-5}$$

$$p_{11\%eth}^* = (940,1 + 45,62 \cdot T + 3,942 \cdot T^2 - 0,02122 \cdot T^3 + 0,001149 \cdot T^4) \cdot 10^{-5}$$

Die Dampfdrücke von Wasser und Ethanol-Wassergemischen sind in Abbildung 4 für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

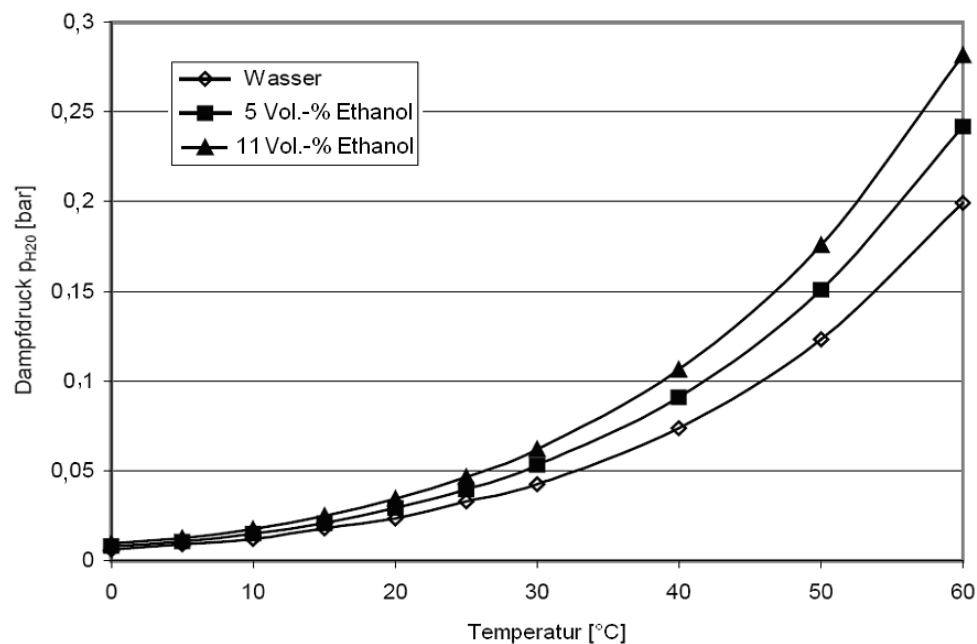


Abbildung 4: Dampfdruck von Wasser und von Ethanol-Gemischen bei unterschiedlichen Temperaturen nach Lange [Fischer, 2001]

Dampfdrücke von Wasser und Ethanol bei Getränken in handelsüblichen Temperaturen sind zu vernachlässigen, da für Temperaturen bis $T = 25\text{ °C}$ ein Druck von $p = 0,05\text{ bar}$ nicht überschritten wird [Fischer, 2001].

2.4 Stoffaustausch am ruhenden System im Ungleichgewicht

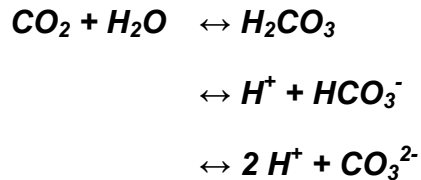
Durch Absenken des Systemdruckes ist mehr Gas in der Flüssigkeit gelöst, als dem Partialdruck über der Flüssigkeit entspricht. Die Lösung ist nicht mehr im Gleichgewicht und übersättigt. Die Übersättigung stellt den Quotienten aus dem Gleichgewichtsdruck und dem Entspannungsdruck dar [Fischer, 2001]. Es stellt sich sehr schnell der Gleichgewichtszustand an den Phasengrenzflächen gasförmig-flüssig ein. Dadurch verarmt die Flüssigkeit in der Phasengrenzfläche an CO_2 -Molekülen, was zu einer Konzentrationsdifferenz zwischen der Phasengrenze und der im Kern und unteren Schichten der Flüssigkeit führt. Dieser Konzentrationsunterschied hat eine Diffusion der Gasmoleküle aus dem Kern der Flüssigkeit in den Bereich der verarmten Grenzschicht zur Folge. Der aus der Flüssigkeit austretende Stoffstrom hängt daher ausschließlich von der Geschwindigkeit dieses Nachtransportes ab.

Der Stoffdurchgang setzt sich daher aus dem Stofftransport in der Flüssigkeit (Diffusion), dem Stoffübergang in der flüssigkeits- und gaseitigen Grenzschicht und dem Stofftransport im Inneren der Gasphase zusammen. Die reine Diffusion von Gasen in Flüssigkeiten ist sehr langsam. Daraus ergibt sich eine Verzögerung der CO_2 -Desorption.

Wird im umgekehrten Fall der Systemdruck erhöht, so herrscht ein höherer Partialdruck als an gelöster Gasmenge in der Flüssigkeit vorliegt. In diesem Falle findet eine Anreicherung der oberen Schicht mit CO_2 -Molekülen statt, die sich in die unteren Flüssigkeitsbereiche fortsetzt [Fischer, 2001].

2.5 Kohlensäureformen

Löst sich CO_2 in Wasser, so entsteht durch chemische Reaktion Kohlensäure (H_2CO_3), die in HCO_3^- und CO_3^{2-} dissoziiert:



Die Anteile der einzelnen Kohlensäureformen sind abhängig vom pH-Wert des Wassers [Fischer, 2001]. Abbildung 5 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den Kohlensäureanteilen und dem pH-Wert.

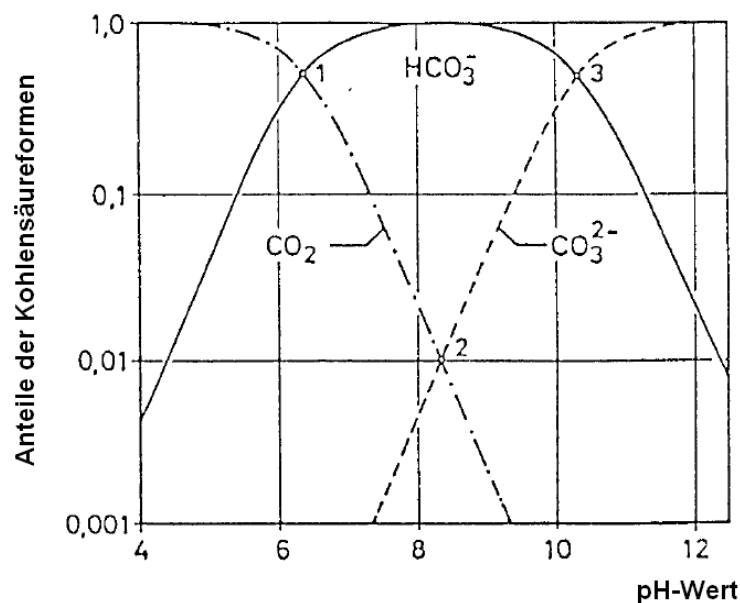


Abbildung 5: Anteile der Kohlensäureformen an der Gesamtkohlensäure in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $T = 25 \text{ °C}$ nach Schulze [Fischer, 2001; Schulze, 1985]

Im Bereich von $\text{pH} = 4$ bis $\text{pH} = 6$ liegt die Kohlensäure fast ausschließlich als CO_2 vor. Auch in Bier liegt das Kohlendioxid zu 98 - 99 % als physikalisch gelöstes CO_2 vor [Fischer, 2001; Guggenberger, 1962].

2.6 Grundlagen der Blasentheorie

2.6.1 Blasenkeim und Blase

In der Literatur werden die Begriffe Keimbildung (engl.: nucleation) und Blasenbildung oft synonym verwendet. Es erscheint sinnvoll, die Keim- und Blasenbildung voneinander zu trennen, da sich Blasen aus bereits vorhandenen Blasenkeimen bilden. Die Bezeichnung Keimbildung sollte nur gebraucht werden, wenn auch Keime neu gebildet werden. Der Blasenkeim ist definiert als eine Gasmasse, die im Anfangsstadium der Blasenbildung steht [Fischer, 2001; Harvey, 1944]. Es kann sich um Mikroblasen handeln, die von oberflächenaktiven Substanzen stabilisiert sind und sich im Medium frei bewegen, oder um Gasreste, die in Vertiefungen oder an einem Feststoffpartikel vorzufinden sind. Gasreste in Oberflächenstrukturen schaffen den Grenzflächenkontakt zwischen der festen, flüssigen und gasförmigen Phase. Jede Oberfläche weist mikroskopisch kleine Vertiefungen auf, in denen bereits Gasreste existieren können. Bestehen Gasreste in CO₂-haltigen Flüssigkeiten zunächst nur aus Luft, diffundieren CO₂-Moleküle hinein. Der Diffusionsprozess wird nicht vom Luftdruck im Blasenkeim bestimmt, sondern dauert solange, bis der innere CO₂-Partialdruck dem CO₂-Gleichgewichtsdruck des Gas-Flüssigkeit-Systems entspricht [Fischer, 2001].

Blasenkeime werden als aktiv bezeichnet, wenn sie nach der Druckentlastung wachsen. Es wird davon ausgegangen, dass nur Blasenkeime aktiv sein können, wenn sie einen Durchmesser über den kritischen Blasendurchmesser $d_{Bl,k}$ besitzen [Fischer, 2001]. Ist der Blasendurchmesser kleiner als $d_{Bl,k}$, bleibt der Blasenkeim inaktiv. Mikroblasen sind Blasen in einem Größenordnungsbereich von wenigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern. Freischwebende Mikroblasen können aussedimentieren, wenn sie von einer Schicht grenzflächenaktiver Substanzen mit hoher Dichte umgeben sind. Es konnten nach Mulhearn (1981) sogar Blasen mit $d_{Bl} = 60 \mu\text{m}$ durch Blasenhäute aus oberflächenaktiven Stoffen in Schwebelage gehalten werden. Von manchen Autoren [D'Arrigo, 1986; Franke et al., 1995] wird der Begriff für sichtbare Blasen verwendet, deren Durchmesser 100 μm und mehr beträgt [Fischer, 2001].

2.6.2 Blasenbildung

Die Blasenbildung wird grundsätzlich durch zwei Mechanismen ausgelöst, sie kann spontan sein oder erzwungen werden [Fischer, 2001; Lubetkin, 1994]. Die Bildung von Blasen wird erzwungen, wenn z. B. Gas in die Flüssigkeit eingedüst wird oder Blasen mechanisch durch Schütteln, Rühren, usw. eingetragen werden.

In der Literatur [Fischer, 2001; Becker und Döring, 1935; Farkas, 1927; Jones, 1999; Rammert, 1993; Thormälen, 1985; Volmer, 1926] werden verschiedene Möglichkeiten der Blasenbildung vorgestellt. Die Bildung von makroskopischen Blasen in technischen Systemen wird am wahrscheinlichsten durch Keime in Form von Gasblasen oder anhaftenden Gasresten initiiert [Fischer, 2001; Harvey, 1944; Lubetkin, 1994; Zuidberg, 1997].

Bei der homogenen Blasenbildung entstehen Keime, indem der Aufenthaltsort von Gasmolekülen in Flüssigkeiten statistischen Schwankungen unterworfen ist. Durch lokale Anhäufungen von CO_2 -Molekülen entstehen sogenannte Cluster [Fischer, 2001; Thormälen, 1985]. Die Wahrscheinlichkeit der Blasenbildung steigt mit zunehmendem Gasgehalt. Wilt (1986) stellte fest, dass sehr hohe CO_2 -Konzentrationen (für Übersättigungen von $p^*_{\text{CO}_2}/p_U > 1000$) notwendig sind, damit eine Keimbildungsrate von $J_{\text{hom}} = 1$ Blase/h erreicht wird. Solch hohe CO_2 -Konzentrationen liegen aber bei karbonisierten Getränken nicht vor, so dass die homogene Blasenbildung für karbonisierte Getränke ohne Bedeutung ist [Fischer, 2001].

Bei der heterogenen Keimbildung bilden sich Blasen an vollständig benetzten Oberflächen. Hinweise für die heterogenen Keimbildungsmechanismen bei Übersättigungen, wie sie in karbonisierten Getränken vorkommen, geben Lubetkin und Blackwell (1988). Es zeigte sich kein Unterschied in der Zahl an gebildeten Blasen direkt nach der Absenkung des Systemdrucks und zu einem späteren Zeitpunkt [Fischer, 2001].

2.6.3 Blaseneintrag durch Schütteln der verschlossenen Getränkeflasche

Durch Schütteln von CO₂-haltigen Flüssigkeiten in einer geschlossenen Flasche werden Gasblasen unterschiedlicher Größen eingebracht. Je größer die Blasen sind, desto größer ist ihr Auftrieb und desto schneller steigen sie nach oben. Herrschte zwischen der Flüssigkeit und dem Gasraum vor dem Schütteln ein Gleichgewicht, so ändert sich das Druckniveau in der Flasche während und nach dem Schütteln nicht. Wird direkt nach dem Schütteln die Flasche geöffnet, kommt es bei einem schaumfähigen CO₂-haltigen Getränk zu einem starken Aufschäumen. Die eingeschlagenen Blasen fungieren dabei als Blasenkeime. Nach längerer Wartezeit hat sich das Getränk „beruhigt“, da viele der Blasen durch Aufsteigen verschwunden sind. Ein Teil verbleibt jedoch über längere Zeit im Getränk. Es wurden noch nach einer Woche im System Wasser-CO₂ Gasentbindungsmechanismen beobachtet [Fischer, 2001; Franke et al., 1995].

2.6.4 Stabilität von Blasen

Aus physikalischer Sicht ist davon auszugehen, dass eine Blase, die sich in einer reinen Flüssigkeit befindet, entweder durch den Auftrieb aufsteigt oder aufgrund der Oberflächenspannung schrumpft und gänzlich verschwindet [Brenner und Lohse, 2008; Draeger, 1996; Fischer, 2001]. Blasen unter diesen Bedingungen dürften gar nicht stabil sein. Kolloid große Blasen mit Radien von 10 nm bis 100 nm haben eine geringe Überlebenszeit von nur 1 bis 100 μ s [Ljunggren und Eriksson, 1997]. Befinden sich Blasen in einer „unreinen“ Flüssigkeit, in der Substanzen mit amphiphilen Eigenschaften enthalten sind, kann eine vollständige Auflösung der Mikroblasen bereits bei geringsten Mengen verhindert werden. Die Substanzen sammeln sich um Mikroblasen in der Phasengrenzfläche Wasser-Gas und bilden einen Film um die Blase. Im weiteren Schrumpfprozess der Mikroblasen behindern sich die Stoffe sterisch, so dass die Blasen sich nicht mehr verkleinern können, sie bleiben stabil [Fischer, 2001].

Die Laplace-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz von Blaseninnendruck p_{BI} und Umgebungsdruck p_U , der Oberflächenspannung σ und dem Blasen-durchmesser d_{BI} :

$$\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma}{d_{Bl}}$$

Der Stoffübergang wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\dot{m} = \beta_{Fl} \cdot A \cdot \Delta c$$

Darin ist \dot{m} der Massenstrom durch die Fläche A , β_{Fl} der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient und Δc die Differenz der Konzentrationen des Gases in der Blase und dem gelösten Gas in der Flüssigkeit. Blasen können nur über einen unbegrenzten Zeitraum stabil sein, wenn kein Gasaustausch mehr stattfindet. Für stabile Blasen gilt daher $\dot{m} = 0$, d. h. entweder ist der Stoffübergangskoeffizient $\beta_{Fl} = 0$ oder die Konzentrationsdifferenz $\Delta c = 0$. Der Stoffübergangskoeffizient wird erst null, wenn kein Gasmolekül mehr die Blasenfläche passieren kann. Untersuchungen von Stoffübergängen bei Blasen in tensidhaltigen Lösungen haben ergeben, dass eine vollständige Blockierung der Diffusion durch oberflächenaktive Substanzen bei komprimierten Oberflächen unwahrscheinlich ist. Vielmehr ist bei Kompression die Diffusionsgeschwindigkeit und damit der Stoffaustausch herabgesetzt [Fischer, 2001; Liepe, 1988; Roth, 1986]. Eine Blase ist daher nur stabil und kann über eine unbegrenzte Zeit existieren, wenn kein Konzentrationsgradient bzw. keine Druckdifferenz mehr herrscht. In diesem Fall muss die Oberflächenspannung σ null sein.

2.6.5 Stoffübergang bei Blasen

Hinter dem Stoffaustausch bei Blasen verbirgt sich eine bisher unbekannte Oberflächendynamik. Durch die dimensionslose Sherwoodzahl werden Gleichungen für den Stoffübergangskoeffizienten β dargestellt:

$$Sh = \frac{\beta \cdot d_{Bl}}{D} = f(Re, Sc)$$

Die Sherwoodzahl gibt eine Funktion von zwei weiteren dimensionslosen Kennzahlen wieder: Die Reynoldszahl Re und die Schmidtzahl Sc . Die Reynoldszahl ist wie folgt definiert

$$Re = \frac{v \cdot d_{Bl}}{\nu}$$

mit der Aufstiegsgeschwindigkeit v der Blase und der kinematischen Viskosität ν der Flüssigkeit. Für die Schmidtzahl Sc gilt:

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Die Schmidtzahl ist durch das System festgelegt und nur noch von der Temperatur abhängig. Für $T = 20 \text{ °C}$ gilt z. B. für das System CO_2 -Wasser $Sc_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} \cong 5 \cdot 10^2$, für CO_2 -Bier ein Wert von etwa $Sc_{\text{CO}_2, \text{Bier}} \cong 9 \cdot 10^2$ [Fischer, 2001].

Wächst eine Blase in einer übersättigten Lösung durch eindiffundierende Gasmoleküle an, dann steigt sie durch den Auftrieb auf und wird umströmt. Sind genügend grenzflächenaktive Stoffe im Fluid vorhanden, wird die neu entstehende Blasenoberfläche vollständig nachbelegt [Liger-Belair, 2005]. Für Blasen, die in Wasser oder Bier in Größenordnungen von $d_{Bl} = 80 \text{ }\mu\text{m}$ oder $100 \text{ }\mu\text{m}$ vorliegen, ist die Blasenströmung laminar. Für diesen Fall liegt die Reynoldszahl unter $Re = 0,25$. Für diesen Bereich kann die Aufstiegs geschwindigkeit über die Beziehung

$$c_w(Re) = \frac{24}{Re} = \frac{24 \cdot \nu}{\nu \cdot d_{Bl}}$$

berechnet werden. Für die Auftriebsgeschwindigkeit gilt:

$$\nu = \frac{1}{18} \cdot \frac{\Delta\rho}{\eta} \cdot g \cdot d_{Bl}^2$$

Befinden sich Mikroblasen in Schwebelage, so gibt es keine Umströmung der Blasen ($Re \approx 0$). Beim Aufsteigen der Blasen werden sie umströmt, wodurch sich die Beweglichkeit der Blasenoberflächen erhöht und die Stoffübergangskoeffizienten zunehmen [Fischer, 2001]. Für den Bereich $d_{Bl} < 0,7 \text{ mm}$ (laminare Blasen umströmung) verhalten sich die Blasen sowohl in reinen als auch in tensidhaltigen Lösungen wie Kugeln mit starrer Oberfläche [Fischer, 2001; Liepe, 1988; Zuidberg, 1997]. Erst bei $d_{Bl} > 0,7 \text{ mm}$ wird die Phasengrenzfläche beweglich, wodurch sich die Stoffübergangszahl erhöht. Ab einem Blasendurchmesser von $d_{Bl} > 2,5 \text{ mm}$ ist die Phasengrenzfläche schließlich voll beweglich (turbulente Blasen umströmung) [Fischer, 2001].

2.6.6 Wachstum der Blasen

2.6.6.1 Berechnung des Blasenwachstums

Das durch Absenkung des Systemdrucks veranlasste Wachstum stabilisierter Mikroblasen führt zu größeren Durchmessern der aufsteigenden Blasen, die sich über das ideale Gasgesetz berechnen lassen [Fischer, 2001]:

$$m_{Bl} = \frac{p_{Bl} \cdot V_{Bl}}{R \cdot T}$$

Unter der Annahme, dass bei der Expansion die Masse m_{Bl} konstant bleibt, gilt:

$$p_{Bl,0} \cdot V_{Bl,0} = p_{Bl,1} \cdot V_{Bl,1}$$

Die Indices 0 und 1 geben den Zustand vor und nach der Entspannung wieder. Der Blasendruck setzt sich unter Vernachlässigung des hydrostatischen Drucks additiv aus dem Gleichgewichtsdruck $p_{sys,0}$ und dem Laplace-Druck zusammen:

$$p_{Bl,0} = p_{sys,0} + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{Bl,0}}$$

Durch die Entspannung senkt sich der Systemdruck $p_{sys,0}$ auf Umgebungsdruck $p_{sys,1}$ ab. Für den Blasendruck gilt dann:

$$p_{Bl,1} = p_{sys,1} + \frac{4 \cdot \sigma}{d_{Bl,1}}$$

Mit Hilfe der Gleichungen lässt sich der gesuchte Blasendurchmesser $d_{Bl,1}$ nach Absenkung des Systemdrucks berechnen [Fischer, 2001].

2.6.6.2 Adsorptionskinetik

Bei einer neu entstandenen Grenzfläche z. B. beim Wachstum von Mikroblasen werden Moleküle an der neuen Grenzschicht adsorbiert. In dieser neu gebildeten Oberfläche herrscht zu Beginn die Konzentration $c = 0$. Der vorherrschende Konzentrationsgradient veranlasst die oberflächenaktiven Moleküle zu dieser Grenzschicht zu diffundieren [Fischer, 2001]. Sind

genügend grenzflächenaktive Stoffe im Fluid vorhanden, kann die neu entstehende Blasenoberfläche vollständig nachbelegt werden [Liger-Belair, 2005].

2.7 Einführung in Tenside und ihre Eigenschaften

Substanzen, die zu einer Flüssigkeit zugegeben werden und die Oberflächenspannung erniedrigen, werden als grenzflächenaktiv bezeichnet. Führen bereits geringe Mengen eines gelösten Stoffes zu einer deutlichen Verringerung der Oberflächenspannung, wird von Tensiden gesprochen [Fischer, 2001; Brezesinski und Mögel, 1993]. Tenside sind Moleküle, die eine hydrophile Kopfgruppe sowie einen hydrophoben Rest aufweisen. Die hydrophile Gruppe ist dem Wasser zugekehrt, der hydrophobe Teil der Gasphase. Durch diesen amphiphilen Charakter bilden Tenside an der Grenzfläche Lösung-Gas monomolekulare Adsorptionsfilme aus. Dadurch vermögen Tenside Gasblasen sowie zwischen den einzelnen Blasen ausbildende dünne Filme zu stabilisieren. Eine Klassifizierung der Tenside erfolgt nach der Art der hydrophilen Kopfgruppe [Hoffmann und Ulbricht, 1995; Schubert, 2005]. Tenside werden üblicherweise in anionische, kationische, amphotere und nicht ionische Tenside gruppiert. Die Anreicherung oberflächenaktiver Moleküle in der Grenzfläche Lösung-Gas zieht eine Verringerung der Oberflächenspannung nach sich [Fehn, 2006].

Bei niedrigen Konzentrationen liegen die amphiphilen Substanzen in der Flüssigkeit molekulardispers vor. Mit zunehmender Konzentration steigt die Anzahl an der Flüssigkeitsoberfläche bis zur vollständigen oder weitgehenden Belegung der Grenzfläche. Darüber hinaus können keine grenzflächenaktiven Moleküle mehr in die Grenzschicht eingebaut werden. Überschreitet die Konzentration den für das jeweilige System charakteristischen Wert, die sog. kritische Mizellbildungskonzentration (cmc), assoziieren die grenzflächenaktiven Substanzen zu dynamischen Aggregaten, den Mizellen, zusammen. In diesem Zustand ändert sich die Oberflächenspannung nicht mehr [Fischer, 2001]. Die Tensidaggregate werden Mizellen genannt und stehen in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit monomeren Tensidmolekülen. Die Kinetik der Mizellbildung ist durch Austausch einzelner Tensidmoleküle und auch Tensidaggregaten zwischen Mizelle und Volumenphase der Tensidlösung gekennzeichnet [Schubert, 2005; Lilge, 1983].

Im Bereich der cmc sind deutliche Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Tensid-Wasser-Mischung zu beobachten (Abbildung 6). Abbildung 6 illustriert typische Kurvenver-

läufe der physikalischen Parameter: Oberflächenspannung, spezifische elektrische Leitfähigkeit, osmotischer Druck sowie der Trübungskoeffizient.

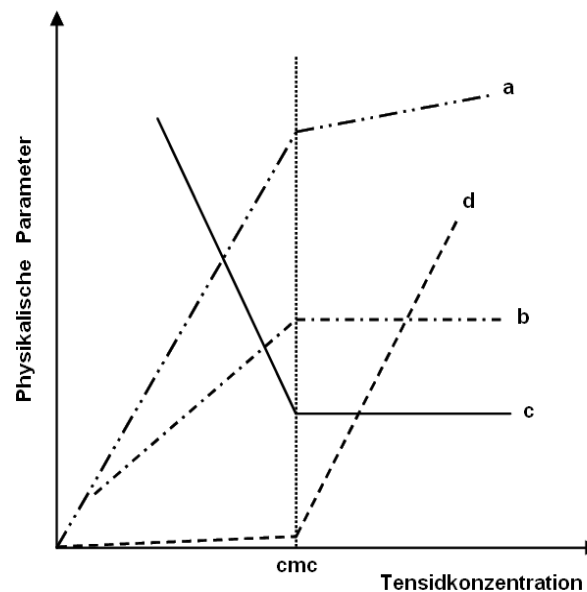


Abbildung 6: Skizzenhafte Darstellung der Änderung bestimmter physikalischer Parameter von Tensidlösungen mit zunehmender Konzentration [Akpo, 2005]

- | | |
|--|------------------------|
| a) spezifische elektrische Leitfähigkeit | b) osmotischer Druck |
| c) Oberflächenspannung | d) Trübungskoeffizient |

Zur Bestimmung der cmc wird bevorzugt die Oberflächenspannung gemessen. Mit zunehmender Tensidkonzentration fällt zunächst die Oberflächenspannung steil ab. Nach Absättigung der Wasseroberfläche mit Tensidmolekülen stellt sich für die Oberflächenspannung trotz weiter ansteigender Tensidkonzentration ein konstanter Wert ein. Der „Knickpunkt“, der die abrupte Steigungsänderung des Verlaufes anzeigt, entspricht der cmc.

Die Bestimmung der cmc in ionischen Tensidsystemen durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit ist eine einfache Methode. Die cmc ist zu erkennen durch einen deutlich schwächeren Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit infolge einer verringerten Beweglichkeit der Ionen im Übergang zur mizellaren Phase.

Die Gestalt und Größe der Mizellen ist im Wesentlichen abhängig von der molekularen Struktur der Tenside, der Konzentration, der Temperatur, dem Elektrolytgehalt und von weiteren Parametern. Bei höheren Tensidkonzentrationen in der Lösung können sich Mizellen

zu höher organisierten Strukturen zusammenlagern. Aus Kugel-, Stäbchen- oder Scheibchenmizellen können vielfältige übergeordnete Strukturen erwachsen [Akpo, 2005] (Abbildung 7).

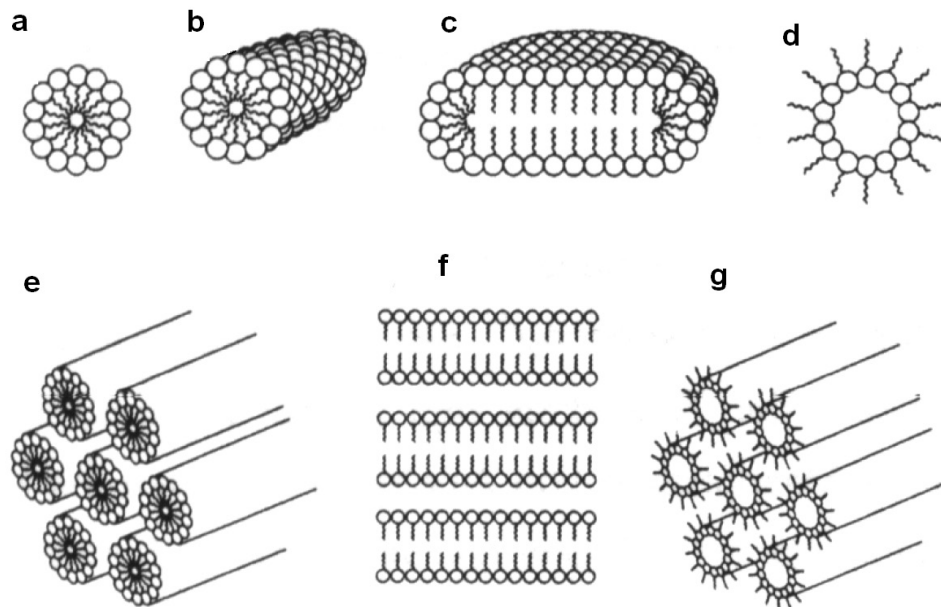


Abbildung 7: Schematische Darstellung von mizellaren Aggregaten, die von amphiphilen Substanzen in Wasser gebildet werden: Kugelmizelle (a), Stäbchenmizelle (b), Scheibchenmizelle (c), inverse Mizelle (d), hexagonale Phase (e), lamellare Phase (f) und inverse hexagonale Phase (g) [Schmölzer, 2003]

Zunehmend an Bedeutung gewinnen Vesikel (Liposomen), die fähig sind, biologisch aktive Substanzen zu verkapseln [Schubert, 1998]. Diese Vesikel entstehen aus bimolekularen Schichten, die spontan durch Rühren und Ultraschall aggregieren.

Wie bereits erwähnt, findet für $c > cmc$ keine weitere Belegung der Oberfläche statt. Sie kann nur weiter gehen, wenn die Oberfläche komprimiert wird. Eine solche Kompression kann messtechnisch durch die Filmwaage nach Langmuir [Akpo, 2005] ausgeführt werden. Dabei lässt sich das Verhalten amphiphiler Substanzen an Gas-Wasser-Grenzflächen durch Oberflächendruck-Flächen-Isothermen [Akpo, 2005; Adamson und Gast, 1997; Roberts, 1990] charakterisieren. Zunächst haben amphiphile Substanzen genügend Platz sich

ungehindert auf der Wasseroberfläche zu bewegen. Mit zunehmender Flächenverringering treten die Moleküle in Wechselwirkung und beginnen sich gegenseitig in ihrer Orientierung zu beeinflussen, solange bis die Moleküle dicht gepackt sind und einen hohen Ordnungsgrad erreichen. Eine weitere Komprimierung führt schließlich zum Kollaps des Monofilms und zur Bildung von ungeordneten Polyschichten. Bei einer bleibenden ebenen Fläche werden die Moleküle stattdessen zur Seite gedrängt. Von einem ähnlichen Verhalten oberflächenaktiver Substanzen ist beim Schrumpfen von Blasen auszugehen. Durch Diffusion von Gasmolekülen aus der Blase in die Umgebung sinkt weiter die Oberflächenspannung ab [Fischer, 2001; Guggenberger und Kleber, 1963]. Ab einem bestimmten Punkt kommt es dann zu Faltungen der monomolekularen Schicht. In Abbildung 8 wird ein möglicher Weg von der Monoschicht zu einer Polyschicht veranschaulicht. Grenzflächenaktive Substanzen werden aufgrund der Kugelform der Blase in das Gasinnere und in das Flüssigkeitsinnere gedrängt [Fischer, 2001].

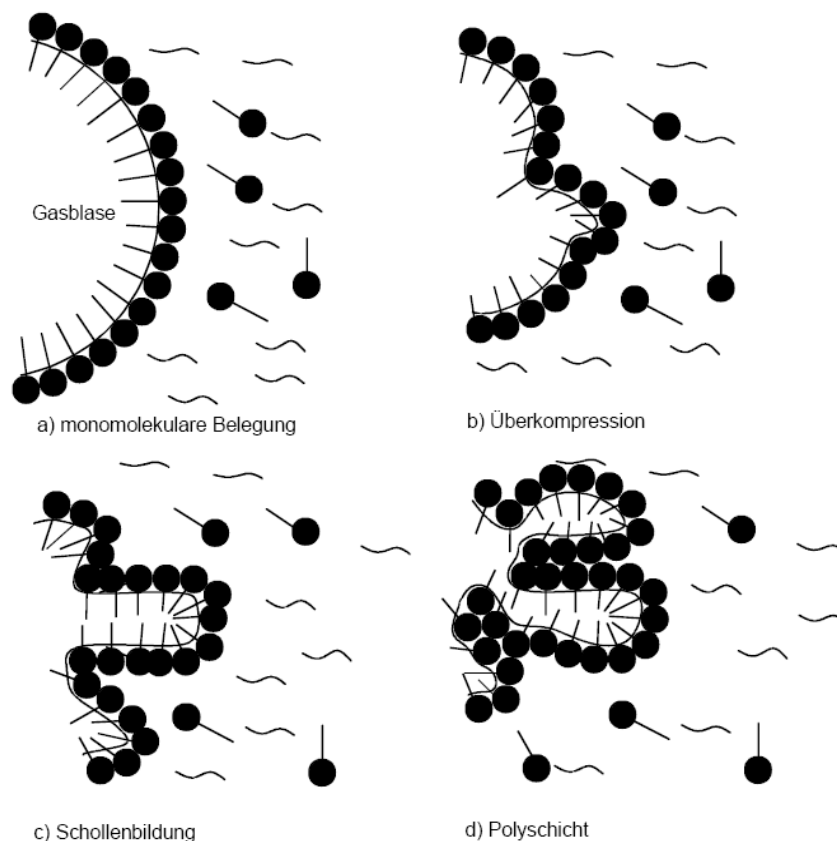


Abbildung 8: Verhalten einer Mikroblase bei Kompression, die von oberflächenaktiven Substanzen in Form einer Monoschicht stabilisiert ist [Fischer, 2001]

2.8 Zerschäumung

Die Zerschäumung ist eine geeignete Methode, um oberflächenaktive Substanzen im Schaum anzureichern [Gabel, 2008; Karger et al., 1967; Maas, 1974; Uraizee und Narsimhan, 1990; Parlar et al., 2001]. Deswegen wurde überprüft, ob Gushing induzierende Substanzen in einer gushing-starken Würze durch die Zerschäumung abgetrennt werden, so dass Gushing deutlich reduziert ist.

2.8.1 Einführung in die Zerschäumung

Die Zerschäumungsanalyse stellt ein alternatives Verfahren dar, wertgebende Pflanzeninhaltsstoffe aus Rohstoffen zu extrahieren. Sie gehört zu den adsorptiven Gasblasentrennmethode(n) (engl.: adsorptive bubble separation methods), die Vorgänge an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas nutzen. Der Vorteil zu den üblichen Extraktionsverfahren liegt im Verzicht auf Lösungsmittel. Bei der Zerschäumungsanalyse werden in Wasser gelöste Stoffe durch Schaumgenerierung (Einleiten von Gas) im gebildeten Schaum separat angereichert [Gabel, 2008; Backleh, 2001; Berner, 2007; Gerken, 2005; Gschwendtner, 2000].

Aus der Ausgangslösung entstehen durch die Zerschäumung Produkte wie das Spumat und die Rücklösung [Gabel, 2008; Ostwald et al., 1941]. Das Spumat ist der zerfallene am oberen Ende der Schaumsäule gewonnene Schaum, der diejenigen Substanzen enthält, die sich an der Blasenoberfläche angelagert haben. Der Rückstand ist die Flüssigkeit im unteren Teil der Apparatur, die an entsprechenden Substanzen verarmt ist.

2.8.2 Schaumbildung während der Zerschäumung

Schäume sind nach Definition disperse Systeme von Gas in Flüssigkeit oder Feststoff. Sie bestehen daher aus Gasblasen, die durch dünne Schichten aus Flüssigkeit oder Feststoff getrennt sind [Gabel, 2008; Manegold, 1953].

Die Form des Schaumes hängt von der Verteilung des Gases in der Flüssigkeit ab. Es gibt zwei extreme Formen des Schaumes, den Kugelschaum und Polyederschaum, wobei der

Übergang von Kugel- zu Polyederschaum fließend ist. Dieser Übergangsschaum wird Wabenschaum genannt.

Bei der Zerschäumung findet sich der Kugelschaum dort, wo sich die aufsteigenden Blasen an der Flüssigkeitsoberfläche konzentrieren und die Flüssigkeit zwischen den Blasen zurückläuft (Abbildung 9). Dieser Rückfluss wird auch als Drainage bezeichnet. Beim Kugelschaum sind daher die Blasen noch weitestgehend unabhängig voneinander in der Flüssigkeit verteilt. Ist der Rückfluss etwas fortgeschritten, bildet sich der Wabenschaum. In diesem Übergangsschaum sind die Blasen nicht mehr kugelförmig, haben aber dennoch rundliche Formen, deren Kontaktflächen mit benachbarten Blasen bereits ebene Areale bilden. Mit fortschreitendem Flüssigkeitsrückfluss lagern sich die einzelnen Blasen stärker aneinander und bilden nur noch ebene Kontaktflächen. In dieser Formation liegt der Polyederschaum vor (Abbildung 9 und 10).



Abbildung 9: Fotografie des Übergangs von Kugelschaum (unten) zum Polyederschaum (oben) [Gabel, 2008]

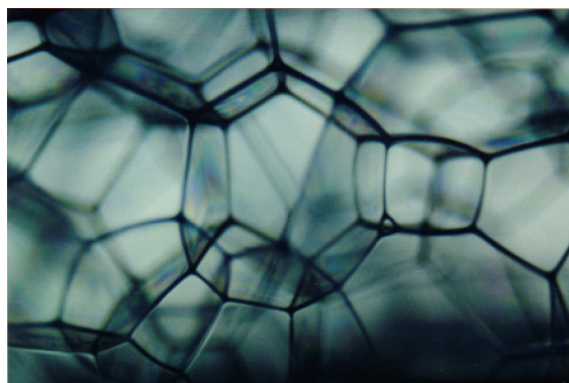


Abbildung 10: Nahaufnahme des Polyederschaums mit sichtbarer Struktur der Gibbs-Kanäle [Berner, 2007; Gabel, 2008]

Im Polyederschaum sind die Blasen nur durch etwa 10 nm bis 1 µm dicke Flüssigkeitslamellen voneinander getrennt, die an den Kanten und Ecken aufeinandertreffen und so zusammenhängende Dreieckskanäle, die sogenannten Gibbs-Kanäle oder Plateau-Ränder bilden (Abbildung 11). Diese Grenzflächen werden von oberflächenaktiven Substanzen stabilisiert [Gabel, 2008].

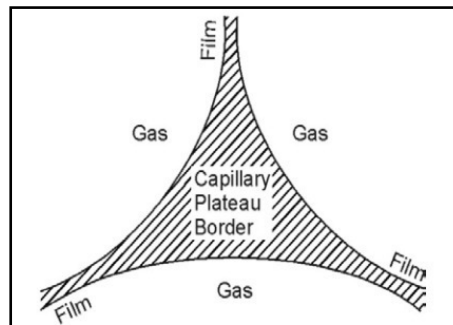


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Plateau-Ränder [Berner, 2007; Gabel, 2008]

Die Gibbs-Kanäle sind für die Drainage im Schaum und damit für die Anreicherung bei der Zerschäumung von Bedeutung [Gabel, 2008; Grieves, 1982; Prins, 1988]. Sind keine oberflächenaktiven Substanzen vorhanden, kann lediglich der Kugelschaum entstehen. Für die Ausbildung des Waben- und Polyederschaums müssen oberflächenaktive Substanzen die entstehenden Phasengrenzflächen stabilisieren [Gabel, 2008; Tadros, 2005].

2.8.3 Verfahren der Zerschäumungsanalyse

Durch das Einströmen von Gas in die Zerschäumungsapparatur durch eine Glasfritte steigen Blasen in der Flüssigkeit nach oben. An der Phasengrenzfläche dieser Gasblasen lagern sich oberflächenaktive Substanzen an, die bei Austritt aus der Flüssigkeit den Schaum erzeugen. Dieser Vorgang der Schaumbildung wurde bereits von Ostwald beschrieben [Gabel, 2008; Ostwald und Siehr, 1937]. Für die Anreicherung der zu trennenden Substanzen im Schaum sind überwiegend die Grenzflächenadsorption, der Drainageeffekt (Rückfluss der Flüssigkeit), die Kollabierung (Schaumzerfall) und die Koaleszenz der Blasen (Zusammenschluss von kleinen Blasen zu größeren) in der Schaumsäule verantwortlich.

Durch den allmählichen Zerfall des Schaums (Kollabieren) im oberen Bereich der Schaumsäule entsteht ein Rückfluss des wässrigen Lösungsmittels, das mit oberflächenaktiven Stoffen angereichert ist. Durch diesen Gegenstrom der angereicherten Flüssigkeit findet eine erneute Wechselwirkung mit der Phasengrenzfläche statt, so dass sich die Aufkonzentrierung verstärkt [Gabel, 2008].

2.9 Prinzip der Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)

Kleine Partikel mit Größen von 1 bis 100 nm, so genannte Nanopartikel, finden heute in den unterschiedlichsten Technologien eine mannigfaltige Verwendung. Beispielsweise werden sie in der Medizin eingesetzt, um Proteine zu bestimmten Zellen des Immunsystems zu transportieren [Akagi et al., 2007]. Eine Methode Nanopartikel nach ihrer Größe zu analysieren ist die Photonenkorrelationspektroskopie [Kaszuba et al., 2008]. Die Grundlage dieser Methode beruht auf der Tatsache, dass Licht an Teilchen gestreut wird, die in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Die Zusammenhänge zwischen Teilchengröße und Streulichtintensität sind sehr komplex und von sehr vielen Faktoren abhängig. Das Streulicht wird neben der Teilchengröße weiterhin beeinflusst von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, vom Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Licht, von der Form der Teilchen und von den physikalischen Eigenschaften des dispergierten Stoffes. Der Zusammenhang zwischen Streulichtintensität und Teilchengröße wird durch drei Bereiche (Rayleigh-Bereich, Mie-Region und Geometrische Optik) charakterisiert [Müller und Schuhmann, 1996; Bauckhage, 1993]. Diese Bereiche können durch den sogenannten Mie-Parameter voneinander abgegrenzt werden, der wie folgt definiert ist:

$$\alpha = \frac{\pi \cdot d}{\lambda}$$

mit d als Teilchendurchmesser und λ als Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Das Streulichtverhalten kleiner, sphärischer Partikel wurde 1871 von Rayleigh beschrieben, der damit als erster die Theorie der Lichtstreuung aufstellte. Beispielsweise beträgt der Teilchendurchmesser für den Mie-Parameter $\alpha = 0,15$ ca. $\lambda/20$. In diesem Größenbereich (Rayleigh-Bereich) ist die Streulichtintensität I proportional der sechsten Potenz des Teilchendurchmessers d ($I \sim d^6$) bzw. der zweiten Potenz des Teilchenvolumens V ($I \sim V^2$) und indirekt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge λ ($I \sim \lambda^{-4}$) [Müller und Schuhmann, 1996]. Aufgrund der geringen Größe der sphärischen Partikel im Vergleich zur

Wellenlänge ist der Phasenunterschied von zwei Lichtstrahlen, die an unterschiedlichen Positionen des Teilchenkörpers gestreut werden, zu vernachlässigen. Die Amplituden der an einem Teilchen unter gleichen Winkel gestreuten Lichtstrahlen addieren sich daher annähernd, so dass es zu keiner destruktiven Interferenz kommen kann.

Bei größeren Partikeln hingegen kommt es durch Interferenzerscheinungen zu Abschwächungen des Streulichts bis hin zur destruktiven Interferenz zweier gestreuter Lichtstrahlen mit einem Phasenunterschied von $\lambda/2$. Dadurch sind die Intensitäten in Vorwärtsrichtung sehr viel höher als in Rückwärtsrichtung (Mie-Effekt). Für sehr kleine Partikel im Gültigkeitsbereich der Rayleighstreuung sind die Streulichtintensitäten in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung annähernd gleich groß, die Streuung ist isotrop. Die teilchengrößenbedingten Unterschiede des Streulichtes unter verschiedenen Winkeln werden messtechnisch genutzt bei der Mehrwinkelanalyse der PCS. Mie entwickelte 1908 für größere sphärische Partikel eine allgemeingültige Streulichttheorie [Müller und Schuhmann, 1996; Shaw, 1966]. Im Mie-Bereich (z. B. $\alpha = 0,5$ bzw. $d \approx \lambda/6$) ist die Streulichtintensität proportional zur zweiten Potenz des Teilchendurchmessers ($I \sim d^2$). In diesem Gültigkeitsbereich gilt die geometrische Optik. Zwischen Rayleigh- und Mie-Bereich liegt ein nicht monotoner Übergangsbereich, der messtechnisch schwerer zugänglich ist.

Die Lichtstreuung durch eine kolloide Lösung wurde erstmals im Jahre 1871 von Rayleigh in der Literatur beschrieben, nachdem bereits von Faraday und Tyndall zusammen der Lichtstreuungseffekt im Labor um das Jahr 1868 beobachtet und damit entdeckt wurde. Beide bestrahlten ein Goldsol mit einem weißen (polychromatischen) Lichtstrahl und beobachteten ein bläuliches Streulicht senkrecht zum einfallenden Strahl [Dörfler, 2002].

Elektromagnetische Strahlung kann auf verschiedene Weisen mit Materie in Wechselwirkung treten. Dies sind die Absorption und die Streuung. Im Fall der Absorption nehmen die Moleküle einen Teil der Energie der einfallenden Strahlung auf. Sie kann zu einer Erhöhung der thermischen Bewegung der Moleküle in der Lösung führen oder zu einem späteren Zeitpunkt in Form von Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-Strahlung wieder abgegeben werden. Einfallende Strahlungswellen werden gestreut, wenn sie durch die Wechselwirkung mit einem Molekül von ihrer ursprünglichen Richtung in eine andere umgelenkt wird [Meschede, 2005.]. Die Streuung wird allgemein beschrieben durch die Energieentnahme der einfallenden Lichtwelle und die nachfolgende Wiederausstrahlung eines Teils der Energie. Sie ist der grundlegende Mechanismus für Reflexion, Brechung und Beugung. Tritt Licht auf ein Teilchen, so polarisiert das Licht die Moleküle bzw. Partikel in der Probe, indem die Elek-

tronen zum Schwingen angeregt werden. Es wird ein Dipol induziert. Der Dipol schwingt dabei mit der Frequenz des Lichts und emittiert wiederum elektromagnetische Energie. Diese Sekundäremission ist als gestreutes Licht zu beobachten. Die Ursachen für die Lichtstreuung sind daher Unterschiede der Brechungsindizes des Dispersionsmediums (z. B. Wasser) und der darin enthaltenen Kolloiden. Eine Streuung ist elastisch oder kohärent, wenn der größte Teil des Streulichts, das von einem monochromatischen Licht (Laser) ausgeht, sowohl in der Phase als auch in der Frequenz mit der Ausgangsstrahlung übereinstimmt. Die streuenden Partikel unterliegen jedoch der Brownschen Molekularbewegung [Kappler, 1939] und diffundieren ständig in der Lösung. Je kleiner ein Partikel ist, desto schneller bewegt es sich bei gleicher Temperatur in der Flüssigkeit. Aus der Brownschen Bewegung der Teilchen resultieren zeitabhängige verschiedene Interferenzmuster, die zu fluktuierenden Intensitäten führen. Diese Intensitätsfluktuationen enthalten Informationen über die dynamischen Prozesse in der Lösung (dynamische Lichtstreuung). Die Streuintensitäten werden zeitabhängig als $I(t)$ innerhalb sehr kleiner Zeitintervalle Δt (Taktzeiten) ermittelt. In Abbildung 12 wird ein Beispiel illustriert, wie die Intensität für ein bestimmtes Messzeitintervall Δt fluktuieren kann.

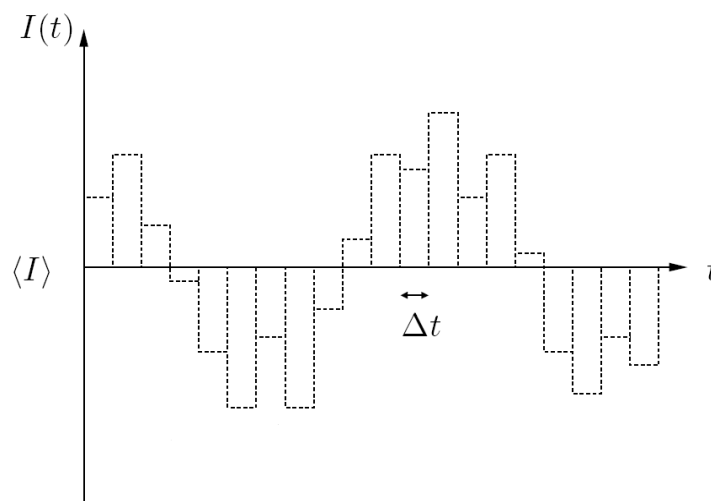


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Intensitätsfluktuationen

Die zeitabhängigen Streuintensitäten innerhalb sehr kleiner Zeitintervalle Δt werden von einem Korrelator zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion verwendet. Wird angenommen, dass die Zeitachse, wie in Abbildung 12 gezeigt, in N diskrete Messzeitintervalle Δt nach folgenden Beziehungen

$\tau = n \cdot \Delta t$ mit $0 \leq n \leq N$, $n \in \mathbb{N}$ und $N \cdot \Delta t = t_M$

aufgeteilt ist, dann kann die Korrelation wie folgt gebildet werden:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \cong \frac{1}{t_M} \sum_{t=0}^{t_M} I(t) \cdot I(t + \tau) \Delta t$$

Dies bedeutet, dass alle Produkte mit einer bestimmten Verzögerungszeit τ über eine festgelegte Zeit gebildet und aufsummiert werden. Die Summe wird durch Division mit der Messzeit $t_M = N \cdot \Delta t$ gemittelt. Für hinreichend kleine Δt kann die Autokorrelation in Integralschreibweise dargestellt werden

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{t_M \rightarrow \infty} \frac{1}{t_M} \int_{t=0}^{t_M} I(t) \cdot I(t + \tau) dt$$

Je kleiner τ im Vergleich zu den für die Fluktuationen charakteristischen Zeiten ist, desto ähnlicher sind sich die Teilchen in ihrer Position, Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung, und desto geringer ist der Unterschied zwischen den Messgrößen $I(t)$ und $I(t + \tau)$. $I(t)$ und $I(t + \tau)$ sind daher hoch korreliert. Mit steigender Messzeit τ verliert sich die Ähnlichkeit, die Korrelation zwischen beiden Intensitätswerten nimmt immer mehr ab; danach gibt es nur noch Zufallskorrelationen. Ein typischer Verlauf wird in Abbildung 13 gezeigt.

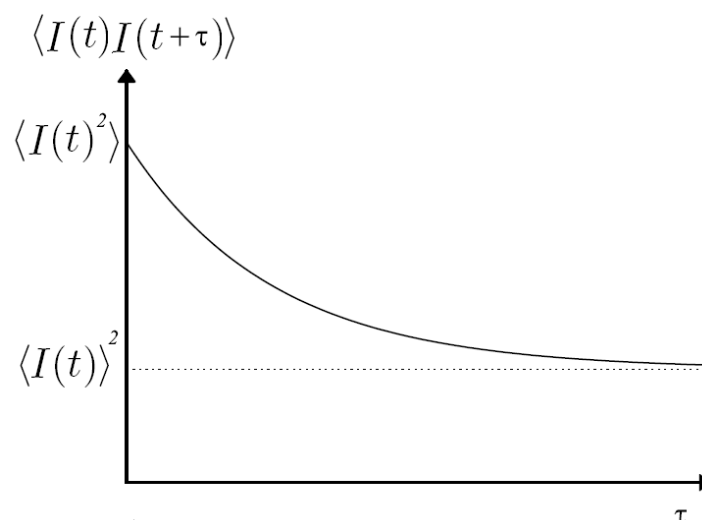


Abbildung 13: Beispielhafter Verlauf der Autokorrelationsfunktion $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$

Der Anfangswert der Korrelationsfunktion ($\tau = 0$) beträgt $\langle I(t)^2 \rangle$, die Funktion fällt monoton ab und nähert sich der Basislinie $\langle I(t) \rangle^2$, die die Zufallskorrelationen beschreibt.

Kleinere Partikel rufen aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit eine höhere Schwingungsfrequenz des Streulichts hervor. Entsprechend klingt die Korrelationsfunktion $g(\tau)$ des von kleinen Teilchen hervorgerufenen Streulichtsignals schneller ab als dasjenige von größeren Teilchen.

In Abbildung 14 sind die Unterschiede der Intensitätsfluktuation und der Korrelationsfunktion für kleine und größere Partikel anschaulich dargestellt.

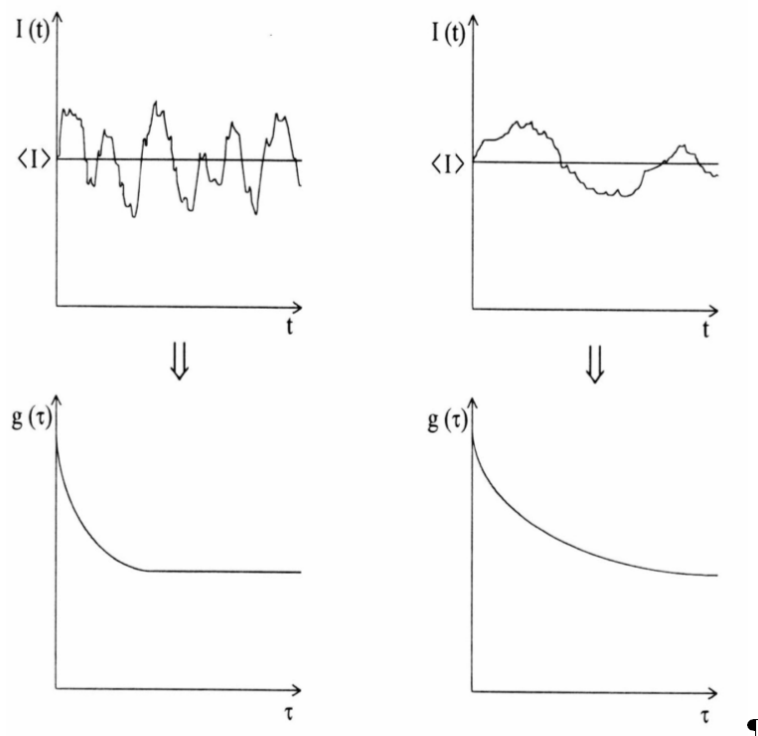


Abbildung 14: Vergleich der zeitabhängigen Schwankungen der Streulichtintensität $I(t)$ um den Mittelwert $\langle I \rangle$ und die daraus berechnete Korrelationsfunktion $g(\tau)$ für kleine Partikel (links) und größere Partikel (rechts) bei gleicher Verzögerungszeit τ [Müller und Schuhmann, 1996]

Die in Abbildung 13 dargestellte Korrelationsfunktion kann durch folgende Gleichung mathematisch beschrieben werden:

$$g(\tau) = B + Ae^{-2q^2 D \tau}.$$

Hierin ist q der Betrag des Streulichtvektors und ist definiert als

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

mit φ als dem Streuwinkel.

Die Verzögerungszeit τ und der Betrag des Streulichtvektors q sind von den Messbedingungen abhängig. Als einzige variable Größe verbleibt der Diffusionskoeffizient D , der die Geschwindigkeit der dispergierten Teilchen im Medium charakterisiert. Durch den Diffusionskoeffizient D kann über die Stokes-Einstein-Gleichung die Partikelgröße bestimmt werden

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}.$$

Darin ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, η die dynamische Viskosität des Dispersionsmittels und r der hydrodynamisch wirksame Radius, der dem Radius jener Kugeln entspricht, die die gleichen hydrodynamischen Eigenschaften wie z. B. vorliegende Moleküle oder Substanzen besitzen [Müller und Schuhmann, 1996; Brown, 1993; Kaszuba et al., 2008].

Weil die Masse der Partikel in der Gleichung keine Berücksichtigung findet, kann davon ausgegangen werden, dass sich Blasen und Feststoffpartikel gleich schnell bewegen und daher für die Messung äquivalent sind [Fischer, 2001].

2.10 Ladungstiteration

Die Ladungstiteration wird als erfolgreiche Messtechnik insbesondere in der Routineanalytik und Qualitätssicherung angewandt. Sie findet z. B. Anwendung in der Papierindustrie [Titze et al. 2007; Patton und Lee, 1993]. Weit verbreitet ist sie in der Lebensmittelanalytik, z. B. für die Schönung von Säften [Titze et al. 2007; Dietrich et al., 1991], in der Gushingkontrolle von Getränken [Bach et al., 2001; Christian et al. 2010] und dem Einfluss von Klärmitteln auf die Partikelladung im Bier. In Kombination mit der Partikelgrößenmessung kann auch die kolloidale Stabilität von Bieren durch die Analyse der Oberflächenladung und der Größenverteilung von Partikeln in filtrierten Bieren beschrieben werden [Titze et al., 2009a und 2009b; Titze et al. 2007].

2.10.1 Aufbau der Ionenschicht um dispergierte Partikel

Die Vielfalt an Getränken mit ihren verschiedenen Inhaltsstoffen können als disperse Systeme betrachtet werden, in denen Partikel dispergiert sind, die an ihrer Oberfläche dissoziierbare Gruppen besitzen. Durch Dissoziieren dieser Gruppen erhalten die Partikel eine spezifische Nettoladung an ihrer Oberfläche und werden von den entsprechenden Gegenionen in Form einer „Wolke“ (diffuse Schicht) umgeben. Je nach Art der dissoziierbaren Gruppen ist die Oberfläche vollständig negativ oder positiv geladen, oder hat gleichzeitig negative und positive Oberflächenladungen. Die Gesamtladung an der Oberfläche bestimmt die Nettooberflächenladung, die durch Änderung des pH-Wertes im Betrag und Vorzeichen variieren kann [Müller, 1996; Turkowsky, 1993; Visser, 1976]. Durch die umgebende diffuse Schicht wird die Nettooberflächenladung kompensiert. Dadurch erscheint das Teilchen mitsamt der diffusen Schicht nach außen hin neutral. Die meisten in der Natur vorkommenden dispersen Partikel haben eine negativ geladene Oberfläche [Müller, 1996]. Deshalb wird im Folgenden (Abbildung 15) die Oberfläche eines negativ geladenen Teilchens betrachtet.

Der Aufbau der Ionenwolke ist in elektrolythaltigen Lösungen sehr komplex. Die chemisch-physikalischen Zusammenhänge werden durch die allgemein gültige Modellvorstellung nach Stern (1924) beschrieben. Diese vereint die Darstellung der Doppelschicht von Helmholtz (1879) mit der diffusen Schicht von Gouy (1910 und 1917) und Chapman (1913). Das Schich-

tenmodell wird in Abbildung 15 an einem stark vergrößerten Ausschnitt der Partikeloberfläche dargestellt, die in diesem Beispiel negativ geladen ist.

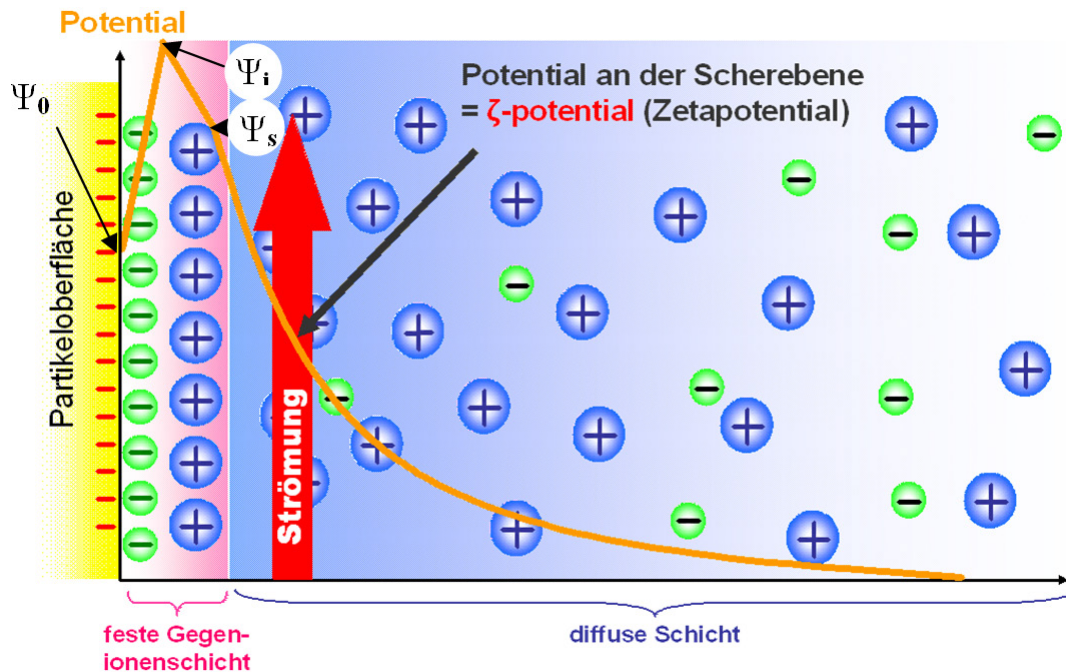


Abbildung 15: Aufbau der Schichten an der Oberfläche eines negativ geladenen Teilchens, das in einer elektrolythaltigen Lösung dispergiert ist [Titze et al., 2009a]

Der Schichtenaufbau besteht grundsätzlich aus zwei unterschiedlichen Monoschichten, der elektrischen Doppelschicht direkt an der Partikeloberfläche und der angrenzenden zweiten Schicht, in der sich die frei beweglichen Ionen als diffuse Schicht anlagern. Die zunächst aus elektrostatischer Sicht unverständliche Adsorption negativer Ionen auf der negativen Oberfläche (innere Helmholtz-Schicht) erklärt sich durch die van Waals Kräfte bei geringen Abständen von wenigen Å. Aufgrund ihrer Natur dominieren in geringen Abständen die van der Waals Kräfte über den elektrostatischen Kräften. Die relativ starken van der Waals Kräfte verursachen, dass die Hydrathüllen der Ionen während des Adsorptionsvorganges abgestreift werden. Auf die erste Monoschicht aus negativen Ionen sammelt sich eine weitere fixe Monoschicht aus positiven Ionen (äußere Helmholtz-Schicht) an. Diese Ionen sind über elektrostatische Anziehung und der weniger ausgeprägten van der Waals Kräfte angebunden und bleiben hydratisiert. Dadurch sind die positiv geladenen Ionen (in der äußeren Helmholtzschicht) größer als die negativen Ionen (in der inneren Helmholtzschicht). Aufgrund der

geringeren Anzahl an positiven Ionen pro Flächeneinheit kann die Ladung in der inneren Helmholtzschicht nicht neutralisiert werden. Das Partikel trägt daher eine negative Gesamtladung, die erst durch die frei beweglichen Gegenionen, die um das Partikel diffus im Fluid verteilt sind, kompensiert wird. In Abbildung 15 wird ein Beispiel für den Potentialverlauf eines negativ geladenen Teilchens mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche in flüssiger ionenhaltiger Umgebung dargestellt. Das Potential ist ohne Berücksichtigung des Vorzeichens in Beträgen angegeben. Direkt an der Partikeloberfläche mit negativer Oberflächenladung liegt das Nernst-Potential Ψ_0 vor. Durch die Adsorption negativer Ionen erhöht sich das Potential linear in der inneren Helmholtz-Schicht und erreicht sein Maximum Ψ_i . Der Potentialanstieg ist begrenzt, da sich nicht unendlich viele negative Ladungen aneinander reihen können. Durch die Bindung der positiven Gegenionen fällt das Potential linear auf das Potential Ψ_s (Stern-Potential) in der äußeren Helmholtz-Schicht ab. Die linearen Potentialverläufe ergeben sich aus der regelmäßigen Anordnung der Ionen in den aufeinander liegenden Monoschichten. Aus dem gezeigten Verlauf wird deutlich, dass die Zunahme des Potentials in der inneren Helmholtzschicht ($\Psi_0 \rightarrow \Psi_i$) nur teilweise kompensiert wird, da die positiven Gegenionen durch ihre Hydrathülle einen größeren Platzbedarf haben als die fixierten dehydratisierten negativen Ionen an der Partikeloberfläche. Nach der äußeren Helmholtzschicht fällt das Potential aufgrund der unregelmäßig verteilten Ionen in der diffusen Schicht exponentiell gegen null ab [Müller, 1996; Titze et al., 2009a; Lyklema, 1999 und 2000]. Die Abnahme des Potentials auf null ist in Abbildung 15 vereinfacht dargestellt.

2.10.2 DLVO-Theorie

Ein Getränk kann trüb werden, wenn Partikel aufeinander treffen, aneinander haften und sich dadurch vergrößern und aufgrund der stärkeren Lichtstreuung, die vom Partikeldurchmesser abhängt, sichtbar werden. Eine Dispersion ist daher physikalisch stabil, wenn keine Änderung der Partikelgrößenverteilung eintritt. Es findet folglich keine Aggregation bzw. Agglomeration (in Suspensionen) oder Koaleszenz (in Emulsionen) statt. Um den Vorgang des Agglomerierens nachvollziehen zu können, müssen die Wechselwirkungen zweier gleich geladener Partikel betrachtet werden.

Diese Wechselwirkungen wurden bereits 1948 von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek mit der sogenannten DLVO-Theorie beschrieben [Verwey und Overbeek, 1948; Titze et al., 2009a]. Abbildung 16 veranschaulicht die wirkenden Kräfte in Abhängigkeit der Partikel

zueinander. Nähern sich zwei Teilchen mit gleichsinnig geladenen Doppelschichten an, so findet eine zunehmende elektrostatische Abstoßung bei Überlappung der diffusen Schichten beider Partikel statt. Die elektrostatische Abstoßung E_R beruht dabei auf das in Abbildung 15 dargestellte Potential. Als Gegenkraft zur elektrostatischen Abstoßung wirkt die van der Waals Anziehung E_A . Auch diese Kraft steigt bei Verringerung des Abstandes nahe der Partikeloberfläche an. Nach Definition wird die elektrostatische Abstoßung (E_R) auf dem positiven Ordinatenabschnitt, die van der Waals Anziehung (E_A) auf dem negativen aufgetragen [Weigl, 2004; Koglin, 1974].

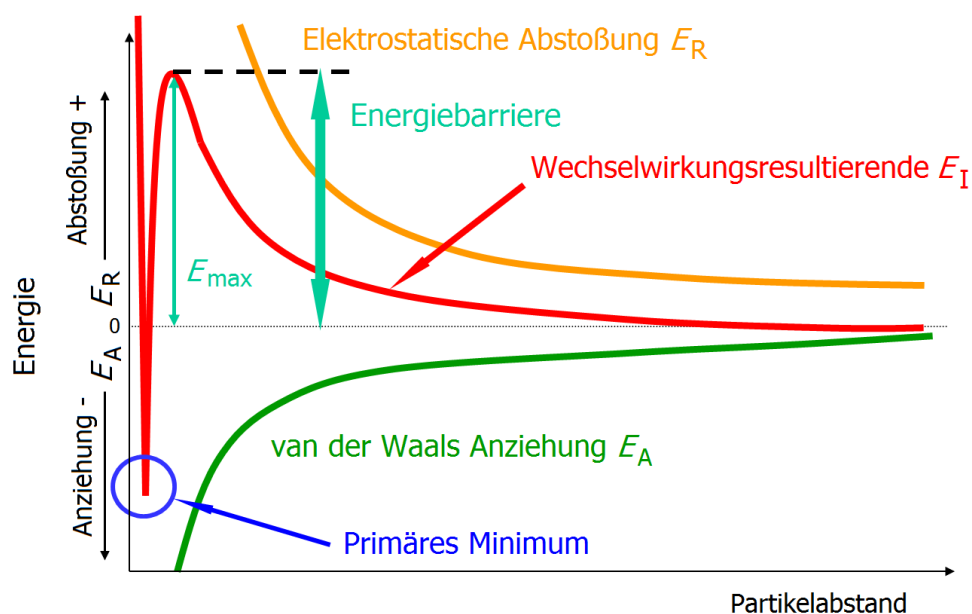


Abbildung 16: Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln (DLVO-Theorie). Die resultierende Interaktionskurve (E_I) ist die Summe der van der Waals Anziehung (E_A) und der elektrostatischen Abstoßung (E_R) [Titze et al., 2009a]

Zur Beschreibung der effektiv auf ein Partikel wirkenden Kräfte ist es nötig, die attraktiven und repulsiven Kräfte zu überlagern. Aus dem Zusammenspiel zwischen Anziehung (E_A) und Abstoßung (E_R) ergibt sich daher die resultierende Kraft E_I ($E_I = E_A + E_R$). Nähern sich beide Teilchen an, so steigt diese zunächst auf ein Maximum an. Dieser lokale Höchstwert stellt eine Energiebarriere dar, die ein Aneinanderhaften verhindern kann. Ist die kinetische Energie der Teilchen aufgrund ihrer Diffusionsbewegung ausreichend diese Energiebarriere zu

überwinden, können sich die Partikel weiter annähern und der Abstand verringert sich weiter. Erst dann fällt die Funktion steil auf ein lokales Minimum. Bei dieser Distanz haften die Partikel aneinander und agglomerieren.

Die physikalische Stabilität von Dispersionen ergibt sich aus der Überlappung unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen dispergierten Teilchen. Die elektrostatische Abstoßung hat dabei eine stabilisierende Wirkung, während die van der Waals Anziehung destabilisiert. Eine intensivere Brownsche Molekularbewegung (kinetische Energie) und höhere Anzahl bzw. Konzentration der Teilchen erhöhen die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Partikel aufeinander treffen und aneinander haften bleiben [Titze et al., 2009a].

2.10.3 Partikelladungsdetektor

2.10.3.1 Aufbau und Messvorgang

Durch die Diffusionsbewegung der Teilchen, die von der diffusen Schicht aus frei beweglichen Ionen umgeben sind, kann es teilweise durch Reibungskräfte zu einem Abstreifen der Gegenionen an der Scherebene kommen. Dadurch ist das geladene Teilchen nach außen hin nicht mehr neutral, es liegt eine auf die Umgebung wirksame Potentialdifferenz vor [Lyklema, 1999; Müller, 1996]. Die Diffusionsbewegung schert nur wenige Ionen ab. Durch externe Einflüsse wie z. B. durch mechanische oder elektrische Einwirkungen wird die Abscherung begünstigt. Bei hoher Scherung rückt die Scherebene an die Partikeloberfläche. Das an der Scherebene vorhandene Potential wird als Zetapotential (ζ -Potential) bezeichnet und nähert sich dem Stern-Potential (Ψ_s) an. Zur Bestimmung des Zetapotentials kann mit einem Partikelladungsdetektor gearbeitet werden, der auch die Bezeichnung Charge Analyzing System (CAS) trägt. Der Partikelladungsdetektor besteht aus einer einseitig geschlossenen Messzelle aus PTFE und einem eingesetzten Verdrängerkolben. Der Kolben bewegt sich mit einer konstanten Frequenz periodisch auf und ab (Abbildung 17). Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen Kolben und Messgefäßwand und bedeckt zwei Goldelektroden, an denen das CAS-Potential abgegriffen werden kann.

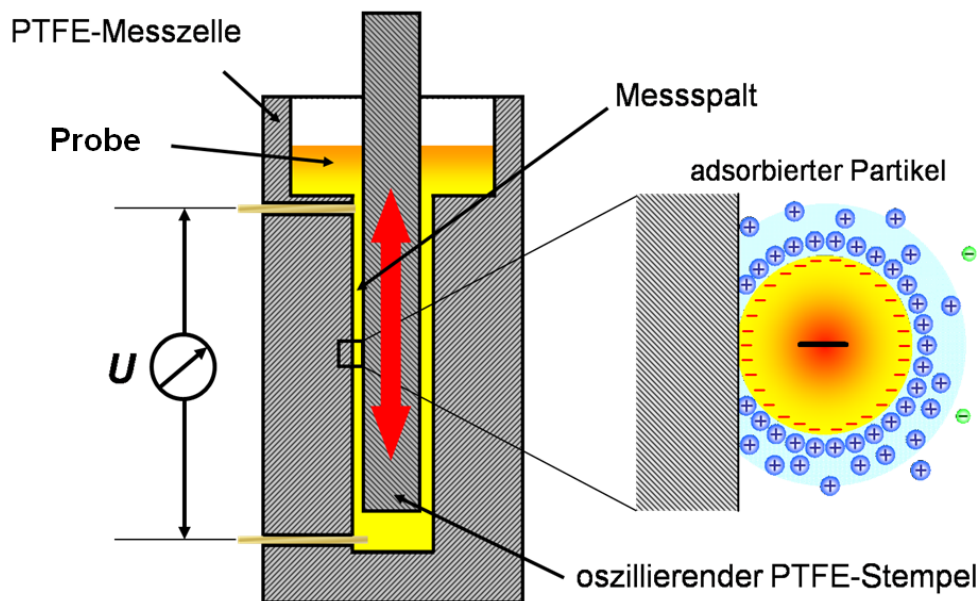


Abbildung 17: Skizzierter Schnitt durch die Messzelle des Charge Analyzing Systems (CAS)
[Titze et al., 2009a]

Durch die Kolbenbewegung wird eine oszillierende Flüssigkeitsströmung in der Messprobe induziert, wodurch sich elektrokinetische Effekte ausbilden. Die in Abbildung 15 beschriebene diffuse Schicht um das Partikel wird durch die Auf- und Abbewegung des Kolbens mechanisch abgestreift. Das gemessene Potential wird CAS-Signal genannt und ist in der Praxis dem Strömungspotential gleichbedeutend [Titze et al., 2009a; Lyklema, 1999 und 2000; Müller, 1996]. Müller (1996) zeigte den linearen Zusammenhang zwischen dem Strömungs- und dem Zetapotential auf. Der lineare Zusammenhang wurde von Ilberg (1996) durch Messungen bestätigt.

2.10.3.2 Elektrokinetische Effekte durch induzierte Flüssigkeitsströmung

Die im Partikelladungsdetektor erzeugten elektrokinetischen Effekte werden im Folgenden an einem Partikel veranschaulicht. Das in diesem Beispiel negativ geladene Partikel ist an der Teflonwand adsorbiert (Abbildung 18). Die durch die Kolbenbewegung verursachte Flüssigkeitsströmung führt zu einer Teilabscherung der diffusen Schicht der adsorptiv immobilisierten Moleküle. Die Ionen werden mit der Flüssigkeit mitgerissen (Abbildung 18).

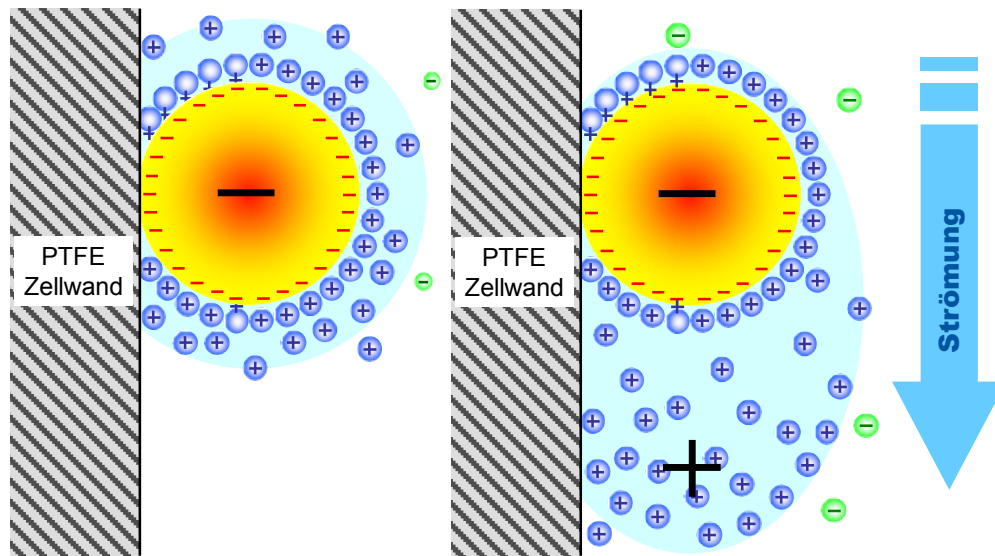


Abbildung 18: Ladungsverteilung eines negativ geladenen Partikels, das an der PTFE-Wand adsorptiv gebunden ist ohne (links) und nach Anströmung (rechts) [Titze et al., 2009a]

Die nicht fixierten Moleküle sind hinsichtlich ihrer Bewegungsfreiheit in der strömenden flüssigen Phase eingeschränkt. Durch die entstandene Ladungverschiebung nahe der Gefäßwand wird eine Spannung U messbar (Abbildung 19). Die gemessene Spannung stellt das Strömungspotential dar, das sich linear zum Zetapotential verhält [Ilberg, 1996; Müller, 1996].

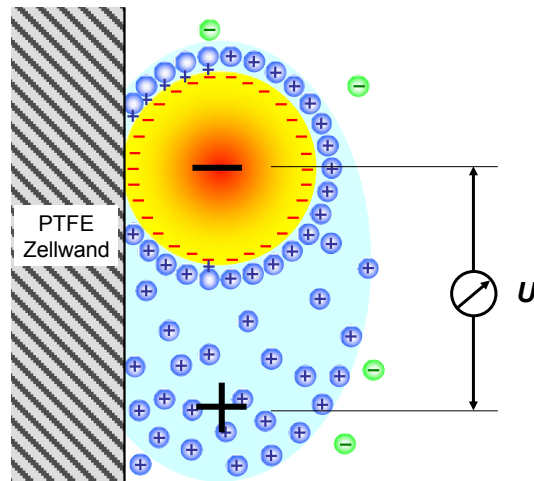


Abbildung 19: Messbares Potential (Strömungspotential) durch die Ladungsverschiebung zwischen dem negativ geladenen Partikel und den Kationen in der diffusen Schicht [Titze et al., 2009a]

Durch Titration mit einer Polyelektrolytlösung kann die Oberflächenladung des Partikels verändert werden. Polyelektrolytlösungen bestehen aus Makromolekülen, die durch Adsorption einen Teil der Partikeloberfläche neutralisieren (Abbildung 20). Durch eine teilweise Neutralisierung der Partikeloberfläche werden weniger Gegenionen aus der Umgebung angezogen, die Ladungswolke verringert sich.

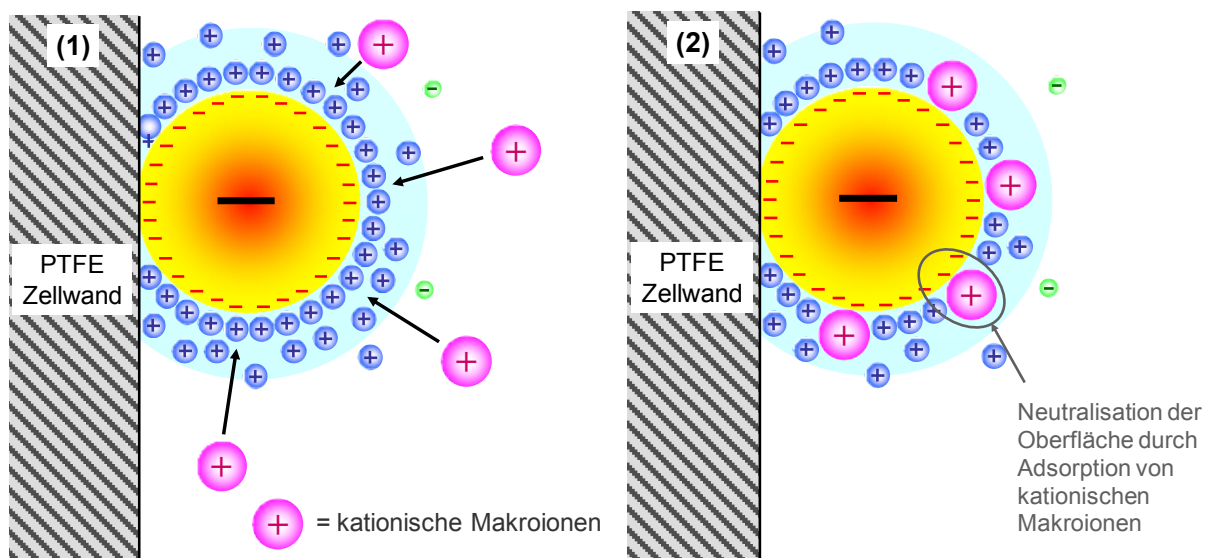


Abbildung 20: Makroionen werden durch Titration der Polyelektrolytlösung zugegeben (1) und adsorbiert (2), wodurch die Partikeloberfläche (teilweise) neutralisiert wird [Titze et al., 2009a]

Auch nach der Adsorption von einigen Makroionen (Abbildung 21(1)) wird durch die Strömung ein Dipol induziert. Diese Ladungsverschiebung ist jedoch nicht mehr so stark wie ohne Makroionen (Abbildung 21(2)) ausgeprägt, so dass sich die zu messende Spannung U reduziert hat. Die Spannung wird null, wenn die gesamte Partikeloberfläche durch Makroionen neutralisiert wurde.

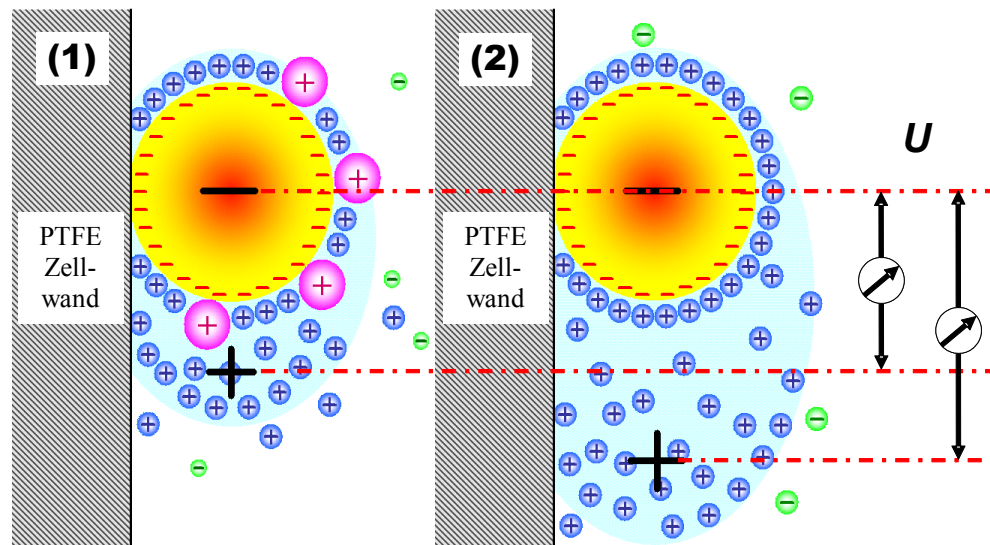


Abbildung 21: Verringerung des messbaren Potentials durch Adsorption der Makroionen an der Partikeloberfläche (1) im Vergleich zu einem Partikel ohne adsorbierte Makroionen (2) [Titze et al., 2009a]

Das verbrauchte Volumen der Titrationslösung ist ein Maß für die Menge der Gesamtoberflächenladung verschieden großer Partikel.

Eine typische Titrationskurve ist in Abbildung 22 dargestellt. Das anfangs gemessene Strömungspotential von etwa -250 bis etwa -300 mV reduziert sich durch Titration mit 3 ml Polyelektrolytlösung auf null [Titze et al., 2009a].

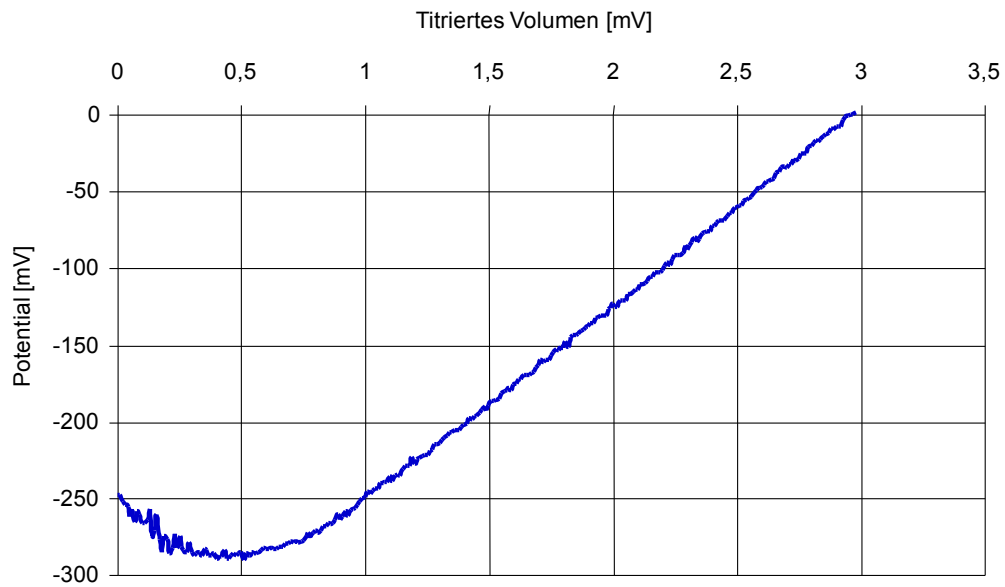


Abbildung 22: Typischer Verlauf einer Ladungstitrationskurve [Titze et al., 2009a]

3. Material und Methoden

3.1 Malze und Hopfenprodukte

Für die Versuche wurden drei Gerstenmalze (Malz A, B und C) und zwei Weizenmalze (WM 1 und 2) von deutschen Mälzereien verwendet. Aus Malz A wurden nach dem WT die Würzen A, A1, A2 und A3 hergestellt, aus Malz B nach dem MCT Würze B und aus Malz C nach dem WT Würze C. Würzen A, B und C wurden als gushing-positive Würzen eingesetzt.

Würze A wurde nach dem Standardmaisverfahren des WT nach MEBAK hergestellt (Abbildung 23). Die Feststoffe der Maische wurden durch Filtration mit einem Faltenfilter von der Würze abgetrennt. Für Würze A1 wurde nur bis 80 °C gemaischt und die Maische filtriert. Würzen A2 und A3 wurden im selben Verfahren wie Würze A1 gewonnen, jedoch wurde Würze A1 zusätzlich 1 h gekocht (Würze A2) oder filtriert durch eine Membran mit einer Porenweite von $d = 200$ nm (Würze A3).

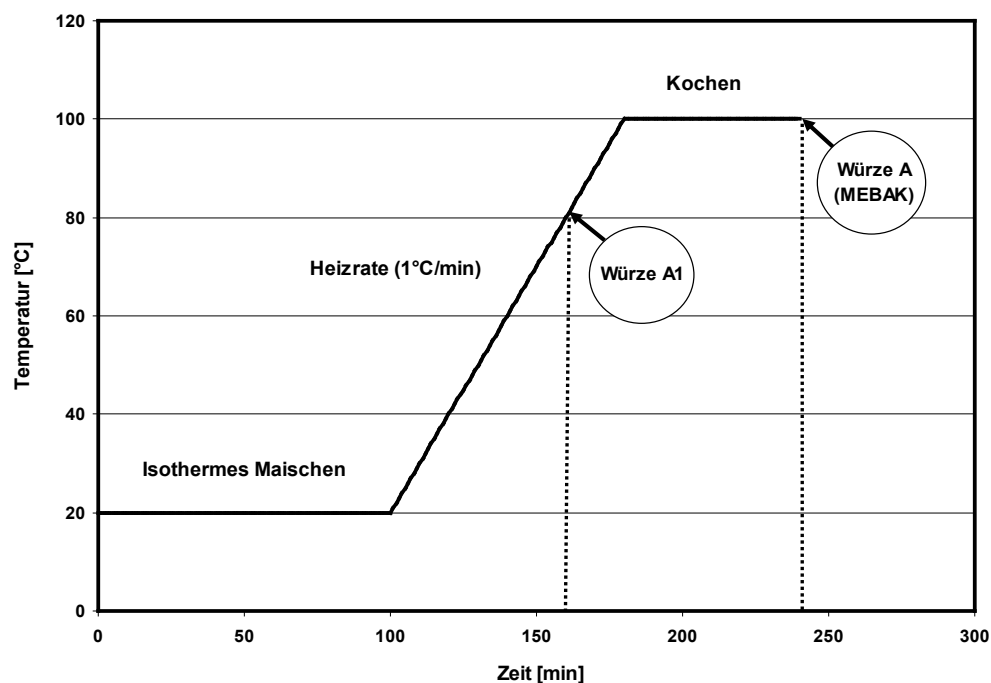


Abbildung 23: Maischdiagramm des WT als Temperatur-Zeit-Diagramm. Würze A wurde aus Malz A nach dem Standardmaisverfahren (MEBAK) hergestellt. Für Würze A1 (Malz A) wurde bei 80 °C abgemaischt

Zum Vergleich der Testergebnisse wurde innerhalb einer Versuchsreihe eine Referenzprobe mitgeführt.

Mit Hilfe eines isomerisierten Hopfenextraktes, der ausschließlich reine Iso- α -Säuren enthält, wurde eine Modellflüssigkeit hergestellt, die Gushing zeigte. Mit Hilfe dieser Modellflüssigkeit wurden Einflussfaktoren auf Gushing untersucht und verifiziert.

Ein weiteres Hopfenprodukt (CO₂-Hopfenextrakt von Joh. Barth & Sohn GmbH & Co. KG) wurde erfolgreich zur Gushingunterdrückung eingesetzt.

3.2 Tenside und Chemikalien

Verschiedene Tenside (als oberflächenaktive Substanzen) wurden in reiner Form auf ihr Gushingverhalten untersucht. Aus der Klasse der kationischen aliphatischen Tenside wurden Dodecyltrimethylammoniumchlorid (DTAC), Tetradecyltrimethylammoniumchlorid (TTAC), Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) und Octadecyltrimethylammoniumbromid (ODTABr) geprüft. Cetylpyridiniumchlorid (CPC) wurde eingesetzt stellvertretend für ein aromatisch kationisches aliphatisches Tensid, Natriumdodecylsulfat (SDS) für ein anionisch aliphatisches Tensid und Tween 20 für ein nicht ionisches Tensid. Nahezu alle Tenside wurden in Pulverform von der Firma Sigma Aldrich bezogen, Tween 20 in flüssiger Form von der Firma Merck.

Ethanol (99 %) von CLN GmbH wurde überwiegend als Lösungsmittel wasserunlöslicher Hopfenprodukte verwendet.

Natriumazid aus der eigen präparierten Stammlösung mit $c = 100$ g/l wurde als antimikrobiell wirksames Reagenz in Würzen und Versuchslösungen eingesetzt.

3.3 Partikelgrößenanalysator

Der NANOTRAC Partikelgrößenanalysator der Firma MICROTRAC (Partikel Metrix GmbH, Meerbusch, Deutschland) ist ein Messgerät, das es erlaubt, Partikel im Bereich von $d = 0,8$ nm bis $d = 6500$ nm zu messen. Als monochromatische Lichtquelle dient ein Diodenlaser mit einer nominalen Leistung von $P = 3$ mW und einer Wellenlänge von $\lambda = 780$ nm. Das Messprinzip basiert auf der dynamischen Lichtstreuung. Das Streulicht sehr kleiner Partikel kann durch das erheblich intensivere Streulicht der größeren Partikel bei der

Detektion gestört werden. Deswegen verfügt das verwendete Partikelgrößenmessgerät über die Heterodyntechnik, bei der die Streustrahlung mit der Primärstrahlung zur Analyse überlagert wird. Dadurch ergibt sich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, was die Detektion von Kleinstteilchen nur einiger Nanometer in Anwesenheit größerer Partikel verbessert. Die Auswertung erfolgt über die Fouriertransformation, wo fluktuierende Streulichtanteile in ein frequenzabhängiges „Power Spectrum“ überführt werden.

Alle im Medium vorhandenen Teilchen, die einen anderen Brechungsindex haben als Wasser, werden über das Streulicht miterfasst. Damit werden vorhandene Blasen auch als Partikel detektiert.

Die Intensitäten des Streulichtes werden graphisch als Summenverteilung in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt.

3.4 Statistische Grundlagen für Auswertung der Messergebnisse

Für die statistische Auswertung einer Messreihe mit einem Umfang von n wurde der arithmetische Mittelwert berechnet.

$$\bar{x} = \sum_i^n x_i .$$

Für die Mittelwerte wurden die zugehörigen Konfidenzintervalle berechnet, so dass beim Vergleich mehrerer Messreihen mögliche signifikante Unterschiede aufgezeigt werden. Für die Bestimmung der Konfidenzintervalle diente die Studentsche t -Verteilung [Gosset, 1908]. Der Konfidenzbereich berechnet sich einseitig nach der Formel

$$a = \frac{t_m \cdot s}{\sqrt{n}}$$

mit der empirischen Standardabweichung s

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Es wurde eine statistische Wahrscheinlichkeit von $P = 95 \%$ festgelegt, mit der der wahre Wert μ innerhalb des berechneten Vertrauensbereiches liegt. Bei n Messwerten ergeben sich $m = n - 1$ Freiheitsgrade. Aus der Tabelle der Studentschen t -Verteilung wird mit Hilfe dieses Parameters der zugehörige Wert t_m entnommen [Reinert et al., 1999].

Die gemittelten Messwerte werden mit ihren Konfidenzintervallen als $\bar{x} \pm a$ angegeben. Durch eine Erhöhung der Anzahl der Einzelmessungen reduziert sich das Konfidenzintervall, wodurch signifikante Unterschiede genauer herausgearbeitet werden können (Kapitel 4.2.6).

3.5 Partikelgrößenmessung

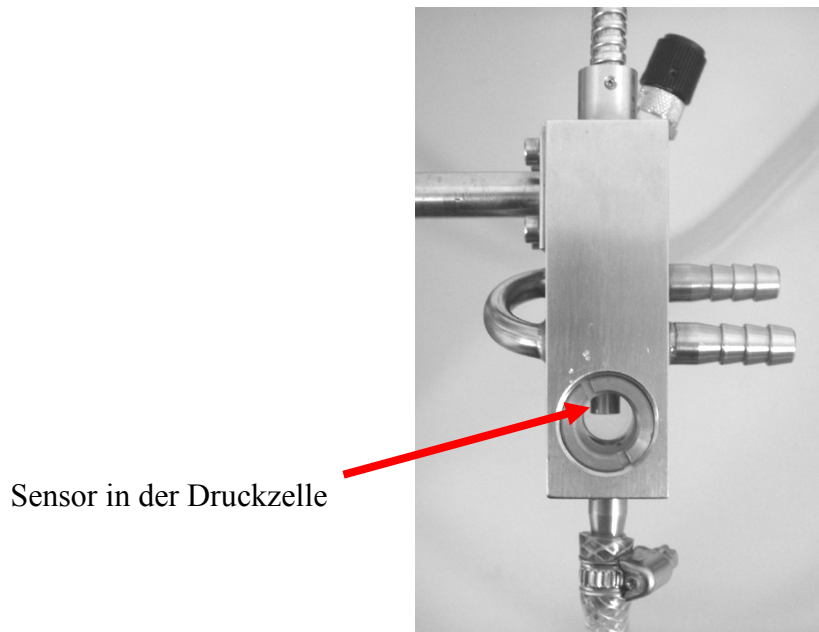
3.5.1 Partikelgrößenmessungen unter Atmosphärendruck

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Versuchslösungen unter Atmosphärendruck wurde die Detektorsonde vertikal in die Lösung eingetaucht und die Messung durchgeführt.

3.5.2 Partikelgrößenmessungen unter Druck

Mittels einer angefertigten Apparatur konnte die Partikelgrößenverteilung CO₂-haltiger Versuchslösungen unter Druckbedingungen gemessen werden. Dadurch wird diejenige Partikelgrößenverteilung erfasst, die in der verschlossenen Flasche bei Gleichgewichtsdruck vorliegt. Jeglicher Druckabfall würde zu einer CO₂-Entbindung mit einer möglichen Schaumbildung führen, wodurch sich die Partikelgrößenverteilung verändern könnte. Durch Messen unter Druck, der über dem Gleichgewichtsdruck lag ($p > p_{sys}$), wurde der Entwicklungsstand von Gushing in der Versuchslösung anhand der Partikelgrößenverteilung beurteilt und verfolgt.

Die Messung der Partikelgrößen fand in einer Druckzelle (Abbildung 24) statt, in die der Sensor des Partikelmessgerätes integriert ist. Während der Messung war die Zelle etwas geneigt, so dass sich keine Blasen an der Unterseite des Sensors ansammeln konnten.



Sensor in der Druckzelle

Abbildung 24: Nahaufnahme der Druckmesszelle, in die der Sensor zur Partikelgrößenmessung von oben eingeführt wurde. Die Druckmesszelle wird unter Druck ($p > p_{sys}$) von unten mit der Probeflüssigkeit gefüllt

Durch eine Anstechvorrichtung gelangt die Versuchslösung aus der Flasche zur Druckzelle unter einem angelegten CO_2 -Druck, der über dem Gleichgewichtsdruck liegt ($p > p_{sys}$). Für die Messung stand die Versuchslösung in der Druckzelle still, so dass Schwankungen der Streulichtintensitäten nur aus der Brownschen Molekularbewegung der Partikel resultierte und daher eine direkte Korrelation zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Partikelgröße bestand.

3.5.3 Statistische Auswertung der Partikelgrößenmessungen

Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Versuchslösungen wurden 20 Einzelmessungen ($n = 20$) mit einer Messzeit von 30 s direkt hintereinander durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung wird durch die arithmetischen Mittelwerte mit den zugehörigen Konfidenzintervallen für $P = 95\%$ dargestellt. Die Partikelgrößenverteilungen werden als Summenverteilungen der detektierten Streulichtintensitäten wiedergegeben.

Summenverteilung bedeutet, dass die gemessenen Streulichtintensitäten der zugehörigen Partikelgrößen aufsummiert werden.

3.6 Ladungstitation

3.6.1 Analysengerät und Titrationslösung für die Partikelladungstitation

Das Oberflächenpotential der Partikel in den untersuchten Proben wurde mit einem Analysengerät zur Partikelladungstitation, Modell Charge Analyzing System (CAS) von AFG Analytic GmbH, Leipzig (Germany), gemessen. Das ermittelte Potential wird in mV-Einheiten angegeben. Die Titration erfolgte mit 0,001 n Poly-DADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) als kationische Polyelektrolyt-Lösung. Durch Titration dieser Lösung wird die Nettooberflächenladung der Partikel bestimmt. Die verbrauchte Menge an 0,001 n Poly-DADMAC, die erforderlich ist das Potential auf null zu führen, gilt als äquivalentes Maß für die Gesamtoberflächenladung der vorhandenen Partikel.

3.6.2 Statistische Auswertung der Partikelladungstitation

Für jede untersuchte Probe wurden drei Titrationskurven bestimmt. Von diesen Werten wurden die arithmetischen Mittelwerte berechnet und die Mittelwertskurve gebildet. Jeder Mittelwertskurve wurde eine charakteristische Funktion (Anpassungskurve) angenähert [Titze et al., 2007]. Die Übereinstimmung der Anpassungskurve mit der Mittelwertskurve spiegelt sich im Determinationskoeffizienten R^2 wider. Für die berechneten Mittelwertskurven wurden Anpassungsfunktionen mit einem Determinationskoeffizient von über 99 % gewählt. Die Titrationskurven sind in den Abbildungen als Anpassungskurven mit den entsprechenden Konfidenzintervallen ($P = 95 \%$) dargestellt.

3.7 Gushingtests

3.7.1 Einführung

Derzeit stehen der Industrie zwei Gushingschnelltests zur Verfügung, die als Rohstoffanalysen in der MEBAK beschrieben werden [Anger, 2006]. Es handelt sich um den Modifizierten Carlsberg Test und den Gushingschnelltest, der auch unter den Bezeichnungen „Weihenstephaner Test“ oder „Donhauser Test“ (da er unter der Leitung von Herrn Prof. Donhauser entwickelt wurde) bekannt ist. Mit diesen Tests wird das Gushingpotenzial in Malzen untersucht. Beide Tests haben gemein, dass aus den zu untersuchenden Malzen Würzen (bzw. Malzextrakte) nach testspezifischen Maisch- und Kochverfahren gewonnen werden. Das Gushingpotenzial wird am Ausmaß der übergeschäumten Menge der CO₂-haltigen Würzen nach dem Flaschenschütteln ermittelt.

3.7.2 Durchführung des Weihenstephaner Tests (WT)

Die Wurzeln des Weihenstephaner Tests (WT) liegen in den Forschungsarbeiten von Weideneder (1992). Für die Versuche wurde der Weihenstephaner Test geringfügig modifiziert, so dass konstante Testbedingungen während des Karbonisierens und für das Flaschenschütteln kurz vor dem Öffnen gewährleistet sind. Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte des Tests dargestellt:

- Aufheizen und Kochen der Maische (860 g Feinschrot in 4,6 l dest. H₂O) nach Maischdiagramm in Abbildung 23 (Kapitel 3.1)
- Filtration der gekochten Maische über einen Faltenfilter
- Zentrifugation der gekühlten Würze zur Kühltrubabscheidung
- Konstantes Karbonisieren ($p_{ii} = 2,8$ bar, $T = 4$ °C, $t = 2$ d) über eine direkte CO₂-Verbindung zum Gasraum des AfG-Behälters (Abbildung 26 in Kapitel 4.1)
- Definierte 360°-Drehung der Flaschen (handelsübliche 0,5l-NRW-Flaschen) mit einer Rotationsapparatur von Dr. Thiedig & Co. (Frequenz: 0,66 Hz)
- Nach 5 min Stehzeit Flaschen öffnen

- Bestimmung der Überschäummenge durch Differenzgewicht der Flasche vor und nach dem Öffnen

3.7.3 Apparative Elemente für das Karbonisieren im WT

Im Folgenden wird die technische Realisierung für konstante Bedingungen während des Karbonisierens dargestellt. Die Karbonisieranlage besteht im Wesentlichen aus einer CO₂-Druckgasflasche, einem Druckminderer, einem Drucksensor, einem Temperaturaufnehmer und einer entsprechenden Anzeige. Abbildung 25 gibt eine schematische Darstellung der Anlagenelemente wieder.

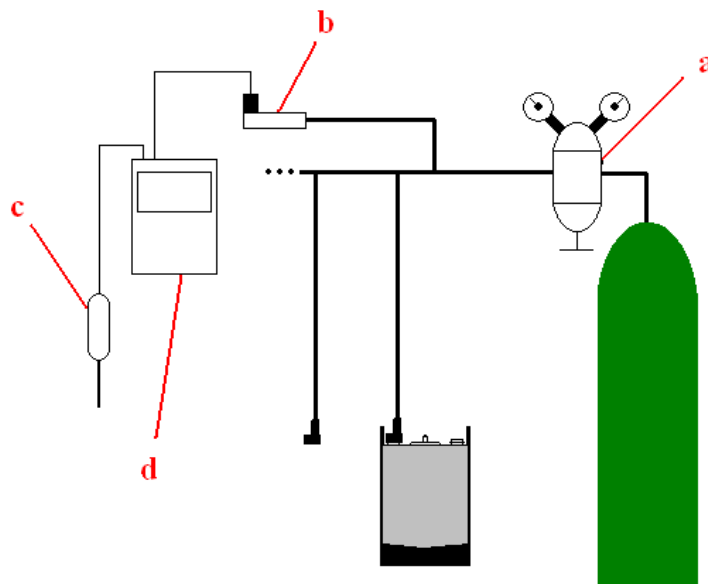


Abbildung 25: Vereinfachte Darstellung der Karbonisieranlage mit

- | | |
|----------------------|---------------------------------------|
| (a) Druckminderer | (b) Drucksensor |
| (c) Temperaturfühler | (d) Universalmeßgerät mit Datenlogger |

Installierte Wandverteiler fungieren als regelbare Verzweigungspunkte der Druckleitung. Sie verbinden die CO₂-Versorgung mit allen AfG-Behältern und mit dem Drucksensor. Alle Behälter werden daher über einen definierten Zeitraum mit demselben Druck beaufschlagt und dieser Druck messtechnisch erfasst.

3.7.3.1 CO₂-Druckgasflasche

Die Bereitstellung des Kohlendioxids zur Erzeugung der notwendigen Drücke erfolgte durch eine CO₂-Druckgasflasche. Es handelte sich dabei um technische Kohlensäure mit einer Reinheit von mindestens 99,7 %.

3.7.3.2 CO₂-Druckminderer

Die notwendigen Drücke bzw. CO₂-Partialdrücke wurden durch einen im Getränkeausschank üblichen CO₂-Druckminderer eingestellt.

3.7.3.3 Druckaufnehmer

Da die Druckanzeige des CO₂-Druckminderers nur durch ein unzureichend genaues Zeigermanometer erfolgt, wurde der Druck mit Hilfe des Drucksensors Typ FDA602L der Firma Ahlborn aufgenommen. Er wird industriell eingesetzt für flüssige und gasförmige Medien. Die Genauigkeit liegt bei +/- 0,05 bar.

3.7.3.4 Temperaturfühler

Zur Messung und Überwachung der Lufttemperatur in der Kühlzelle ($T = 4\text{ °C}$) diente ein Temperaturfühler der Firma Ahlborn. Er besteht aus dem Messelement Pt100.

3.7.3.5 Universalmessgerät mit Datenlogger

Das Multifunktionsgerät ALMEMO[®] 2390-5 bietet Anschluss für alle Fühler und Ausgabemodule. Es ermöglicht die kontinuierliche Aufnahme der Messwerte in einstellbaren Zeitintervallen. Während der Versuche wurden Lufttemperatur der Kühlzelle ($T = 4\text{ °C}$) und der CO₂-Überdruck ($p_{\ddot{u}} = 2,8\text{ bar}$) erfasst und überwacht.

3.8 Modifizierter Carlsberg Test (MCT)

Beim Modifizierten Carlsberg Test (MCT) nach MEBAK wird ein gekochter Grobschrot-extrakt zu CO₂-haltigen Tafelwasser (Bonaqa[®]) zugegeben. Die Flaschen werden drei Tage „sanft“ geschüttelt und geöffnet. Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte des MCT für die Anwendung in den Versuchen dargestellt.

- Suspendieren von 100 g Grobschrot mit 400 ml dest. Wasser (etwa 20 °C) in einem haushaltsgewöhnlichen Mixer (Dauer: 60 s)
- Nach Zentrifugation der Maische wird der Überstand gekocht (Dauer für Aufheizen und Kochen: 60 min)
- Filtration des gekochten Malzextraktes über einen Faltenfilter
- Es wurde gleiches Volumen an Bonaqa[®]-Wasser durch gleiches Volumen an Würze ersetzt (Volumensubstitution)
- Nach dem Verkorken wurden die Flaschen einmal manuell um 180 ° gedreht
- Flaschen wurden horizontal quer zur Längsachse geschüttelt (3 d, 20 °C, 150 Richtungswechsel pro min bzw. Frequenz = 75/min = 1,25 Hz)
- Öffnen der Flaschen: Nach dem horizontalen Schütteln wurden die Flaschen 10 min stehen gelassen, dreimal innerhalb von 10 s um 180 ° auf den Kopf gedreht, 30 s stehen gelassen und geöffnet
- Überschäummenge (g/Flasche) entspricht dem Gewichtsverlust vor und nach dem Öffnen

Das Bonaqa[®] wurde von einer speziellen Abfüllung bezogen und enthielt standardisierte und höhere Mengen an CO₂ als handelsübliche Produkte. Mit Hilfe des Messgerätes von Haffmanns B.V. (Typ CBL-04) wurde ein Gleichgewichtsdruck von $p_{sys} = 3,5$ bar nach Temperierung der Flaschen auf 20 °C ermittelt.

3.9 Vorgehensweise zur Ermittlung von Einflussfaktoren

Um Einflussfaktoren auf Gushing bei den Gushingtests (WT und MCT) zu ermitteln, wurde unter konstanten Testbedingungen nur ein Parameter variiert. Resultieren aus dieser Änderung signifikante Unterschiede in den Überschäumungen, so ist der Einfluss des veränderten Parameters verifiziert. Wurden die Gushingtests nach MEBAK durchgeführt, so gingen aus dem Weihenstephaner Test in der Regel fünf Flaschen hervor ($n = 5$) und für den Modifizierten Carlsberg Test drei ($n = 3$). Einzelwerte werden mit $n = 1$ veranschaulicht.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass das Überschäumen aus der geöffneten Flasche in geringen Mengen (von etwa 10 g) nicht als richtiges Gushing definiert werden kann. Dennoch ist ein leichtes Aufschäumen wie z. B. das „Käppeln“ als Hinweis für ein vorhandenes Gushingpotenzial zu bewerten.

3.10 Entwicklung eines Gushingtests für alkoholfreie Getränke

Auf Grundlage der derzeit existierenden Gushingtests [Anger, 2006; Donhauser et al., 1990; Narziss, 2005; Ilberg et al., 2009; Rath, 2009] wurde ein Gushingtest für alkoholfreie Getränke als Forciertest optimiert. Dadurch können bereits am selben Tag Grundstoffe zur Herstellung von Schorlen auf Gushing untersucht werden.

Der entwickelte Gushingtest für alkoholfreie Getränke wird im Folgenden beschrieben.

- Vor der Ausmischung (Mischungsverhältnis: 1:10) sind Grundstoff und das Wasser (500 ml) gekühlt ($T \approx 4 \text{ °C}$). Das Wasser war als Mineralwasser in einer Einweg-PET-Flasche mit einem relativ hohen CO_2 -Gehalt von 6,5 bis 7,0 g/l abgefüllt.
- Mit Hilfe von Pipetten wird das CO_2 -haltige Wasser in der Flasche gegen die gleiche Menge (50 ml) Grundstoff ausgetauscht.
- Die Flaschen werden zunächst 10 min mit Hilfe einer Rotationsapparatur definiert gedreht und danach bei Raumtemperatur 3 h stehen gelassen.
- Kurz vor dem Öffnen werden die Flaschen nochmals dreimal gedreht und nach 30 s Ruhephase geöffnet.
- Der Gewichtsverlust vor und nach dem Öffnen entspricht der Überschäummenge.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Überprüfen der konstanten Bedingungen beim Karbonisieren (Weihenstephaner Test)

Es wurde überprüft, ob konstante Testbedingungen im Weihenstephaner Test während des Karbonisierens vorliegen. Ziel war es den Einfluss der Dauer des Karbonisierens auf die CO_2 -Konzentration und deren Verteilung in der Probelösung zu untersuchen.

Hierfür wurde dest. Wasser ($4\text{ }^\circ\text{C}$) in einem AfG-Behälter (Abbildung 26) verwendet und die relevanten Parameter ($p_{\text{ü}}$, T) für das Karbonisieren konstant gehalten. Das gewählte Volumen (von 3,5 l) orientierte sich an realistische Volumen der gewonnenen Würzen im Weihenstephaner Test.

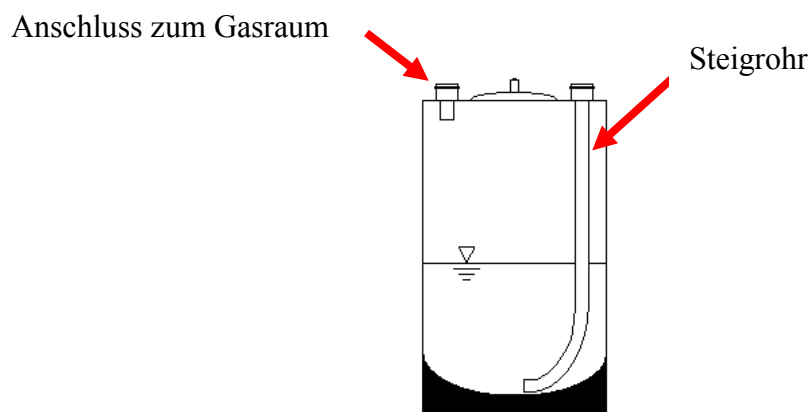


Abbildung 26: Vereinfachtes Schnittbild der verwendeten AfG-Behälter mit Steigrohr

Die AfG-Behälter wurden während des Karbonisierens keiner Erschütterung ausgesetzt, so dass die mögliche Ausbildung von CO_2 -Schichten nicht beeinflusst wurde. Für die Abfüllung wurden die AfG-Behälter über das Steigrohr entleert. Die Messung des CO_2 -Gehaltes des karbonisierten Wassers in den abgefüllten Flaschen erfolgte durch den CO_2 -Tester von Haffmanns B.V. (Typ CBL-04) bei $20\text{ }^\circ\text{C}$. Dadurch ist es möglich über die Abfüllreihenfolge der Flaschen eine indirekte Aussage über eine mögliche CO_2 -Schichtenausbildung zu treffen.

4.1 Überprüfen der konstanten Bedingungen beim Karbonisieren (WT)

Die erste Flasche steht repräsentativ für die unterste Schicht, während die oberen Schichten in die letzten Flaschen gefüllt werden. In Abbildung 27 sind die Einzelwerte einer Flaschenreihe in Abhängigkeit von der Karbonisdauer dargestellt, während in Abbildung 28 die arithmetisch gemittelten Werte mit dem zugehörigen Vertrauensbereich ($P = 95\%$) wiedergegeben werden.

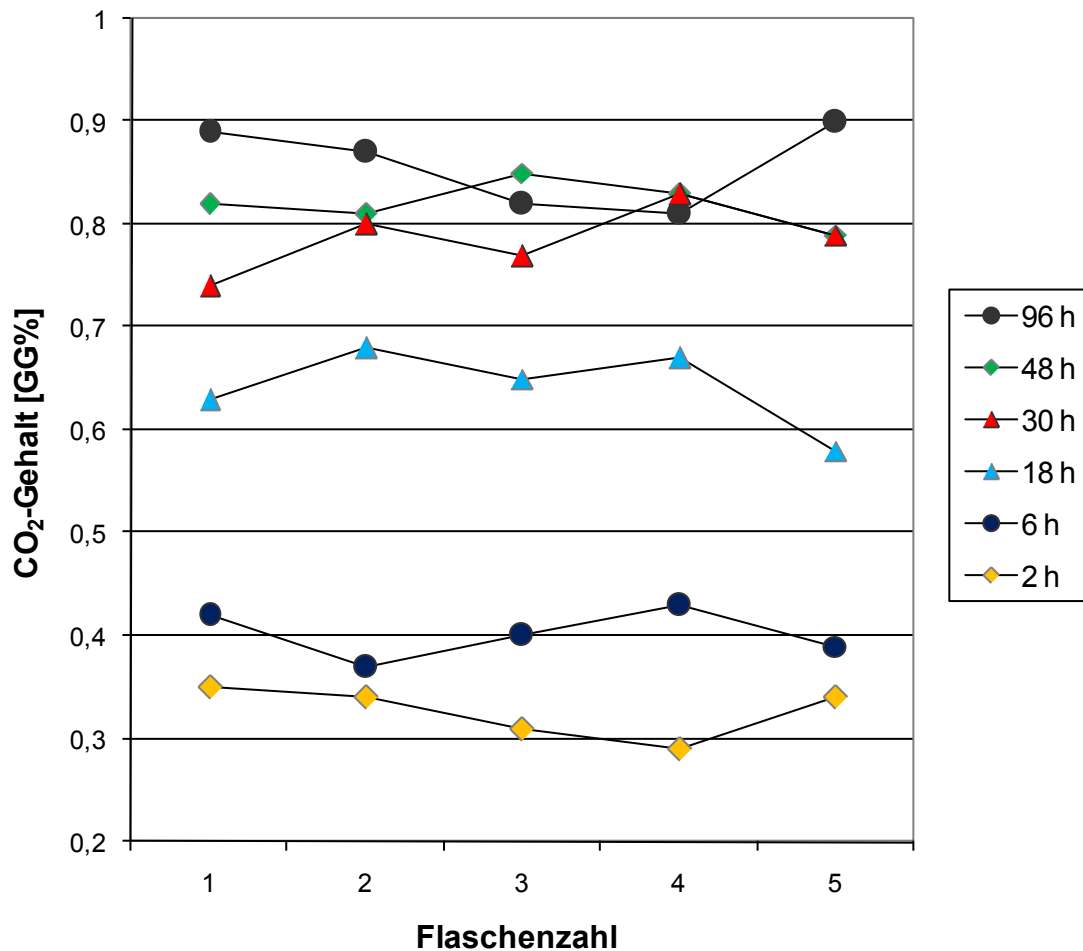


Abbildung 27: CO₂-Gehalte der einzelnen Flaschen derselben Abfüllung in Abhängigkeit der Karbonisdauer

Anhand dieser Ergebnisse ist eine ausgeprägte Ausbildung von Konzentrationsschichten im AfG-Behälter, auch bei niedriger Karbonisdauer, nicht feststellbar. Die vorhandenen geringen Schwankungen im CO₂-Gehalt können sich durch unterschiedliche Füllmengen in den Flaschen erklären.

4.1 Überprüfen der konstanten Bedingungen beim Karbonisieren (WT)

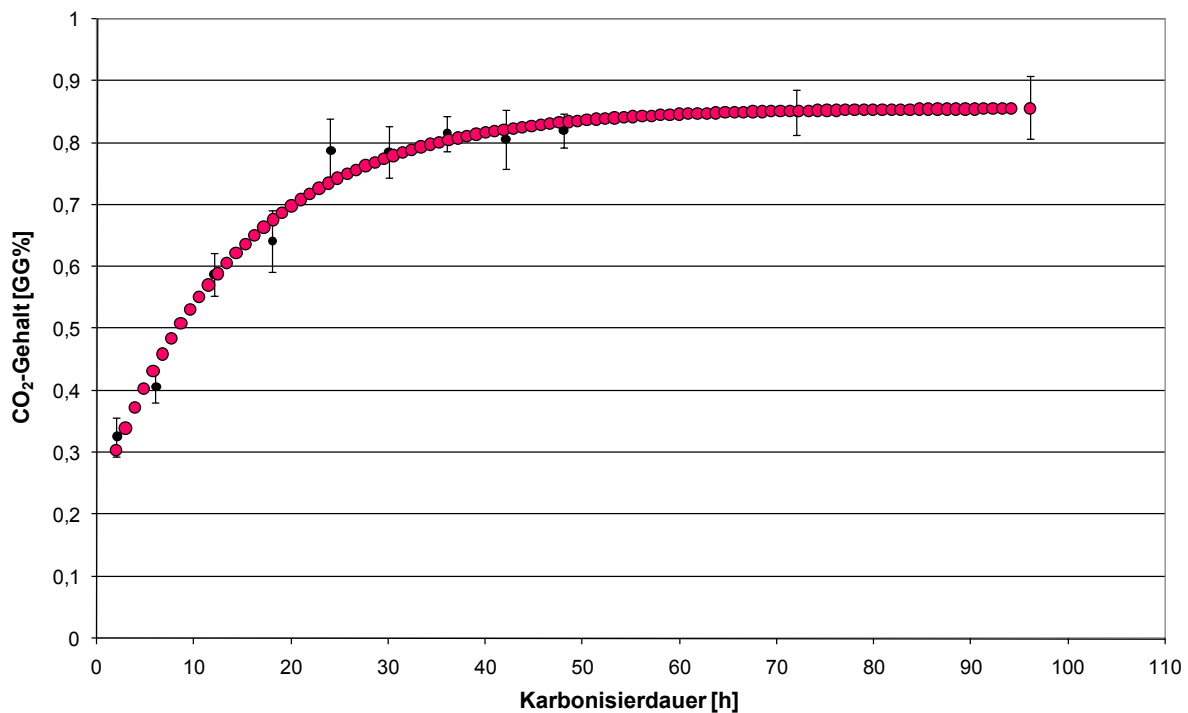


Abbildung 28: Graphische Darstellung der CO₂-Konzentrationen in Abhängigkeit der Karbonisierungsdauer

Die in Abbildung 28 gewählte Anpassungsfunktion innerhalb der Konfidenzintervalle gibt den typischen Verlauf des CO₂-Gehaltes während des Karbonisierens von Getränken wieder [Büchle, 2003].

Statistisch ist eine Unterscheidung der CO₂-Konzentrationen ab 24 h Karbonisierungsdauer nicht möglich. Ausgehend vom Verlauf des Graphen liegt bei 48 h ein CO₂-Gehalt vor, der annähernd der CO₂-Endkonzentration entspricht. Somit ist eine vorgesehene Karbonisierungsdauer von 48 h im Weihenstephaner Test ausreichend, damit am Ende des Karbonisierens die Versuchslösung ($V = 3,5$ l) homogen mit CO₂ gesättigt ist. Für den Weihenstephaner Test herrschten daher unter den modifizierten Testbedingungen konstante CO₂-Verhältnisse am Ende des Karbonisierens vor.

4.2 Einflussparameter auf Gushing

4.2.1 CO₂-Konzentration (Malz C, WT)

In dieser Versuchsreihe (WT) wurde die zu erwartende Zunahme der Überschäummenge mit zunehmender CO₂-Konzentration an Würze C überprüft.

Höhere CO₂-Gehalte wurden durch eine gestaffelte Drucksteigerung erzielt: Es wurde bei $p_1 = 2,8$ bar 6 h, 11 h und 24 h karbonisiert, nach 72 h folgte eine weiterführende Drucksteigerung auf $p_2 = 4,0$ bar mit 4 h und danach auf $p_3 = 5,0$ bar mit 5 h und 17 h. In Abbildung 29 sind die Überschümmungen mit ansteigendem CO₂-Gehalt von links nach rechts dargestellt. Die Zunahme des CO₂-Gehaltes wird indirekt durch den (zuletzt erhöhten) CO₂-Gleichgewichtsdruck mit der (bei diesem Druck eingehaltenen) Karbonisdauer angegeben.

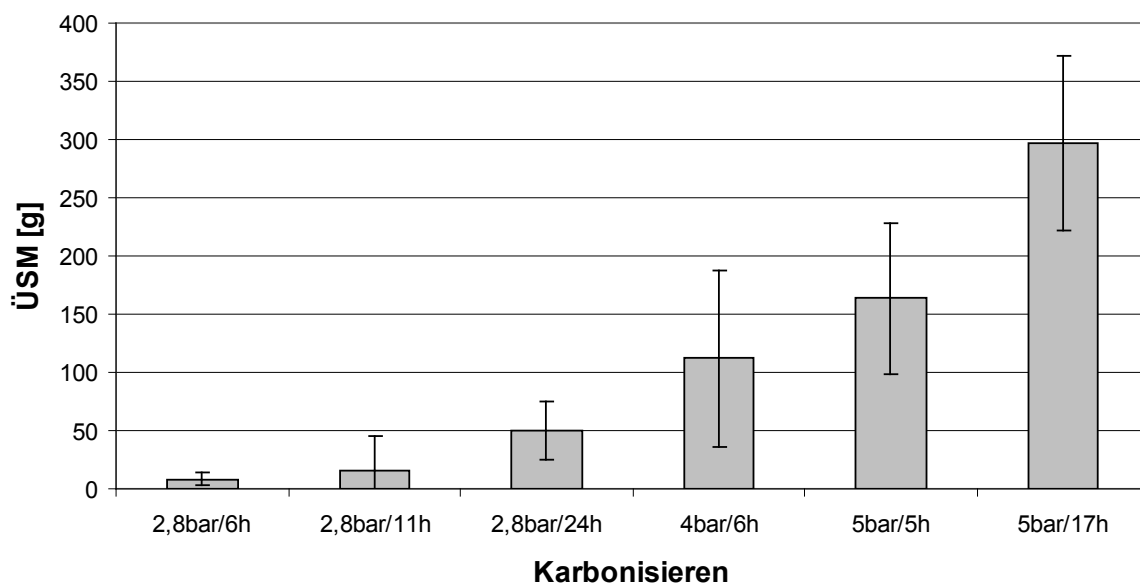


Abbildung 29: Zunahme der Überschümmung mit zunehmender CO₂-Konzentration in Würze C (WT)

Mit höheren CO₂-Konzentrationen nahm Gushing in Würze C signifikant zu. Die Ergebnisse veranschaulichen die bereits beschriebene Tatsache, dass der CO₂-Gehalt nicht die Ursache,

4.2 Einflussparameter auf Gushing

sondern nur die treibende Kraft für Gushing darstellt. Eine Reduzierung des CO₂-Gehaltes auf ein akzeptables Mindestmaß könnte das Risiko für Gushing bereits erheblich reduzieren. Für den Praktiker stellt eine Reduzierung des CO₂-Gehaltes eine einfache Maßnahme dar, das Risiko des Überschäumens zu verringern. Der Mindestgehalt an CO₂ muss für jedes Bier individuell ermittelt werden, der den Konsumenten weiterhin ohne sensorischen Qualitätsverlust anspricht [Ilberg et al., 2009].

4.2.2 Temperatur vor dem Flaschenöffnen (Malz C, WT)

In vielen Fällen ist die Pasteurisation von Bieren zumindest eine vorübergehende Lösung Gushing zu vermindern. Es stellt sich jedoch heraus, dass Gushing meistens nur aufgeschoben ist und zum Beispiel durch Schütteln (nach der Pasteurisation) schnell wieder aktiviert werden kann [Narziss, 2005]. Der Einfluss der Temperatur auf das Überschäumen wurde an der Würze C im Weihenstephaner Test anhand der Öffnungstemperatur überprüft. Es wurden Öffnungstemperaturen von $T_1 = 14,5 \text{ °C}$, $T_2 \approx 21,5 \text{ °C}$ (Raumtemperatur) und $T_3 = 28 \text{ °C}$ gewählt. In der Darstellung der Ergebnisse (Abbildung 30) wurden für T_2 vier Versuche zusammengefasst ($n = 4 \cdot 5 = 20$) und für T_3 zwei ($n = 2 \cdot 5 = 10$). Eine Absenkung der Öffnungstemperatur von Raumtemperatur T_2 auf $T_1 = 14,5 \text{ °C}$ verursachte keine signifikante Veränderung des Überschäumens. Eine Öffnungstemperatur von $T_3 = 28 \text{ °C}$ unterdrückte jedoch Gushing nahezu vollständig. Diese Unterdrückung hatte sich in einem zweiten Versuch bestätigt.

4.2 Einflussparameter auf Gushing

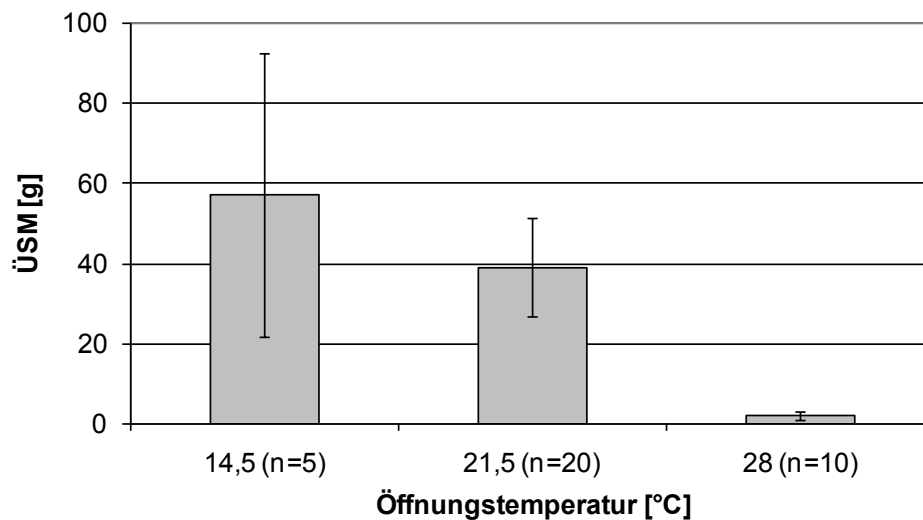


Abbildung 30: Einfluss der Öffnungstemperatur auf die Überschäummenge (WT) der Würze C

Einerseits kann nur die Temperaturerhöhung, andererseits die daraus resultierende Druckerhöhung als möglicher Einfluss auf die Stabilität von Gasresten und Mikroblasen wirken.

Bestätigung hierfür findet sich in der Beobachtung von Gjertsen (1967) wieder, nach der starkes Gushing durch eine Druckerhöhung im Kopfraum der Flaschen unmittelbar vor dem Öffnen völlig unterdrückt werden konnte. Eine ähnliche Wirkung könnte die Erhöhung der Temperatur oder eine Pasteurisation der Flaschen haben [Draeger, 1996; Ilberg et al., 2009].

Beobachtungen von Johnsen und Cooke aus den 80er Jahren, die sich Luftblasen in Wasser unter dem Mikroskop anschauten, bestätigen, dass sich Blasen unter Druck auflösen können [Fischer, 2001]. Bei Überdruck wurden an den Auflösungsstellen Schlieren beobachtet, die offenbar Reste des Films waren, der die Blasen an der Oberfläche eingehüllt und stabilisiert hatte.

Auch wird berichtet, dass ein Gushing unterdrückender Effekt ausgelöst wird, wenn Gushingbiere aus entsprechender Höhe auf den Boden fallen gelassen werden. Dieser Effekt lässt sich durch den erzeugten mechanischen Druckstoß erklären.

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Es liegt daher der Schluss nahe, dass Gushing in Bieren bei Druckanstieg in der Flasche deswegen unterdrückt wird, weil stabilisierte Blasen in Lösung gehen, die Gushing ausgelöst hätten.

4.2.3 Modellflüssigkeit mit isomerisiertem Hopfenextrakt (WT, MCT)

Als flüssiges Modellsystem wurde isomerisierter Hopfenextrakt in dest. Wasser eingesetzt. Modellflüssigkeiten mit Hopfenprodukten wurden bereits als Standardlösung mit guter Reproduzierbarkeit des Überschäumverhaltens verwendet [Fischer, 2001]. Es wurde eine Konzentration gewählt, mit der nach dem WT reproduzierbar Überschäumungen erzeugt wurden. Dafür wurden 3,3 ml Iso-Extrakt in 3 l dest. Wasser in den AfG-Behälter pipettiert. Die Lösung wurde durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstab homogenisiert. Die Modellflüssigkeit zeigte im WT ein ähnliches Überschäumen wie Würze C.

Wurde der isomerisierte Extrakt direkt zu Bonaqa[®] gegeben, in einer Konzentration wie in der Modellflüssigkeit, konnte nach 3 d Stehen auch ohne Schütteln Gushing von 30 g bis 170 g beobachtet werden.

4.2.4 Isomerisierter Hopfenextrakt in Würze C (WT)

Im Folgenden wurde untersucht, ob der für die Modellflüssigkeit eingesetzte isomerisierte Hopfenextrakt das Überschäumen von Würze C im WT erhöhen kann. Dafür wurden in einer Konzentrationsreihe Mengen an Iso-Extrakt (1 ml, 2 ml und 3,7 ml) zur Würze C (3,4 l) im AfG-Behälter zugegeben und durch Schwenken gemischt. Im Vergleich dazu wurden die Ergebnisse von Würze C in reiner Form (ohne Iso-Extrakt) dargestellt, die sich aus insgesamt vier Versuchen (WT) zusammensetzen (Abbildung 31).

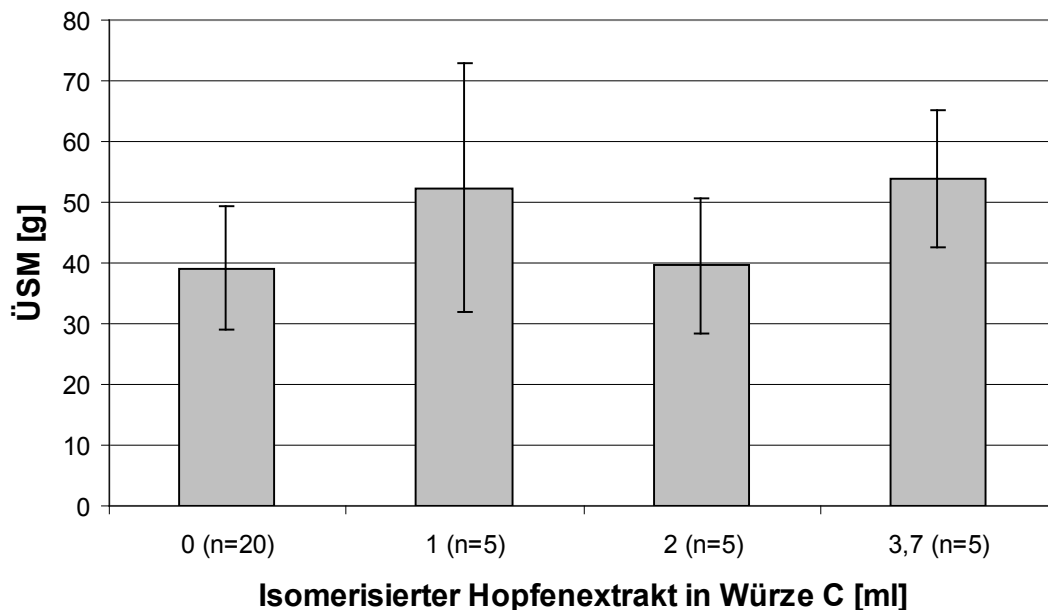


Abbildung 31: Überschäummenge der Würze C mit steigender Zugabe des Iso-Extraktes (WT). Für 0 ml Hopfenprodukt sind die Ergebnisse von vier Versuchen zusammengefasst: $n = 4 \cdot 5$, $n = 20$

Für $P = 95\%$ sind keine signifikanten Unterschiede zu beobachten. Die in Wasser verifizierte Gushing förderliche Eigenschaft des isomerisierten Hopfenextraktes führte in Würze C bei ähnlichen Konzentrationen $c = 3,7 \text{ ml}/3,4 \text{ l}$ Würze C ($c_{\text{Modellflüssigkeit}} = 3,3 \text{ ml Iso-Extrakt}/3 \text{ l Wasser}$) zu keiner Steigerung des Überschäumens. Iso-Extrakt verhielt sich daher in Würze C bei den verwendeten Mengen gushing-neutral.

4.2.5 Temperatur vor dem Öffnen (Isomerisierter Hopfenextrakt, WT)

Mit der Hopfen-Modellflüssigkeit wurde ebenfalls der Einfluss der Öffnungstemperatur auf die Überschäummenge untersucht. Dafür wurde eine Temperaturstaffelung von $3,2\text{ °C}$, $12,1\text{ °C}$, $21,9\text{ °C}$ und $28,0\text{ °C}$ ausgesucht. Für $P = 95\%$ sind keine deutlichen signifikanten Unterschiede in den Überschümmen festzustellen (Abbildung 32).

4.2 Einflussparameter auf Gushing

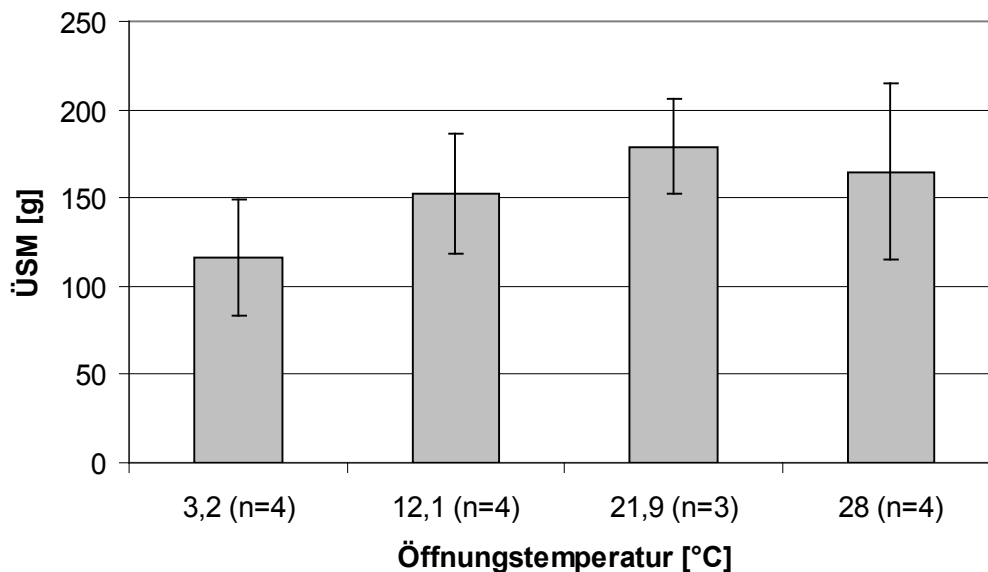


Abbildung 32: Überschäummenge der Hopfen-Modellflüssigkeit in Abhängigkeit von der Öffnungstemperatur (WT)

Eine höhere Öffnungstemperatur von 28 °C führte bei der Hopfen-Modellflüssigkeit nicht zu einer Reduzierung des Überschäumens, wie dies bei Würze C zu beobachten war (Abbildung 30). Für den Fall, dass Gushing durch stabilisierte Blasen ausgelöst wurde, dürfte der Temperaturanstieg kein Auflösen dieser Blasen bewirkt haben. Die Blasenkeime blieben daher bei höheren Temperaturen stabil. Trifft dies zu, so waren die Mikroblasen durch Hopfeninhaltsstoffe resistenter, als wenn sie von gelösten Stoffen aus dem Malz stabilisiert wurden. Oder es handelt sich bei diesen Hopfeninhaltsstoffen um einen anderen Mechanismus für die Gushingentstehung.

4.2.6 pH-Wert (Malz C, WT)

In diesen Versuchsreihen wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Gushingeigenschaften der Würze C und der Hopfen-Modellflüssigkeit erarbeitet.

In Würze C, die in reiner Form $pH=4,75$ aufwies, wurden pH-Abstufungen von 3,10 / 4,50 / 6,98 / 8,00 eingestellt. Der pH-Wert wurde direkt im AfG-Behälter vor dem

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Karbonisieren (WT) nach Zugabe der sauren oder basischen Lösung mit anschließendem Homogenisieren (mittels Rührstab) ermittelt. Als saures Detergenz wurde verdünnte HCl und als basische Lösung verdünnte NaOH verwendet.

Weil für die angegebenen pH-Abstufungen von 3,10 bis 8,00 mit *einer* Versuchsdurchführung ($n = 5$) kein signifikanter Unterschied ($P = 95 \%$) bei Würze C ($V = 3,4$ l) zu erkennen war, wurden für die Extremwerte $pH = 3,1$ und $pH = 8,0$ mehrere Versuche nachträglich durchgeführt. Dadurch konnte ein deutlich signifikanter Unterschied für die beiden Extremwerte herausgearbeitet werden, indem sich die Konfidenzintervalle verkleinerten (Abbildung 33).

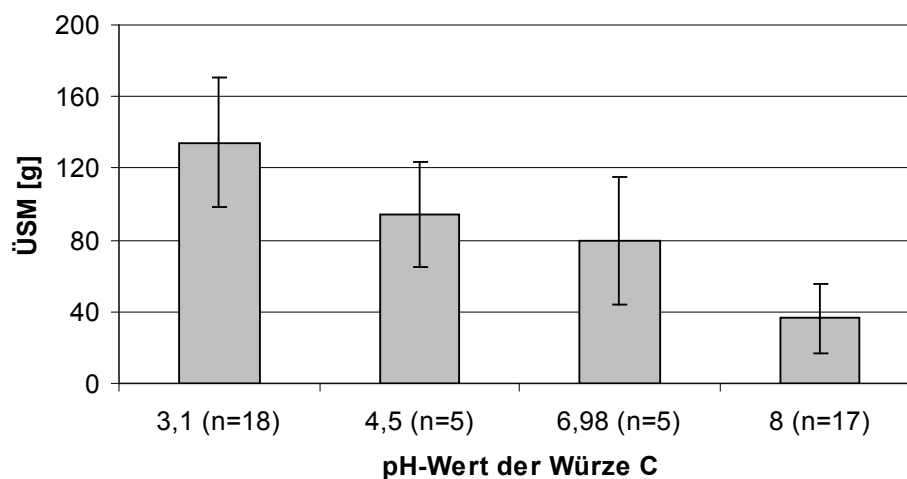


Abbildung 33: Überschäummenge von Würze C in Abhängigkeit einer pH-Reihe (pH-Werte der Würze C vor dem Karbonisieren im WT)

Die Ergebnisse zeigen, dass der pH-Wert einen Einfluss auf Gushing in Würze C (WT) hat. Signifikante Unterschiede sind jedoch erst durch extreme pH-Verschiebungen zu erkennen. Für kleine Veränderungen ist daher der Einfluss des pH-Wertes auf Gushing als gering zu bewerten. Für Würze C nimmt mit zunehmendem pH-Wert die Gushingneigung tendenziell ab.

4.2.7 pH-Wert (Isomerisierter Hopfenextrakt, WT)

Für die Hopfen-Modellflüssigkeit wurde ebenfalls eine pH-Reihe erstellt. Die pH-Verschiebung in den sauren Bereich erfolgte wiederum mit Hilfe verdünnter HCl und in den alkalischen Bereich mit verdünnter NaOH. Es wurden pH-Abstufungen von 2,8 / 4,1 / 5,2 / 7,1 / 8,1 / 9,0 gewählt. Die reine Modellflüssigkeit ($V = 3,5$ l) wies einen pH-Wert von $pH = 6,0$ auf.

Die statistisch ausgewerteten Ergebnisse der pH-Reihe sind in Abbildung 34 dargestellt.

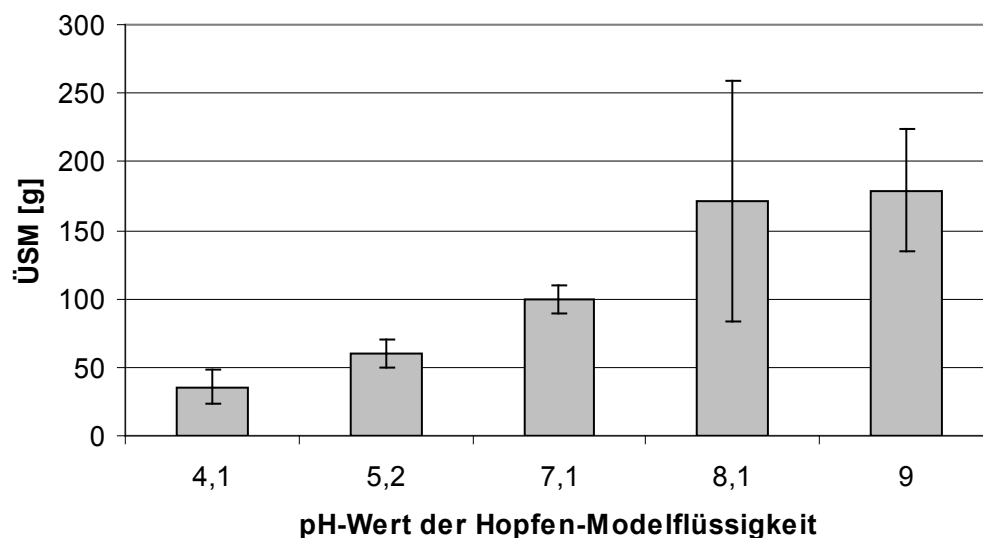


Abbildung 34: Überschäumungen der angesetzten pH-Reihe (Iso-Extrakt-Wasser-Lösung)

Es zeichnete sich mit zunehmendem pH-Wert ein stetiger Zuwachs der Überschäummenge ab. Im stark sauren Bereich ($pH = 2,8$) wurde Gushing vollständig unterdrückt. Signifikante Unterschiede sind bei nahezu allen Vergleichsbetrachtungen gegeben. Der Einfluss des pH-Wertes ist damit statistisch belegt.

Erklärung des pH-Einflusses auf Gushing

Die Abnahme der Überschäummenge der Würze C mit zunehmendem pH-Wert erklärt sich aus der Abhängigkeit der physikalischen Löslichkeit von CO_2 vom pH-Wert. Im stark sauren

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Bereich ($pH = 3$ bis $pH = 6$) liegt Kohlensäure fast ausschließlich als physikalisch gelöstes CO_2 vor (Kapitel 2.5), das für die Bildung von Mikroblasen zur Verfügung steht. Im alkalischen Bereich ($pH = 8$) verringert sich der Anteil an physikalisch gelöstem CO_2 , weil Kohlensäure überwiegend in Form von chemisch gebundenen CO_2 vorliegt (Hydrogenkarbonat).

Dies veranschaulicht, warum Würze C bei niedrigem pH-Wert und damit bei überwiegend physikalisch gelöstem CO_2 am stärksten überschäumte. Sind die Gushingergebnisse von Würze C auf Biere übertragbar, so ist davon auszugehen, dass bei Bieren niedrige pH-Werte förderlich für Gushing sind.

Im Widerspruch zu diesem Erklärungsansatz stehen die Ergebnisse der Hopfen-Modellflüssigkeit. Mit dieser Modellflüssigkeit lag der umgekehrte Fall vor. Gushing wurde mit zunehmendem pH-Wert verstärkt, obwohl immer weniger physikalisch gelöstes CO_2 vorhanden war. Dieses unterschiedliche Gushingverhalten der Hopfen-Modellflüssigkeit im Vergleich zur Würze C, das sich auch beim Einfluss der Öffnungstemperatur bei 28 °C zeigte (Kapitel 4.2.2 und 4.2.5), legt den Schluss nahe, dass bei diesen Hopfeninhaltsstoffen ein anderer Mechanismus zur Gushingentstehung wirkt.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass der pH-Wert einen signifikanten Einfluss auf Gushing nimmt.

4.2.8 Aufsteigen von CO_2 -Blasen (Malz A, WT)

Wird Gas durch das Steigrohr des AfG-Behälters (Abbildung 26 in Kapitel 4.1) durchgeleitet, steigen Gasblasen in der Versuchslösung auf. Dieser verfahrenstechnische Vorgang wird vereinfacht als „Blubbern“ bezeichnet.

In den folgenden Versuchen (WT) wurde in Würze A CO_2 -Gasblasen unter zwei verschiedenen Druckbedingungen über das Steigrohr eingeleitet:

- a.) unter annähernd konstanten Druckbedingungen ($p_{\bar{u}} \leq 2,8$ bar) während des Karbonisierens mit CO_2
- b.) vor dem Karbonisieren mit CO_2 bei Atmosphärendruck.

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Zu a.)

Dauerhaftes „Blubbern“ in der Würze für $p_{\ddot{u}} \leq 2,8$ bar wurde durch minimale Druckabsenkung über das Ablassventil erzielt. Ein zu heftiger Druckabfall wurde vermieden. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Es wurde in der Mitte der Karbonisierzeit (nach 1 d) 30 min lang CO₂-Gas eingeleitet (Abbildung 35, 2. Balken), während für den zweiten Versuch etwa 10 min am Anfang, in der Mitte und am Ende des Karbonisierens „geblubbert“ wurde (Abbildung 35, 3. Balken).

Zu b.)

Direkt vor dem Karbonisieren wurde CO₂ durchgehend 30 min (Abbildung 35, 4. Balken) durch die Würze im offenen AfG-Behälter gegen Atmosphärendruck geleitet.

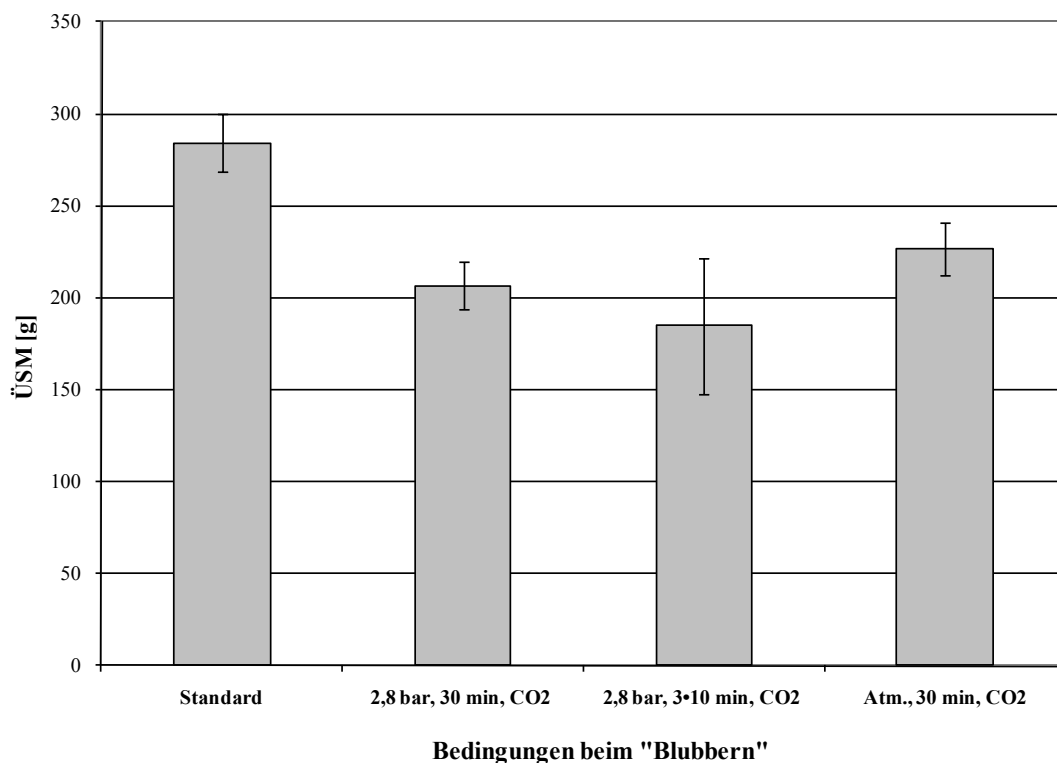


Abbildung 35: Überschäumungen der Würze A (WT) ohne (1. Balken) und mit Aufsteigen von CO₂-Blasen („Blubbern“) (2. bis 4. Balken): „Blubbern“ unter konstanten Druckbedingungen ($p_{\ddot{u}} \leq 2,8$ bar) in der Mitte des Karbonisierens für 30 min (2. Balken) und dreimal je 10 min bei Anfang, Mitte und Ende (3. Balken), und unter Atmosphärendruck für 30 min vor dem Karbonisieren (4. Balken)

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Durch „CO₂-Blubbern“ wurde für alle beschriebenen Fälle Gushing in Würze A signifikant verringert. Die reduzierten Überschäumungen unterscheiden sich nicht signifikant, so dass die verschiedenen „Blubberbedingungen“ (unter Druck mit $p_{ii} \leq 2,8$ bar oder bei Atmosphärendruck) gleichen reduzierenden Effekt gezeigt haben.

Der „Blubbervorgang“ mit CO₂ scheint eine verfahrenstechnisch effektive Methode zu sein, mit der das Gushingvermögen der Würze reduziert werden kann. In diesem Zusammenhang sei zu erwähnen, dass durch das Aufsteigen von CO₂-Blasen, was einer „CO₂-Wäsche“ gleichkommt, auch Stoffe ausgetrieben werden können. Dies kann sich auch auf das Aroma auswirken. In der Praxis führten Brauereien bereits eine solche „CO₂-Wäsche“ durch und konnten eine Reduzierung des Gushings bestätigen [Ilberg et al., 2009]. Nach den Ergebnissen in Abbildung 35 ist allerdings nicht zu erwarten, dass mit dieser Maßnahme ein Überschäumen vollständig unterbunden werden kann.

Eine mögliche Ursache für die Reduzierung der Überschäummenge ist, dass sich beim Aufsteigen der Blasen Gushing induzierende Substanzen an der Blasenoberfläche anlagern. Auf diese Weise werden grenzflächenaktive Substanzen nach oben zur Flüssigkeitsoberfläche befördert, so dass die Flüssigkeit an diesen Substanzen „verarmt“ (Kapitel 4.6.2).

4.2.9 Wiederholtes Überschäumen (Malz A, WT)

In dieser Versuchsreihe wurde der Frage nachgegangen, ob eine Würze nach erstem Überschäumen ihr Gushingvermögen verändert. Dafür wurde Würze A verwendet. Die übergeschäumte Menge wurde mit dem verbliebenen Rest in den Flaschen erneut im AfG-Behälter karbonisiert (WT). Es zeigte sich (Abbildung 36), dass sich nach erstem Gushing das Gushingvermögen von Würze A reduzierte. Durch Wiederholung des Vorganges war zu beobachten, dass sich Gushing kontinuierlich verringerte [Ilberg et al., 2009].

4.2 Einflussparameter auf Gushing

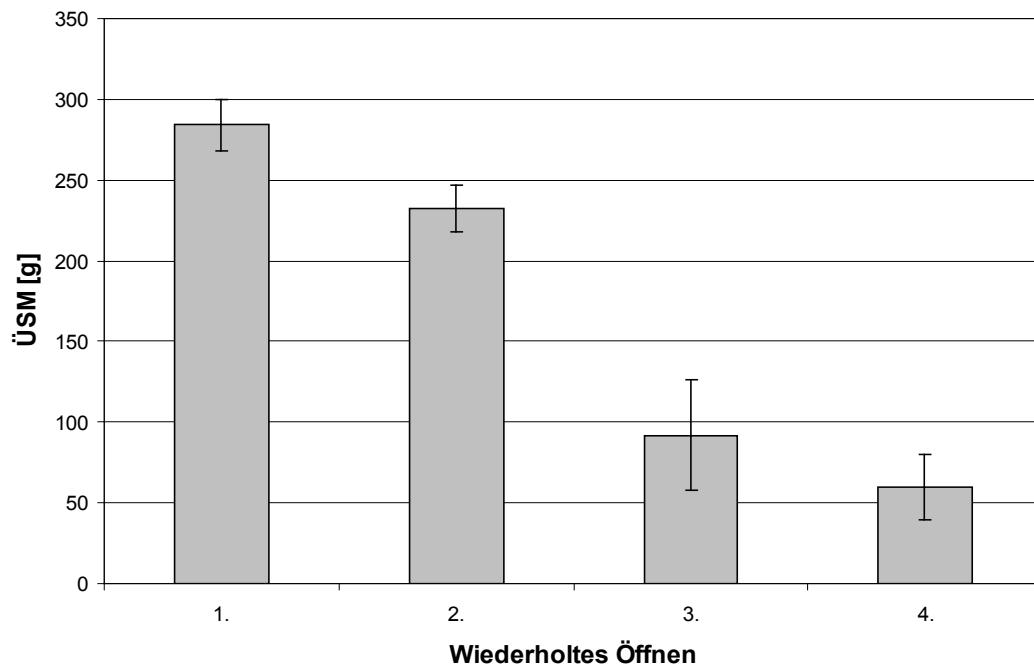


Abbildung 36: Überschäummenge von Würze A (WT) in Abhängigkeit von der Häufigkeit des wiederholten Überschäumens

Durch mehrmalige Wiederholung des Gushingprozesses verlieren demzufolge gushing-positive Substanzen ihre Fähigkeit Gushing zu induzieren.

4.2.10 Kühltrub (Weizenmalz 1 und 2, WT)

In der Durchführung des WT wird die gekochte Maische filtriert. Die so gewonnene Würze wird abgekühlt und anschließend zentrifugiert, was technologisch einer Kühltrubentfernung entspricht. Um den Einfluss dieses Parameters zu untersuchen, wurde bei zwei Weizenmalzen, deren Würzen nach der standardmäßigen Durchführung des WT nur leichtes Übersäumen zeigten, der Schritt der Kühltrubentfernung ausgelassen. Abbildung 37 lässt erkennen, dass der Verbleib des Kühltrubs deutliches Übersäumen von „unauffälligen“ Malzen bewirken kann [Ilberg et al., 2009].

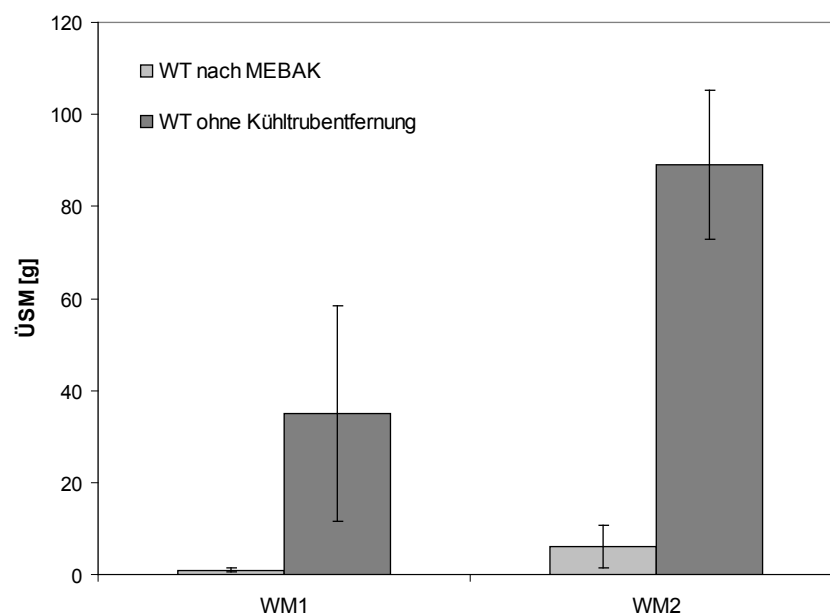


Abbildung 37: Übersäumungen der aus den Weizenmalzen (WM1 und 2) hergestellten Würzen mit und ohne Kühltrub (WT)

In diesen Versuchen zeigte es sich, dass der Kühltrub förderlich für Gushing ist. Der Kühltrub könnte in diesem Fall als Keime zur Entbindung von CO₂ fungiert haben [Weideneder, 1992].

4.2.11 Dauer der Heißfiltration der Maische (Malz A, WT)

Bei der Filtration der gekochten Maische von verschiedenen Malzen (WT) hat es sich gezeigt, dass je nach Malz die Zeit, in der die Flüssigkeit durch die Treberschichten und Filter gelaufen ist, durchaus deutlich variieren kann. Um diesen Einfluss auf die Überschäummenge zu untersuchen, wurde bei der Herstellung von Würze A, die nach dem WT ein deutliches Überschäumen zeigte, die Filtrationszeit der Maische künstlich verlängert. Die gesamte gekochte Maische stand 1 h in dem Trichter (mit Faltenfilter). Erst nach dieser künstlich verlängerten „Läuterrast“ floss die Würze durch die ausgebildete Treberschicht und den Faltenfilter. Nach der Filtration wurde die Würze nach dem WT weiterverarbeitet.

Die so erhaltene Würze zeigte kein Überschäumen. In diesem Fall wurde Gushing durch die künstlich verlängerte Verweildauer der Maische im Trichter vollständig reduziert.

Für die Praxis bedeutet dies jedoch nicht, dass eine Läuterrast immer zu einer sicheren Vermeidung von Gushing führt. Es erklärt aber, warum das gleiche Malz in der Brauerei A starkes Gushing bewirkt, während Brauerei B mit diesem Malz keinerlei Probleme hat. Dieses Ergebnis ist ein weiteres Indiz, dass Gushing auslösende Substanzen aufgrund unterschiedlicher Verarbeitung wirksam werden oder nicht [Ilberg et al., 2009].

4.2 Einflussparameter auf Gushing

4.2.12 Ethanol (Malz A, MCT)

Alkohole sind dafür bekannt, die Oberflächenspannung zu reduzieren und auf diese Weise Gushing zu beeinflussen [Fischer, 2001]. Im Folgenden wurde untersucht, inwiefern der Alkohol Einfluss auf das Übersäumen der Würze B nimmt (MCT).

Dabei wurden Konzentrationen gewählt, die dem realen Gehalt in einem normalen Bier von etwa $c = 5$ Vol.-% gleichkommen. In einer Konzentrationsreihe wurden Volumen an Ethanol bis zu $c \approx 7,6$ Vol.-% ($c = 25\text{ml}/330\text{ml}$) gewählt (Abbildung 38). Dabei wurden zu 50 ml gushing-positiver Würze bestimmte Mengen an Ethanol ($5 \text{ ml} \leq X \leq 25 \text{ ml}$) zugegeben und mit dest. Wasser ($Y = 25 \text{ ml} - X$) auf ein konstantes Volumen von 75 ml erweitert. Das Würze-Ethanol-Wasser-Gemisch (75 ml) wurde gegen 75 ml Bonaqa[®]-Wasser substituiert.

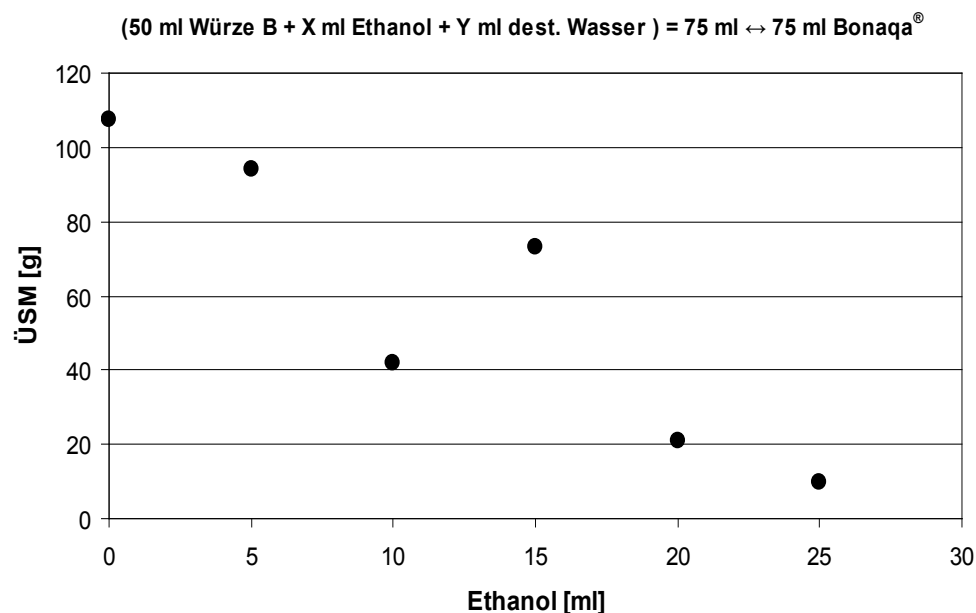


Abbildung 38: Übersäummenge ($n = 1$) von Würze B in Bonaqa[®] mit zunehmendem Volumenanteil an Ethanol

Höhere Ethanolmengen führten bei Würze B zu einer Abnahme der Übersäummenge, die sich bei 25 ml Ethanol deutlich zeigt. In diesem Fall hat Ethanol einen reduzierenden Effekt auf Gushing.

4.2.13 Modifizierungen im Maisch- und Kochverfahren des

Weihenstephaner Tests (Malz A) [Christian et al., 2009a]

In Untersuchungen wurde festgestellt, dass der WT und der MCT trotz gleicher Malzproben teilweise unterschiedliche und sogar gegensätzliche Ergebnisse hervorbrachten [Ilberg et al., 2009]. Für Malz A detektierte der WT ein hohes Gushingpotenzial, während es im MCT zu keinem Überschäumen kam. Ein wesentlicher Unterschied beider Tests ist im Maisch- und Kochverfahren zu sehen. Beim MCT wird die Maische Temperaturen von nur 20 °C ausgesetzt und nur der Überstand nach der Zentrifugation gekocht. Beim WT hingegen wird die gesamte Maische gekocht. Die weiteren Versuche verfolgten daher das Ziel Maisch- und Kochparameter zu finden, die für die Entstehung von Gushing in der Würze verantwortlich sind. Dafür wurde mit Malz A das standardisierte Maisch- und Kochverfahren des WT nach MEBAK (Abbildung 23 in Kapitel 3.1) modifiziert. In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der verschiedenen Maisch- und Kochprogramme zusammengestellt. Es wurden folgende Abmischtemperaturen gewählt: 80 °C (1. Balken; entspricht Würze A1 in Abbildung 23), 97 °C (2. Balken), 100 °C mit einer Maischekochzeit von nur 5 min (3. Balken) und 1 h (4. Balken; entspricht Standardverfahren nach MEBAK, Würze A in Abbildung 23). Im letzten Versuch wurde das Maischverfahren extrem gekürzt, indem erst bei 80 °C eingemaischt und nach 5 min Kochen abgemaischt wurde (5. Balken).

4.2 Einflussparameter auf Gushing

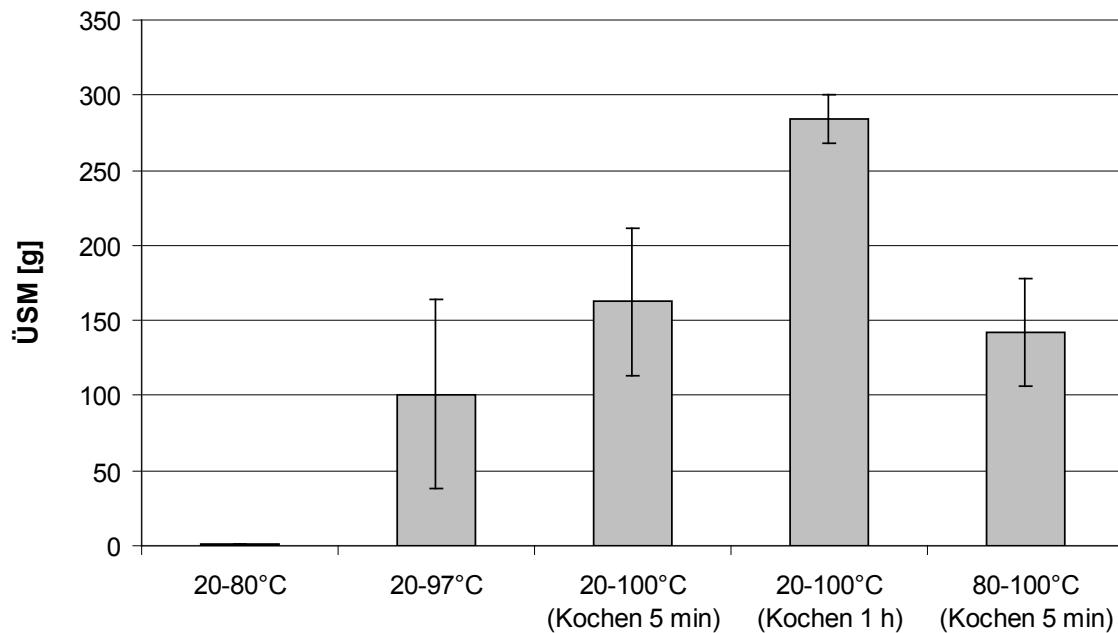


Abbildung 39: Überschäummenge der hergestellten Würzen aus Malz A bei verschiedenen Maischetemperaturen und Maischekochzeiten (WT) [Christian et al., 2009a]

Der Maischprozess zwischen dem Temperaturintervall von 20 °C und 80 °C (1. Balken; Würze A1) führte zu keinem Überschäumen. Erst durch eine höhere Maischetemperatur bis 97 °C (2. Balken) zeigte die Würze deutliches Gushing. Nach dem Kochen der Maische für 5 min (3. Balken) war ein Überschäumen von mehr als 100 g zu beobachten. Eine Verlängerung der Kochzeit bis zu 1 h (4. Balken, Würze A) führte zu signifikant höherem Überschäumen von über 250 g. Um herauszufinden, ob das Vormaischen (Maischen zwischen 20 °C und 80 °C) notwendig ist, damit Gushing entsteht, wurde erst bei 80 °C eingemaischt und die Maische für 5 min gekocht (5. Balken). Dies führte auch zu Gushing, welches ein vergleichbares Ausmaß hatte, wie das Überschäumen durch Maischen von 20 °C bis 100 °C mit 5 min Kochzeit (3. Balken). Somit ist für Malz A gezeigt, dass ein Vormaischen für die Gushingentwicklung nicht notwendig war, sondern die Temperatur der Maische mit $T > 80$ °C.

Des Weiteren wurde untersucht, ob Gushing aus Malz A auch entsteht, wenn die Würze diesen hohen Temperaturen von über 80 °C ausgesetzt ist. Dazu wurde Würze A1, die durch

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Maischen bis 80 °C gewonnen wurde und kein Gushing zeigte, 1 h gekocht. Der Vorteil dieser Versuchsdurchführung liegt darin, den thermischen Einfluss als einzigen wirksamen Parameter für die Gushingentstehung zu prüfen. Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass trotz Kochen der Würze kein Gushing resultierte. Damit ist für Malz A belegt, dass für die Gushingentstehung nicht nur hohe Temperaturen von $T > 80$ °C vorliegen mussten, sondern dass die Maische (und nicht die Würze) solch hohen Temperaturen ausgesetzt sein musste.

Ein ergänzender Versuch bestätigte dies. Nachdem ganze unvermahlene Malzkörner (anstatt Malzschrot) zu heißem Wasser ($T \approx 95$ °C) zugegeben und für 1 h gekocht wurden, zeigte die erhaltene Flüssigkeit nach dem WT kein Gushing, lediglich ein leichtes Überschäumen. Dies demonstriert für Malz A wieder, dass der gesamte Korninhalt freigelegt und in Kontakt mit heißem Wasser ($T > 80$ °C) sein musste, damit sich das im Korn „verborgene“ Gushingpotenzial in der Würze „entfalten“ konnte.

In weiteren Versuchen konnte zudem gezeigt werden, dass nicht nur die Temperatur der Maische, sondern auch die Menge an Malzschrot ein entscheidender Parameter für die Entstehung von Gushing ist. Mit nur 10 % der Standardmenge von Malz A (WT) war auch nach verlängerter Kochzeit von 3 h kein Überschäumen zu beobachten. Mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.5 kann angenommen werden, dass Gushing induzierende Substanzen zwar in der Würze enthalten waren, jedoch nicht in ausreichender Konzentration, um sichtbares Gushing auszulösen.

4.2.14 Reduzierung von Gushing durch Zumischen von gushing-negativer

Würze (Malz A, WT) [Christian et al., 2009a]

Im weiteren Versuch wurde die Frage beantwortet, was passiert, wenn zwei Würzen zusammengemischt werden, von denen eine Würze starkes Gushing zeigt, während die andere Würze gar nicht überschäumt. Experimentell bereits gezeigt, lässt sich aus demselben Malz (Malz A) Würzen herstellen, die sowohl starkes Gushing (Würze A in Abbildung 39, 4. Balken) als auch absolut kein Gushing (Würze A1 in Abbildung 39, 1. Balken) hervorbringen.

Dazu wurden geringe Mengen an gushing-negativer Würze (Würze A1) zur Gushingwürze (Würze A) vor dem Karbonisieren zugemischt. Die Würzermischung wurde weiterverarbeitet nach dem WT. Durch Zumischen von nur 10 Vol.-% der gushing-negativen Würze A1

4.2 Einflussparameter auf Gushing

(Abbildung 40, 10%A1+90%A) war kein Gushing mehr zu beobachten. Gushing wurde vollständig unterdrückt.

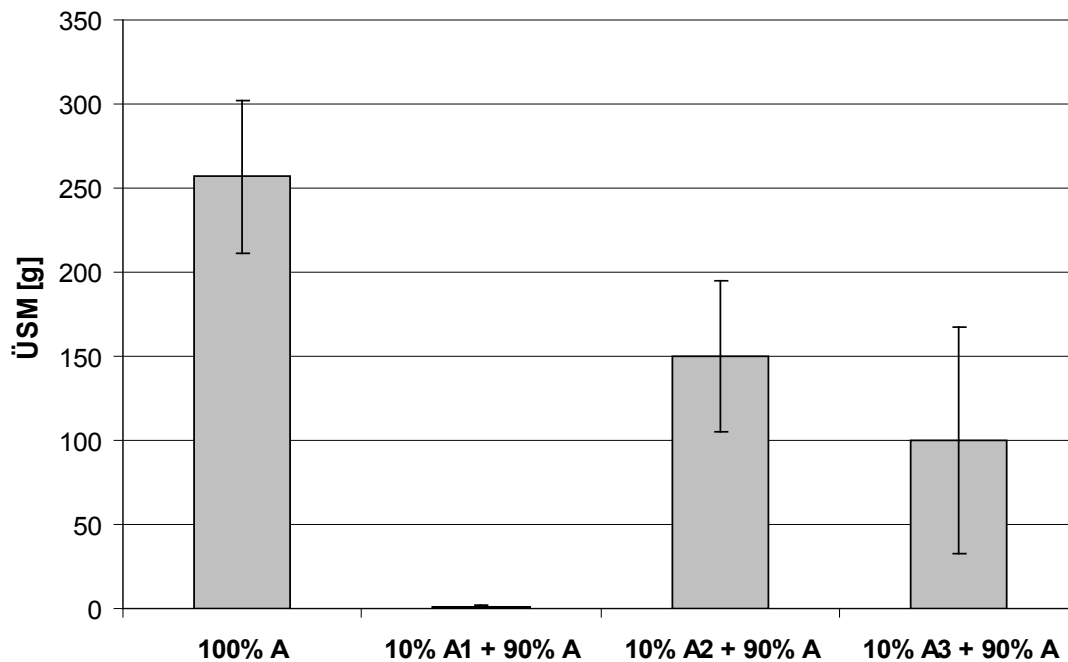


Abbildung 40: Überschäummenge nach WT von gushing-positiver Würze (Würze A), entweder in reiner Form oder gemischt mit den Würzeproben A1, A2 und A3 [Christian et al., 2009a]

Wurde die Gushing reduzierende Würze A1 1 h gekocht (Würze A2) und in gleichen Mengen zur Gushingwürze zugegeben, war keine Unterdrückung von Gushing mehr zu beobachten, sondern nur noch eine Verminderung (Abbildung 40, 10%A2+90%A). Somit wurde durch Kochen die Gushing reduzierende Eigenschaft der Würze A1 verringert. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass Stoffe in der Gushing unterdrückenden Würze enthalten waren, die Gushing reduzierende Eigenschaften besaßen. Der unterdrückende Effekt kann dadurch erklärt werden, dass diese Stoffe Reaktionen mit Gushing auslösenden Substanzen eingingen bzw. mit diesen interagierten. Durch höhere Temperaturen ging die Fähigkeit dieser Gushing unterdrückenden Stoffe weitestgehend verloren. Es könnte sein, dass es sich um unproblematische Feinfraktionen z. B. Eiweiße handelte, die beim Kochen denaturierten und somit die Eigenschaft verloren mit den Gushing auslösenden Substanzen zu reagieren.

4.2 Einflussparameter auf Gushing

Um nähere Aussagen über die Gushing unterdrückenden Substanzen in der Gushing unterdrückenden Würze A1 zu treffen, wurde sie mit einer Membran ($d = 200$ nm) filtriert (Würze A3). Würze A3 wurde in derselben Menge (10 Vol.-%) zur Gushingwürze (Würze A) zugegeben. Durch die Entfernung von Partikeln größer als 200 nm verschwand der Gushing unterdrückende Effekt (Abbildung 40, 10%A3+90%A), jedoch wurde Gushing signifikant reduziert. Hiermit wurde gezeigt, dass in diesem Falle Partikel über 200 nm zur Gushingreduzierung beitrugen. Partikel kleiner als 200 nm bzw. gar einzelne Stoffe waren jedoch auch, ohne die Partikelfractionen über 200 nm, in der Lage Gushing zu reduzieren. Eine vollständige Gushingunterdrückung fand daher nur im Verbund beider genannter Partikelgrößenklassen statt. Dies veranschaulicht, dass die Größen dieser Gushing unterdrückenden Stoffe in keinem engeren Spektrum lagen, sondern sowohl kleinere als auch größere Substanzen für die Gushingunterdrückung verantwortlich waren.

Malz A besitzt nicht nur Gushing induzierende Stoffe, sondern auch Gushing unterdrückende Substanzen. Es konnte für Malz A herausgearbeitet werden, dass die Gushing auslösenden Substanzen erst bei höheren Temperaturen der Maische ($T > 80$ °C) freigesetzt wurden, in Lösung gingen oder thermisch gebildet wurden. Die Gushing unterdrückenden Stoffe dürften bei diesen hohen Temperaturen allmählich thermisch modifiziert worden sein, so dass sie nicht mehr in der Lage waren Reaktionen mit den Gushing verursachenden Substanzen einzugehen. Gushing aus Malz A dürfte daher dadurch entstanden sein, dass Gushing auslösende Stoffe in der Flüssigkeit mit steigenden Maischetemperaturen für $T > 80$ °C zunahmen und die Gushing unterdrückenden Stoffe sukzessive inaktiviert wurden.

4.2.15 Abschließende Betrachtung

Durch die derzeit existierenden Gushingtests, den Weihenstephaner Test und den Modifizierten Carlsberg Test, wurden bereits bekannte und weitere Einflussfaktoren auf Gushing in der Würzeherstellung untersucht und verifiziert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden durch praktische Erfahrungen und Beobachtungen aus der Industrie bestätigt. Die Gushingtests haben sich somit bewährt, praxisrelevante Einflussfaktoren zur Minimierung des Gushingrisikos in der Industrie zu identifizieren.

Aus den Versuchen mit einem Malz (Malz A) wurde die Erkenntnis gewonnen, dass die Temperatur der Maische ein wichtiger Faktor für die Entstehung von Gushing ist. Dies ist

4.2 Einflussparameter auf Gushing

auch eine Erklärung dafür, dass beide Gushingtests aufgrund verschiedener Maisch- und Kochverfahren nicht bei allen Malzen übereinstimmende Testergebnisse hervorbringen. Es hat sich sogar gezeigt, dass von diesem Malz nicht nur Gushing induzierende Substanzen stammen können, sondern auch welche mit Gushing unterdrückenden Eigenschaften.

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

[Christian et al., 2009b]

In den folgenden Versuchen wurde durch oberflächenaktive Substanzen in reiner Form versucht, Gushing in Bonaqa[®]-Wasser (MCT) auszulösen. Im Gegensatz zum komplexen Aufbau von Proteinen, sollten die neuen Stoffe eine möglichst einfache chemische Struktur aufweisen. Dies hat den Vorteil den Mechanismus zur Gushingentstehung einfacher nachvollziehen zu können. Mit den bereits bekannten amphiphilen Eigenschaften Gushing auslösender Substanzen [Hippeli und Hecht, 2009; Burkert, 2006; Sarlin et al., 2005 und 2007; Deckers et al., 2010] wurden aliphatische Tenside auf ihr Gushingvermögen untersucht.

Unter der Annahme eines gemeinsamen Mechanismus zur Entstehung von Gushing durch stabilisierte Mikroblasen [Fischer, 2001; Draeger, 1996; Fischer et al., 1997; Sahu et al., 2006], müssen Gushing auslösende Nanoteilchen in irgendeiner Art Mikroblasen stabilisieren. Die Partikelgrößenmessung fungierte in den nachstehenden Versuchen als wichtige Analytik, diesen Prozess anhand der Partikelgröße zu beobachten. Mit Hilfe der Partikelgrößenmessung ist es möglich Kleinstpartikel mit der untersten Nachweisgrenze von 0,8 nm aufwärts zu messen. Wird nur ein Tensidtyp zum CO₂-haltigen Bonaqa[®]-Wasser zugesetzt, gibt es kein störendes Streulicht größerer Partikelfraktionen. Damit können einzelne Tenside (0,8 nm aufwärts) leichter detektiert werden und deren Einfluss auf die Gushingentstehung „partikelanalytisch“ beobachtet werden.

4.3.1 Untersuchung des Gushingverhaltens von Tensiden (MCT)

4.3.1.1 Experimentelle Durchführung

Die Überprüfung der Tenside auf ihre Eigenschaften Gushing auszulösen, wurde durch Zugabe einer präparierten Tensid-Wasser-Lösung in Bonaqa[®]-Wasser in Anlehnung an den Modifizierten Carlsberg Test [Anger, 2006] durchgeführt. Im Folgenden werden in kurzer Form die wesentlichen Schritte dargestellt.

Es wurden entsprechende Mengen der verwendeten Tenside in einem Glasbecher eingewogen und mit dest. Wasser versetzt. Das Lösen der Tenside in Wasser verbesserte sich durch

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

leichtes Schwenken des Glasbechers. Die Tensid-Lösung wurde in einem 25 ml-Messkolben übergeführt und auf 25 ml aufgefüllt. Diese Tensid-Lösung wurde gegen Bonaqa[®]-Wasser substituiert, indem zuerst 25 ml Bonaqa[®] in einem Messzylinder ausgegossen, 1 ml Natriumazid (Stammlösung mit $c = 100$ g/l) in die Flasche pipettiert und im Anschluss daran 25 ml Tensidlösung vorsichtig eingefüllt wurden. Nach dem Verkorken der Flaschen erfolgte eine einmalige Drehung auf den Kopf um 180° . Die Flaschen wurden liegend, quer zur Längsachse, horizontal geschüttelt (Frequenz: 1,25 Hz; Hublänge: 50 mm; Dauer: 3 d). Zum Öffnen der Flaschen wurden sie nach 3 d Schütteln 10 min stehen gelassen, und dreimal innerhalb von 10 s um 180° manuell auf den Kopf gedreht, danach wieder 30 s stehen gelassen und geöffnet. Änderungen der Testdurchführungen werden bei der Darstellung der Ergebnisse explizit geschildert.

Die Partikelgrößenmessung für CTAC wurde sowohl in CO₂-haltigem als auch in dekarbonisiertem Bonaqa[®]-Wasser durchgeführt. In CO₂-haltigem Bonaqa[®] erfolgte die Messung unter CO₂-Überdruck ($p > p_{\text{sys}}$) (Kapitel 3.5.2), während im dekarbonisierten Zustand unter Atmosphärendruck gemessen wurde (Kapitel 3.5.1). Das in den Flaschen enthaltene CO₂-haltige Bonaqa[®]-Wasser wurde durch Erhitzen entkarbonisiert, auf 20 °C abgekühlt und in die Flaschen zurückgefüllt. Zu 305 ml entkarbonisiertem Bonaqa[®] wurden 1 ml Natriumazid (Stammlösung mit $c = 100$ g/l) und 25 ml der präparierten CTAC-Lösung zugegeben. Im Anschluss daran wurden die Flaschen verkorkt. Die Endkonzentration der CTAC-Bonaqa[®]-Mischungen betrug 2 g/l, mit der Gushing in CO₂-haltigem Bonaqa[®] hervorgerufen wurde (Tabelle 1 in Kapitel 4.3.1.2).

4.3.1.2 Gushingeigenschaften der untersuchten Tenside

In den Übersichtstabellen (Tabelle 1 und 2) werden die Überschümmen der Tensid-Bonaqa[®]-Mischungen in Abhängigkeit von der Endkonzentration dargestellt. Es wurden bei nahezu allen Tensiden Endkonzentrationen unter, nahe und über der kritischen Mizellbildungskonzentration gewählt, um den Einfluss der Monomere oder der mizellaren Aggregate auf die Überschümmen zu ergründen.

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

Tabelle 1: Überschäummenge der Tensid-Bonaqa[®]-Mischung (MCT) mit kationischen Tensiden einer homologen Reihe in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Es wurden Tensidkonzentrationen unter, nahe und über der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) gewählt [Christian et al., 2009b]

Tensid	cmc*	M [g/mol]	cmc** [g/l]	Tensidkonz. [g/l]	ÜSM [g]
DTAC	22,2 mmol/kg [Perger und Bešter-Rogac, 2007]	264	5,81	1	0
				2	0
				9	0
TTAC	5,6 mmol/kg [Perger und Bešter-Rogac, 2007]	291,94	1,61	1	0
				2	0
CTAC	1,4 mmol/l [Khanal et al., 2007]	320,01	0,45	0,1	0
				0,5	6
				1	11
				2	80
ODTABr	0,043 mmol/l [Gómez-Díaz et al., 2007]	392,52	0,02	0,02	0
				0,1	0
				0,45	0

* cmc aus der angegebenen Literatur

** cmc berechnet aus den Literaturwerten und der molaren Masse

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

Tabelle 2: Überschäummenge der Tensid-Bonaqa[®]-Lösung mit Tensiden verschiedener Klassen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration. Es wurden Tensidkonzentrationen unter, nahe und über der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) gewählt [Christian et al., 2009b]

Tensid	cmc*	M [g/mol]	cmc** [g/l]	Tensidkonz. [g/l]	ÜSM [g]
CPC	0,79 mmol/l [Bakker und Granger, 2001]	358	0,28	0,5	0
				0,7	0
				1	0
SDS	8,2 mmol/l [Quintela et al., 1987]	288,38	2,36	1	6
				3,5	1
Tween 20	0,071 mmol/l [Wu et al., 2008]	1227,7	0,09	0,1	0
				0,5	1
				1	0

* cmc aus der angegebenen Literatur

** cmc berechnet aus den Literaturwerten und der molaren Masse

Mit CTAC wurde eine oberflächenaktive Substanz gefunden, die über der kritischen Mizellkonzentration mit $c = 2$ g/l eindeutiges Gushing mit 80 g übergeschäumter Menge erzeugte. CTAC ist ein Beispiel dafür, dass mit zunehmender Konzentration die Überschäummenge steigt. Mit $c < \text{cmc}$ ($c = 0,1$ g/l) war kein Aufschäumen zu beobachten. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei diesen Konzentrationen noch keine Mizellen vorhanden waren. Eine Konzentration knapp über der cmc ($c = 0,5$ g/l) löste bereits ein kleines Überschäumen aus. Durch eine weitere Steigerung der Konzentration mit $c = 1$ g/l schäumte es geringfügig mehr. Für $c \gg \text{cmc}$ ($c = 2$ g/l) war schließlich deutliches Gushing zu beobachten. Dies dürfte sich durch die höhere Anzahl an vorhandenen Mizellen erklären. Leichtes Überschäumen bei CTAC kann für Konzentrationen $c > \text{cmc}$ ($c = 0,5$ g/l und $c = 1,0$ g/l) nicht als Gushing bewertet werden. Es ist jedoch ein Anzeichen dafür, dass ein Gushingvermögen vorhanden war, das erst bei höherer Konzentration ($c = 2$ g/l) als eindeutig messbares Gushing auftrat.

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

Damit ist ein experimentell gesicherter Zusammenhang aufgestellt, dass das Tensid CTAC erst Gushing erzeugen kann, wenn Konzentrationen über der kritischen Mizellbildungskonzentration vorliegen.

Der Vorteil dieser Versuchsdurchführung ist, dass in Bonaqa[®] identische grenzflächenaktive Substanzen (CTAC) vorliegen und nur diese Substanzen in der Lage sind, sich über der kritischen Mizellbildungskonzentration zu Mizellen zu formieren [Cui et al., 2008; Lilge, 1983; Perger und Bešter-Rogac, 2007; Tascioğlu, 1996]. Mischmizellen und heterogen stabilisierte Mikro-blasen aus verschiedenen Stoffen können daher nicht vorliegen.

Im Vergleich zu CTAC war bei SDS und Tween 20 keine Steigerung der Überschäummenge mit zunehmender Konzentration ($c > cmc$) festzustellen. Insofern können diesen Tensiden auch keine vergleichbaren Gushing verursachende Fähigkeiten wie dem CTAC (unter den entsprechenden Testbedingungen) zugesprochen werden.

DTAC und CTAC befinden sich in einer homologen Reihe und unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der C-Atome im hydrophoben Teil. Der hydrophobe Teil des Gushing-Tensids CTAC besteht aus insgesamt 16 C-Atomen, während DTAC nur 12 C-Atome hat, aber im Gegensatz zu CTAC kein Überschäumen für $c > cmc$ auslösen konnte (Tabelle 1).

Um den Zusammenhang zwischen dem Gushingverhalten der aliphatischen kationischen Tenside und ihrer C-Kettenlänge aufzeigen zu können, wurden zwei weitere Tenside gewählt, die 2 C-Atome weniger und mehr als CTAC in der C-Kette aufweisen. Tetradecyltrimethylammoniumchlorid (TTAC) weist 14 C-Atome im hydrophoben Teil auf, also 2 C-Atome weniger als CTAC, und Octadecyltrimethylammoniumbromid (ODTABr) mit 18 C-Atome 2 C-Atome mehr. Das Tensid ODTABr hat im Vergleich zu den anderen homologen Nachbarn nicht Chlorid, sondern Bromid als Gegenion. Gegenionen können einen Einfluss auf den thermodynamischen Prozess der mizellaren Aggregation haben [Lilge, 1983; Perger und Bešter-Rogac, 2007]. In den nachfolgenden Betrachtungen der Gushingergebnisse soll dieser mögliche Effekt unberücksichtigt bleiben. Die Ergebnisse zeigen, dass diese beiden Tenside (TTAC und ODTABr) für Konzentrationen unter und über der cmc kein Überschäumen verursachten. Das Gushingverhalten der untersuchten kationischen Tenside (mit einem quartären Ammoniumion in der Kopfgruppe) hängt demnach (unter den beschriebenen Testbedingungen) sehr spezifisch von der C-Kette ab.

Ein weiteres aliphatisches kationisches Tensid Cetylpyridiniumchlorid (CPC) wurde auf sein Gushingverhalten untersucht. CPC hat wie das Gushing-Tensid CTAC eine Kettenlänge von

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

16 C-Atomen, jedoch besitzt es einen aromatischen Ring. Es sollte herausgefunden werden, inwiefern die Struktur der Kopfgruppe einen Einfluss auf das Überschäumverhalten hat. Die Ergebnisse zeigen, dass für zunehmende Konzentrationen über cmc für CPC trotz der identischen C-Kettenlänge wie beim Gushing-Tensid CTAC kein Überschäumen festzustellen war (Tabelle 2). CPC-Mizellen scheinen nicht die Gushing fördernden Eigenschaften wie die CTAC-Mizellen zu haben.

Die bisherigen Ergebnisse verdeutlichen, dass die Gushingeigenschaften amphiphiler Substanzen, die durch die Bildung von Mizellen Gushing auslösen, sehr spezifisch von der chemischen Struktur der hydrophilen Kopfgruppe und der Länge des aliphatischen Teils abhängen können.

4.3.2 Gushing mit CTAC ohne mechanischen Eintrag von CO₂-Gas

Durch Schütteln der Flasche, die CO₂-haltige Flüssigkeit enthält und verschlossen ist, gelangen Blasen in die Flüssigkeit und verbleiben dort, wenn sie von grenzflächenaktiven Substanzen stabilisiert wurden [Brenner und Lohse, 2008; Draeger, 1996; Fischer, 2001; Ljunggren und Eriksson, 1997].

Ziel dieser Versuche war es zu prüfen, ob die CTAC-Bonaqa[®]-Mischung ($c = 2 \text{ g/l}$, $c > \text{cmc}$) ebenfalls Gushing zeigt, wenn die Flaschen nicht geschüttelt wurden, d. h. keine CO₂-Blasen von außen in die Flüssigkeit eingebracht wurden (Abbildung 41).

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

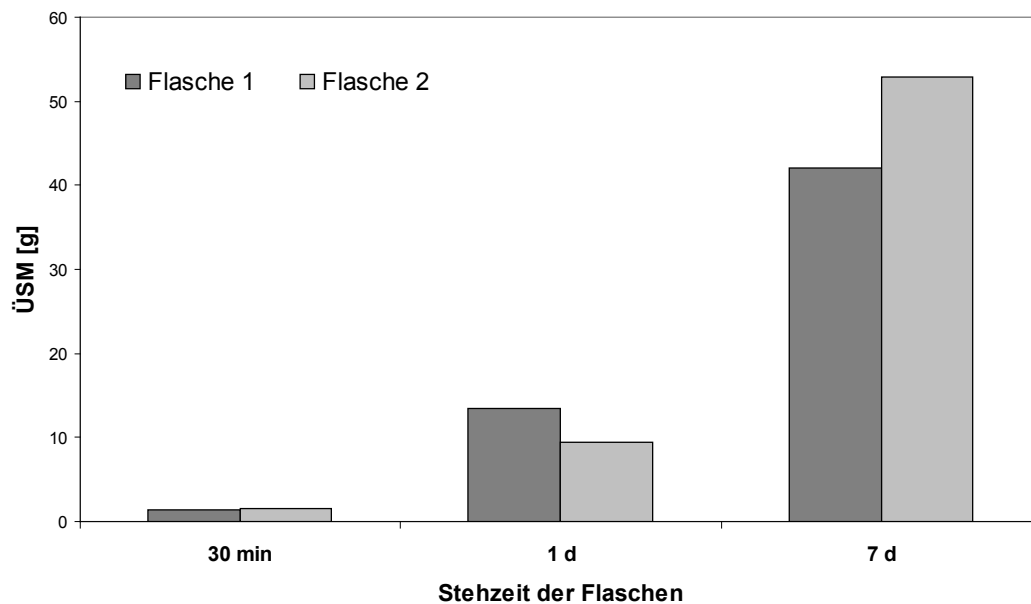


Abbildung 41: Überschäummenge der CTAC-Bonaqa[®]-Lösung ($c = 2 \text{ g/l}$) in zwei Flaschen in Abhängigkeit der Stehzeit (ohne Schütteln) [Christian et al., 2009b]

Nach 30 min Stehzeit ($T \approx 20 \text{ °C}$) fand nur ein leichtes Überschäumen statt. Nach 1 d waren Überschümmungen von etwa 10 g zu beobachten. Nach längerem Stehen der Flaschen (7 d) war bei allen Flaschen eine Überschümmung von etwa 50 g festzustellen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass nach Zugabe von CTAC in Bonaqa[®] auch ohne jeglichen mechanischen Eintrag von CO_2 -Blasen ein Überschäumen resultierte. Das Flaschenschütteln ist daher nicht die Ursache für Gushing bei CTAC. Aus der Tatsache, dass Gushing nicht sofort nach Zugabe von CTAC auftrat (Abbildung 41), sondern erst nach 1 d beobachtet wurde, lässt sich schlussfolgern, dass erst in einem bestimmten Entwicklungsstadium Gushing (für $c > c_{mc}$) ausgelöst wird.

Es wurde gezeigt, dass CTAC erst ab einer Mindestkonzentration ($c > c_{mc}$), sobald Mizellen in ausreichender Zahl vorhanden sind, Gushing erzeugen kann (Tabelle 1 in Kapitel 4.3.1.2).

Der angenommene Mechanismus der Gushingentstehung, dass sich grenzflächenaktive Substanzen an der Phasengrenzfläche von „eingeschüttelten“ CO_2 -Blasen anlagern und auf diese Weise Mikroblasen stabilisiert werden, war für die Gushingauslösung durch CTAC nicht notwendig. Es wurde ohne den mechanischen Eintrag von CO_2 -Blasen ein

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

Überschäumen erzeugt. Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, dass ein neuer Mechanismus existiert, der sich über die Eigenschaften der Mizellen erklärt. Ziele weiterer Versuche waren daher, die allmähliche Entwicklung von Gushing durch CTAC zu bestimmten Zeitpunkten zu verfolgen. Die Messung der Partikelgrößen erwies sich dabei als sehr aufschlussreich, um den für die Gushingentstehung verantwortlichen Mechanismus über die CTAC-Mizellen zu ergründen.

4.3.3 Partikelgrößenverteilung der CTAC-Bonaqa[®]-Mischungen mit zunehmender Schüttelzeit (Messung unter Druck mit $p > p_{sys}$)

Für CTAC wurde diejenige Konzentration ($c = 2 \text{ g/l}$) gewählt, mit der ein deutliches Gushing zu beobachten war. Die präparierten Flaschen wurden manuell nicht gedreht, so dass auf diesem Wege kein CO₂ eingetragen wurde.

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Flaschen horizontal nach MCT geschüttelt. In der zweiten Versuchsreihe standen die Flaschen, so dass bei diesen nicht geschüttelten Proben der Eintrag von CO₂-Blasen gänzlich auszuschließen war.

Die Messung der Partikelgrößen erfolgte über dem Gleichgewichtsdruck ($p > p_{sys}$), denn eine Absenkung des Systemdrucks hätte zur CO₂-Entbindung und einer möglichen Schaumbildung geführt. Dies hätte entscheidende Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung zur Folge haben können. Für $p > p_{sys}$ wurde daher diejenige Partikelgrößenverteilung erfasst, die die CTAC-Bonaqa[®]-Mischung noch in der verschlossenen Flasche aufwies.

Zunächst wurde die Partikelgrößenverteilung der horizontal geschüttelten Proben (MCT) untersucht. Die Messungen wurden an diesen Proben nach 1 d, 3 d und 4 d durchgeführt (Abbildung 42). Vorher erfolgte noch eine Messung direkt nach dem Substituieren (20 min) ohne Schütteln der Flasche.

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

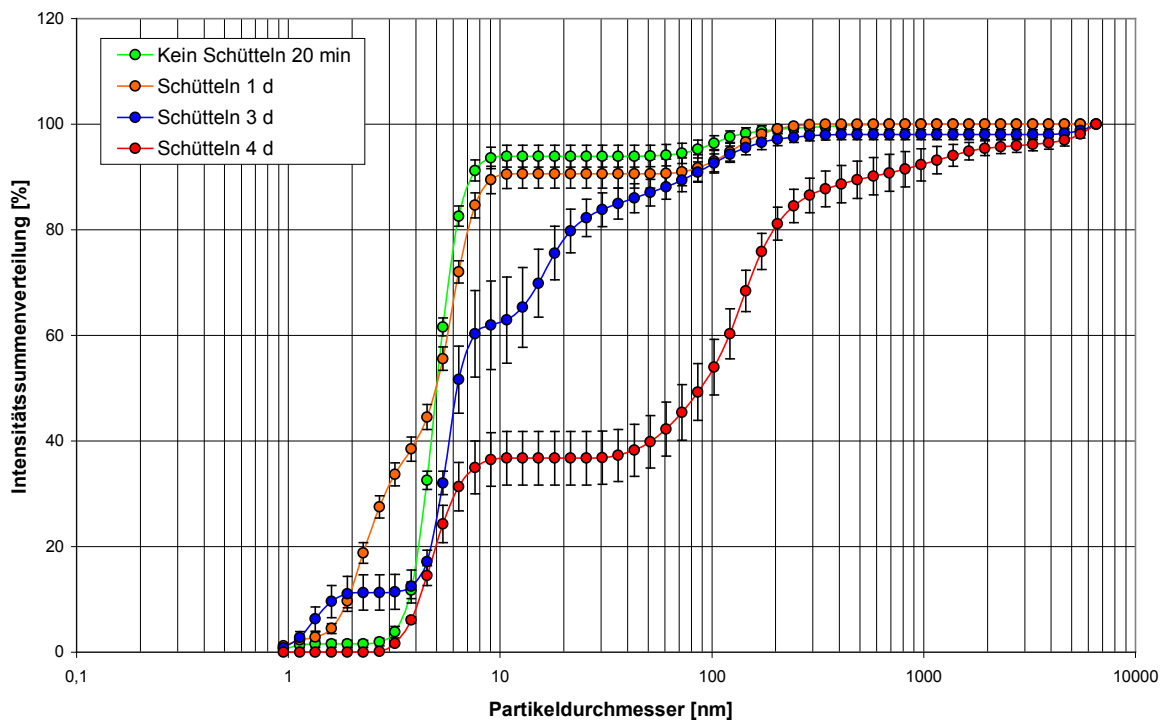


Abbildung 42: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der CTAC-Bonaqa[®]-Mischung ($c = 2 \text{ g/l}$, $p > p_{\text{sys}}$) für verschiedene Schüttelzeiten (MCT) [Christian et al., 2009b]

Für die Probe nach 20 min Stehen ist ein Anstieg ab 3 nm bis 9 nm festzustellen. Ein weiterer Anstieg folgt um 100 nm herum. Ein ähnlicher Verlauf ist auch nach 1 d Schütteln zu beobachten, wobei auch Partikel mit Größen von 1-2 nm detektiert wurden. Es ist davon auszugehen, dass die 1-2 nm großen Teilchen CTAC-Monomere sind, die in einem dynamischen Gleichgewicht mit den mizellaren Aggregaten stehen [Lilge, 1983]. Detektierte Partikel mit den Durchmessern von etwa 3 nm bis 9 nm können Mizellen zugeordnet werden. Nach 3 d Schütteln sind ebenfalls Partikel von 1-2 nm (Monomere) und von 3-9 nm (mizellare Aggregate) sichtbar. Neu ist ein weiterer stetiger Anstieg der Partikelgrößenverteilung über 9 nm hinaus bis etwa 200 nm. Es zeigt sich, dass durch 3 d Schütteln Partikel entstanden sind, die bei der Probe nach 1 d Schütteln nicht in dieser Zahl vorhanden waren. In der Probe nach 4 d Schütteln sind ebenfalls Partikel von 3-9 nm (mizellare Aggregate) sichtbar. Neu ist wiederum, dass ein Teil der nach 3 d Schütteln entstandenen Partikel von 9-40 nm nicht mehr bzw. nur noch in geringer Zahl existierten, jedoch dafür größere Partikel von 40 nm bis etwa 6000 nm detektiert wurden.

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

Beim Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in der durchgeführten Messreihe mit zunehmender Schüttelzeit ist ein Zuwachs der Partikel von 10 nm bis etwa 6000 nm festzustellen. Nach 3 d Schütteln waren größere Partikel vorhanden, die nach 1 d Schütteln nicht detektiert wurden. Nach 4 d verschwand der kleinere Anteil dieser Partikelfraktion, während noch größere Partikel nach 4 d gegenüber 3 d Schütteln erfasst wurden. Hiermit lässt sich vom ersten bis zum vierten Schütteltag eine kontinuierliche Zunahme der Partikel beginnend bei 10 nm bis hin zu etwa 6000 nm verfolgen.

Die Ergebnisse lassen eine neue Annahme zu. CTAC-Mizellen mit Größen von 3 bis 9 nm wachsen. Dieses Wachstum lässt sich dadurch erklären, dass CO_2 -Moleküle in den hydrophoben Kern der Mizelle diffundieren. Die Ansammlung von CO_2 -Molekülen im Inneren führt zu einer Mikroblase, die stabil ist. Durch weiteres Wachstum vergrößert sich die Oberfläche, wodurch neue Belegungsflächen für CTAC-Monomere entstehen. Das Wachstum der Mikroblase ist begleitet von einem regen Austausch und Zuwachs von Monomeren. Die nach 3 d bzw. 4 d detektierten Partikel (Abbildung 42) sind gewachsene Mizellen, die in Größen von mehreren 100 nm gushing-relevante stabilisierte Mikroblasen sind (Abbildung 43).

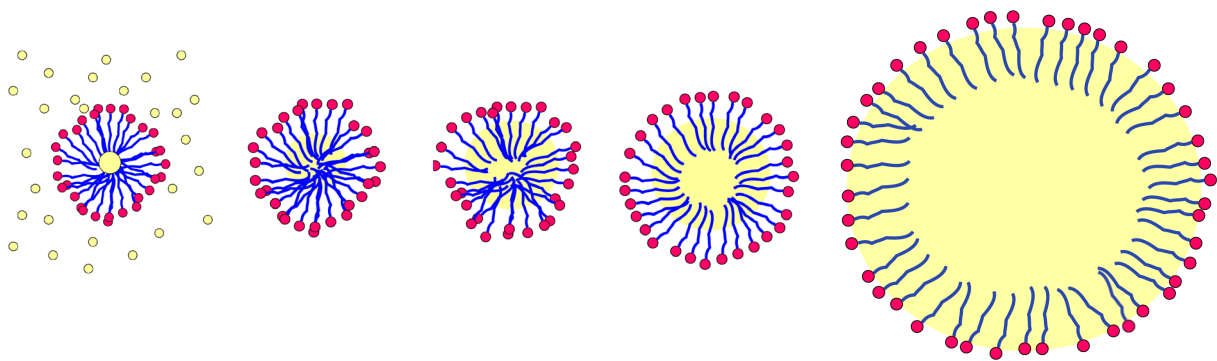


Abbildung 43: Skizzierter Wachstumsprozess einer Mizelle zu einer stabilisierten Mikroblase (von links nach rechts) durch Diffusion von CO_2 -Molekülen in das hydrophobe Innere der Mizelle

Da erst nach 3 d ein Wachstum detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass der Vorgang der CO_2 -Diffusion unter den gegebenen Testbedingungen Zeit benötigt, damit stabilisierte

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

Mikroblasen mit gushing-relevanten Größen von mehreren 100 nm entstehen. Diese Größen decken sich mit den Ergebnissen für gushing-relevante Blasen in der Arbeit von Fischer (2001). Die Gushingneigung von Bieren konnte gegenüber den unfiltrierten Bieren durch Membranfiltration mit einer Porenweite von $d = 0,1 \mu\text{m}$ vollständig unterdrückt werden. Porenweiten von $d = 0,45 \mu\text{m}$ und $d = 0,65 \mu\text{m}$ führten nur zu einer Halbierung der Gushingaktivität.

4.3.4 Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der CTAC-Bonaqa[®]-Mischungen in Abhängigkeit von den Schüttelbedingungen und dem CO₂-Gehalt

Die von den bisherigen Ergebnissen abgeleitete Hypothese, dass durch CO₂-Diffusion ins Zellinnere Mizellen zu gushing-relevanten Größen anwachsen, wurde in den folgenden Versuchen überprüft. Die Versuchsdurchführungen (Abbildung 44) stützen sich auf zwei Grundüberlegungen, die im Folgenden beschrieben werden.

- 1.) Es wurde gezeigt, dass Gushing mit CTAC für $c = 2 \text{ g/l}$ auch ohne Schütteln auftritt. Demnach wäre ein Schütteln für die CO₂-Diffusion ins Zellinnere nicht notwendig. Zu überprüfen ist daher, ob Mizellen auch ohne Schütteln zu Größen anwachsen, die als stabilisierte Mikroblasen Gushing auslösen.
- 2.) In einem CO₂-armen Wassermilieu, werden kaum CO₂-Moleküle ins Zellinnere diffundieren. Mizellen dürften daher nicht in der Anzahl anwachsen, wie dies bei CO₂-haltigen Wasser der Fall ist.

Für Versuch 1 wurde eine Flaschenprobe mit CO₂-haltigem Bonaqa[®] nur stehen gelassen (4 d).

Für Versuch 2 wurde je eine Flasche mit CO₂-armem Bonaqa[®] 4 d stehen gelassen und 4 d horizontal nach MCT geschüttelt. Das Dekarbonisieren des Bonaqa[®]-Wassers erfolgte durch Erwärmen und anschließendes Abkühlen.

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

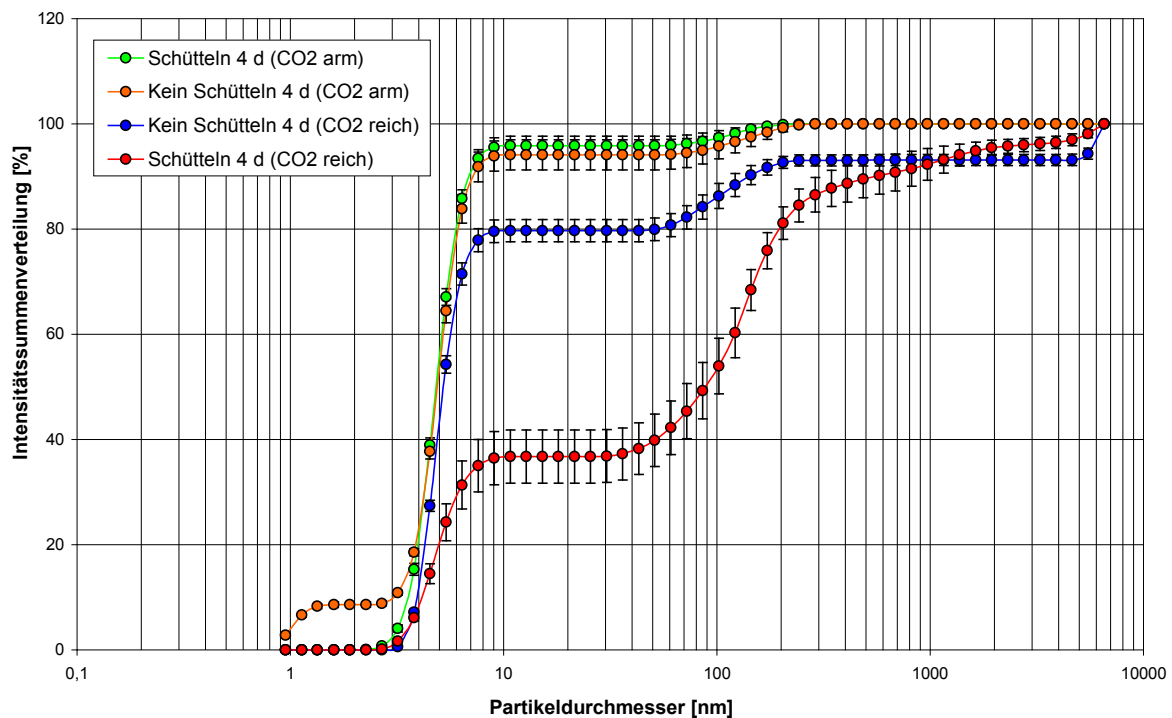


Abbildung 44: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der CTAC-Bonaqa[®]-Mischung ($c = 2 \text{ g/l}$, $p > p_{\text{sys}}$) für verschiedene Schüttelbedingungen (MCT) und CO_2 -Gehalte (die CO_2 -haltige Probe nach 4 d Schüttelzeit wurde aus Abbildung 42 übernommen) [Christian et al., 2009b]

Bei allen vier Proben ist ein Anstieg zwischen 3-9 nm zu erkennen, der die vorhandenen Mizellen charakterisiert (Abbildung 44). Wie bereits beschrieben, ist nach viertägigem Schütteln ein Anstieg der Partikelgrößenverteilung von etwa 40 nm bis etwa 6000 nm festzustellen, wobei der zahlenmäßig größte Anteil zwischen 50 nm und 200 nm liegen dürfte. Kein Schütteln, sondern ein viertägiges Stehen der CO_2 -haltigen CTAC-Bonaqa[®]-Mischung führte ebenfalls zu Partikeln zwischen 60 nm und 200 nm. Damit ist gezeigt, dass ohne Schütteln und damit ohne mechanischen Eintrag von CO_2 -Blasen, nur unter der Anwesenheit von gelösten CO_2 , größere Partikel zwischen etwa 60 nm und 200 nm entstanden. Diese Partikelfractionen erklären sich durch das Wachstum der Mizellen (3-9 nm), indem CO_2 -Moleküle ins Zellinnere diffundieren.

Der Vergleich der aufsummierten Streulichtintensitäten im Intervall von 50 nm bis 6500 nm der beiden CO_2 -haltigen CTAC-Bonaqa[®]-Proben zeigt, dass 60 % Intensität bei der geschüttelten Probe und „nur“ 20 % bei der nicht geschüttelten Probe gemessen wurden. Dies deutet

4.3 Neuer Entstehungsmechanismus für stabilisierte Blasen

darauf hin, dass horizontales Schütteln die Entstehung dieser größeren Partikelfraktionen begünstigt. Dies würde bedeuten, dass der Vorgang der CO₂-Diffusion in den hydrophoben Mizellkern durch Schütteln bzw. durch den Eintrag von mechanischer Energie beschleunigt wird.

Ist die Hypothese richtig, dass Mizellen durch CO₂-Diffusion wachsen und dadurch Partikelfraktionen über 50 nm entstehen, dann dürfte ohne CO₂ kein Wachstum stattfinden und dementsprechend die dargestellten größeren Partikel in CO₂-freien Wassermilieu nicht existieren und detektiert werden.

Die Partikelgrößenverteilungen der viertägigen geschüttelten und nicht geschüttelten CO₂-armen CTAC-Bonaqa[®]-Mischungen ($c = 2$ g/l) sind nahezu identisch, lediglich bei der nicht geschüttelten sind signifikant 1-2 nm große Teilchen detektiert worden, die die vorhandenen CTAC-Monomere repräsentieren (Abbildung 44). Größere Partikel sind, was der geringe Anstieg der Partikelgrößenverteilungen zwischen etwa 50 nm und 200 nm veranschaulicht, kaum vorhanden. Im Vergleich zu den CO₂-haltigen Proben kann dieser Anteil vernachlässigt werden und ist darauf zurückzuführen, dass geringste Mengen an CO₂ in entkarbonisiertem Bonaqa[®] zu einem Wachstum sehr weniger Mizellen geführt haben. Da kein Unterschied zwischen den geschüttelten und nicht geschüttelten Proben bestand, hat das Schütteln bei der CO₂-armen CTAC-Bonaqa[®]-Mischung keinen zusätzlichen Einfluss auf den Zuwachs der Partikel. Es kann daher die Aussage getroffen werden, dass bei CO₂-armen Bonaqa[®] kaum ein Wachstum von Mizellen durch CO₂-Diffusion stattfand.

Damit ist die aufgestellte Hypothese bestätigt worden. Ohne CO₂ gab es keine größeren Partikel, was darin begründet liegt, dass keine Mizellen anwachsen konnten. Ein Getränk ohne CO₂ wird natürlich auch kein Gushing zeigen.

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Mit dem Tensid CTAC wurde experimentell gezeigt, dass Gushing induzierende Substanzen Größen von nur 1-2 nm haben können (Kapitel 4.3.3).

Teilchen in diesen Nanometergrößen wurden ebenfalls in Grundstoffen entdeckt, die für die Herstellung von Apfelschorlen eingesetzt werden, von denen manche Gushing zeigten.

Der Zusammenhang dieser „Nanoteilchen“ mit dem Auftreten von Gushing wird im Folgenden mit Hilfe dieser Grundstoffe erläutert. Die Partikelladungstitration wurde hierfür als ergänzende Analysenmethode zur Partikelgrößenmessung eingesetzt (kombinierte Partikelanalytik).

Um die Möglichkeiten der Partikelanalytik für die Vorhersage von Gushing zu verstehen, wird zunächst die Idee der kombinierten Partikelanalytik für Getränke vorgestellt und bereits erfolgreiche Anwendungsbeispiele für die Brau- und Getränkeindustrie beschrieben.

4.4.1 Idee der kombinierten Partikelanalyse

Die Idee der kombinierten Partikelanalyse und deren Anwendung in der Brau- und Getränkeindustrie wurde von Titze et al. (2010) durch Untersuchungen mit Bier vorgestellt. Bei der kombinierten Partikelanalyse wird die Partikelgrößenmessung mit der Partikelladungstitration ergänzt.

4.4.1.1 Partikelgrößenmessung der Verdünnungsreihe mit Bier

Die Partikelgrößenmessung ermöglicht Partikel in einem bestimmten Größenbereich (von 0,8 nm bis 6500 nm) zu detektieren, woraus eine charakteristische Partikelgrößenverteilung resultiert.

Mit filtriertem Bier wurde von Titze et al. (2010) gezeigt, dass sich die Partikelgrößenverteilung trotz Verdünnung der Bierproben nicht signifikant unterscheiden (Abbildung 45).

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

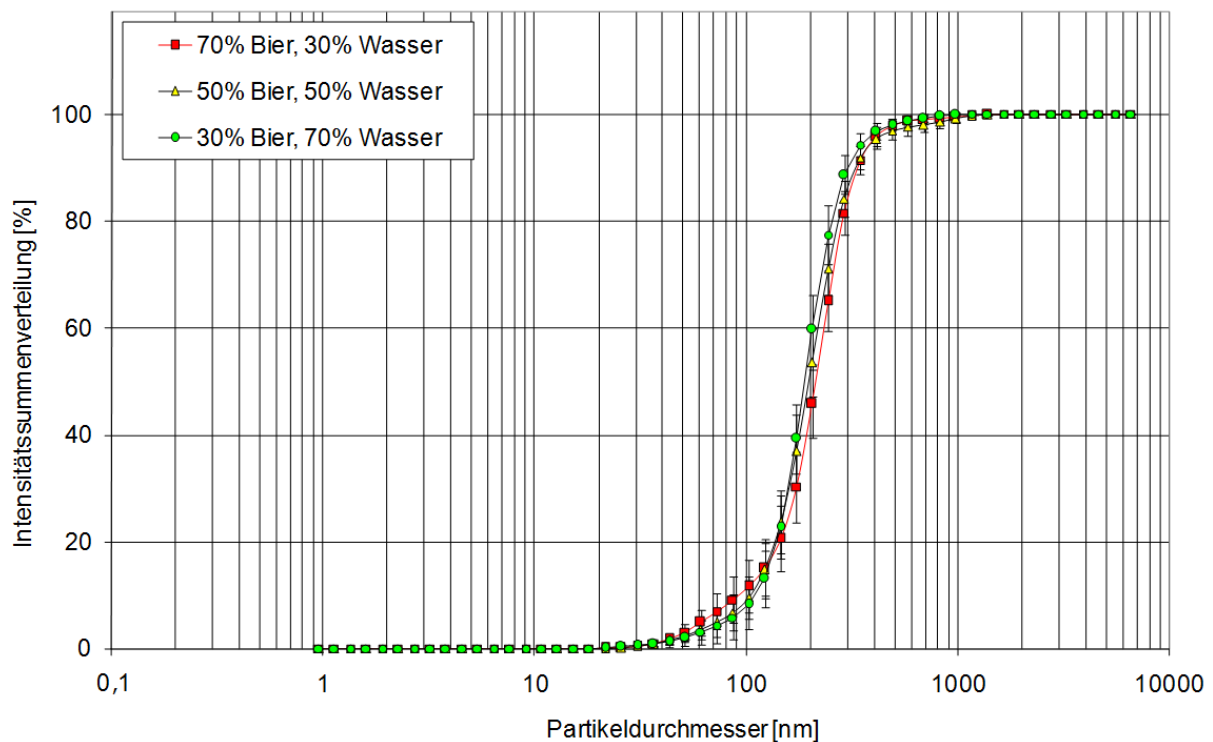


Abbildung 45: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der verdünnten Bierprobe mit zunehmendem Anteil an dest. Wasser (30 %, 50 % und 70 %) [Titze et al., 2010]

Dies legt den Schluss nahe, dass mit zunehmender Verdünnung zwar die Konzentration der Partikel abnimmt, jedoch das Verhältnis der Partikelkonzentrationen aller Größenklassen zueinander konstant bleibt. In diesem Fall kann die absolute Anzahl detektierter Partikel mit der Partikelgrößenmessung nicht bestimmt werden.

4.4.1.2 Partikelladungstitration der Verdünnungsreihe mit Bier

Durch die Partikelladungstitration konnten Titze et al. (2010) Partikel in den verdünnten Bierproben indirekt über das Titrationsvolumen „quantifizieren“. In Abbildung 46 sind die Titrationskurven der Bierproben mit zunehmender Verdünnung dargestellt.

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

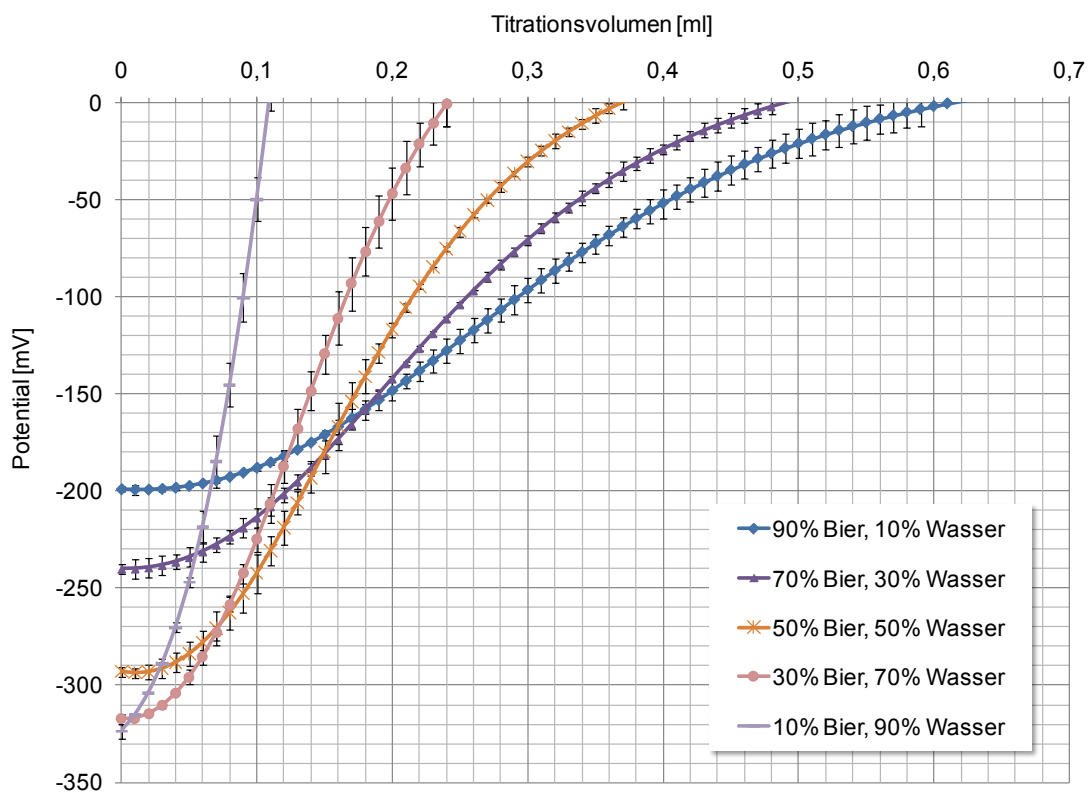


Abbildung 46: Titrationskurven der verdünnten Bierproben mit zunehmendem Anteil an Wasser [Titze et al., 2010]

Durch Reduzierung der Bierkonzentration verringerte sich ebenfalls das Titrationsvolumen, das zur Neutralisation der Gesamtladung (Potential = 0 mV) verbraucht wurde. Die Titrationskurven (Abbildung 46) der verdünnten Bierproben unterschieden sich daher signifikant im Gegensatz zu den Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 45).

Zwischen der Bierkonzentration und dem Titrationsvolumen zur Ladungsneutralität bestand ein linearer Zusammenhang mit einem Determinationskoeffizienten von $R^2 = 0.9997$ (Abbildung 47).

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

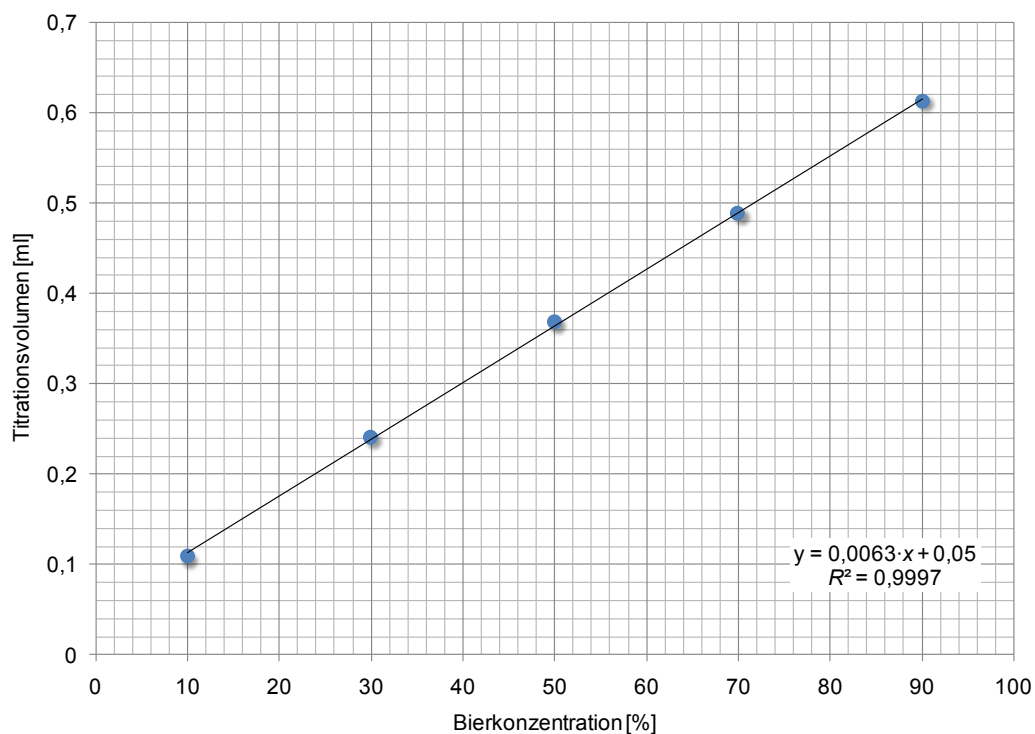


Abbildung 47: Korrelation zwischen Titrationsvolumen zur Neutralisation der Gesamtladung und der Bierkonzentration [Titze et al., 2010]

Die Erklärung hierfür ist, dass die Anzahl der Partikel zwar verschieden war, jedoch kleinere, mittelgroße und größere Partikel in einem konstanten Verhältnis zueinander standen. In diesem Fall konnte erst durch die ergänzte Partikelladungstitration verschieden große detektierte Partikel „quantifiziert“ werden. Erst die Kombination beider Partikelanalysen ermöglicht eine umfassende Charakterisierung von Partikeln.

Der Einsatz der kombinierten Partikelanalytik ist daher gerade in denjenigen Prozessen in der Brau- und Getränkeindustrie interessant, wo Partikel hinsichtlich ihrer Größe, Konzentration und Oberflächenladung Veränderungen erfahren. So kann sie als Qualitätsanalyse genutzt werden, um Prozesse wie z. B. die Filtration oder die Pasteurisation von Bieren zu beschreiben und bewerten zu können. Die Partikelanalytik wurde bereits erfolgreich eingesetzt als Qualitätsanalyse zur Charakterisierung der kolloidalen Stabilität des Bieres [Titze et al., 2010] (Kapitel 4.4.2). Auch die Beschreibung der Konzentrationsänderungen des koagulierbaren

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Stickstoffs während der Würzekochung wurde von Titze und Ilberg (2010) mit Hilfe der Ladungstitration bereits vorgestellt.

4.4.2 Anwendungsbeispiel der kombinierten Partikelanalytik zur Beschreibung der kolloidalen Stabilität von Bieren

Zur Vorhersage der Trübungsstabilität von Bieren wird konventionell der Forcier Test [Miedaner, 2002] angewandt, in dem die Alterung der Biere künstlich beschleunigt und dabei die Zunahme der Trübung verfolgt wird. Titze et al. (2010) führten parallel zum Alterungsprozess die kombinierte Partikelanalytik durch.

4.4.2.1 Partikelgrößenmessung von künstlich gealtertem Bier

Die Partikelgrößenverteilungen eines Bieres mit zunehmender Alterung zeigten (Abbildung 48), dass kleinere Partikel unter 30 nm nach 10 Warmtagen nicht mehr detektiert wurden, hingegen neue Partikelgrößen von 700 nm bis 2000 nm hinzukamen. Das Verschwinden der sehr kleinen Teilchen (bis 30 nm) und das Erscheinen der größeren (700 nm bis 2000 nm) deuten darauf hin, dass vorhandene Partikel durch die künstliche Alterung des Bieres agglomerierten. Damit ist eine Verschlechterung der kolloidalen Stabilität durch die Partikelgrößenmessung analytisch verfolgbar.

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

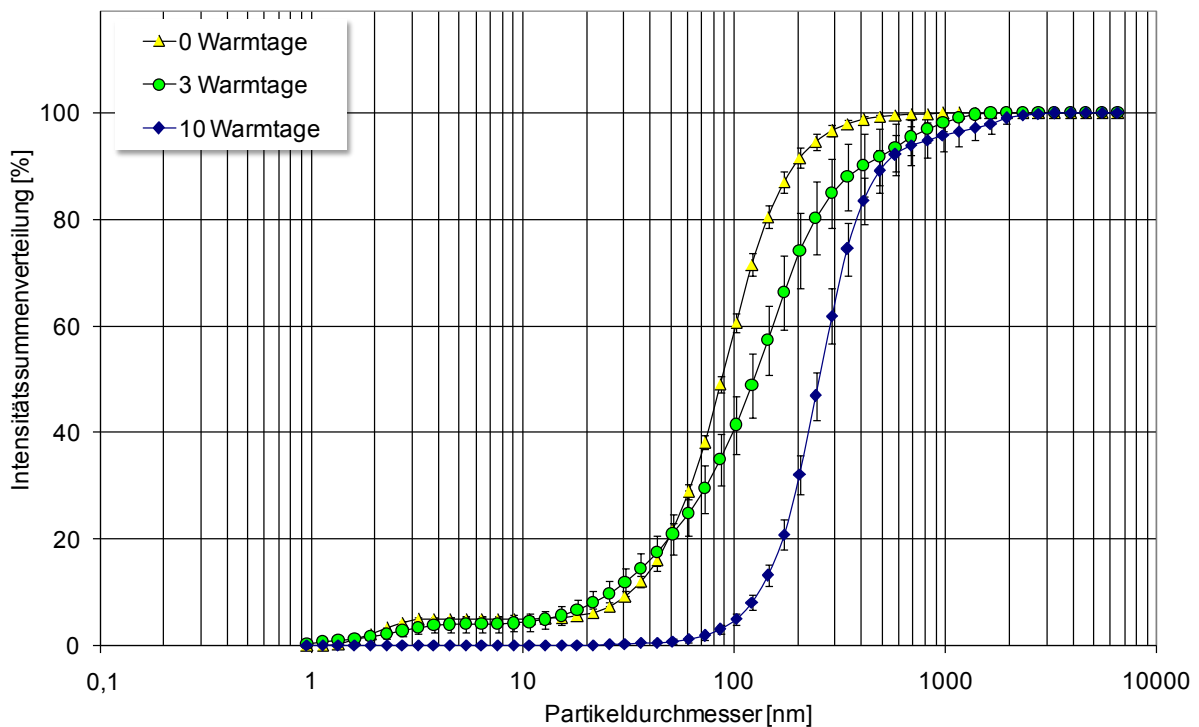


Abbildung 48: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen eines untergärigen filtrierten Bieres ohne Alterung (0 Warmtage) und mit zunehmender künstlicher Alterung nach dem Forcier Test (nach 3 und 10 Warmtagen) [Titze et al., 2010]

Indem sich Partikel aneinanderlagern, reduziert sich die Gesamtpartikeloberfläche, die Gesamtoberflächenladung dürfte sich daher ebenfalls verringern. Dies wurde von Titze et al. (2010) mit der Ladungstitration überprüft.

4.4.2.2 Ladungstitration des künstlich gealterten Bieres

Für die Ladungstitration wurde dasselbe Bier wie zur Partikelgrößenmessung (Abbildung 48) verwendet. Die Titrationskurven sind in Abbildung 49 dargestellt.

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

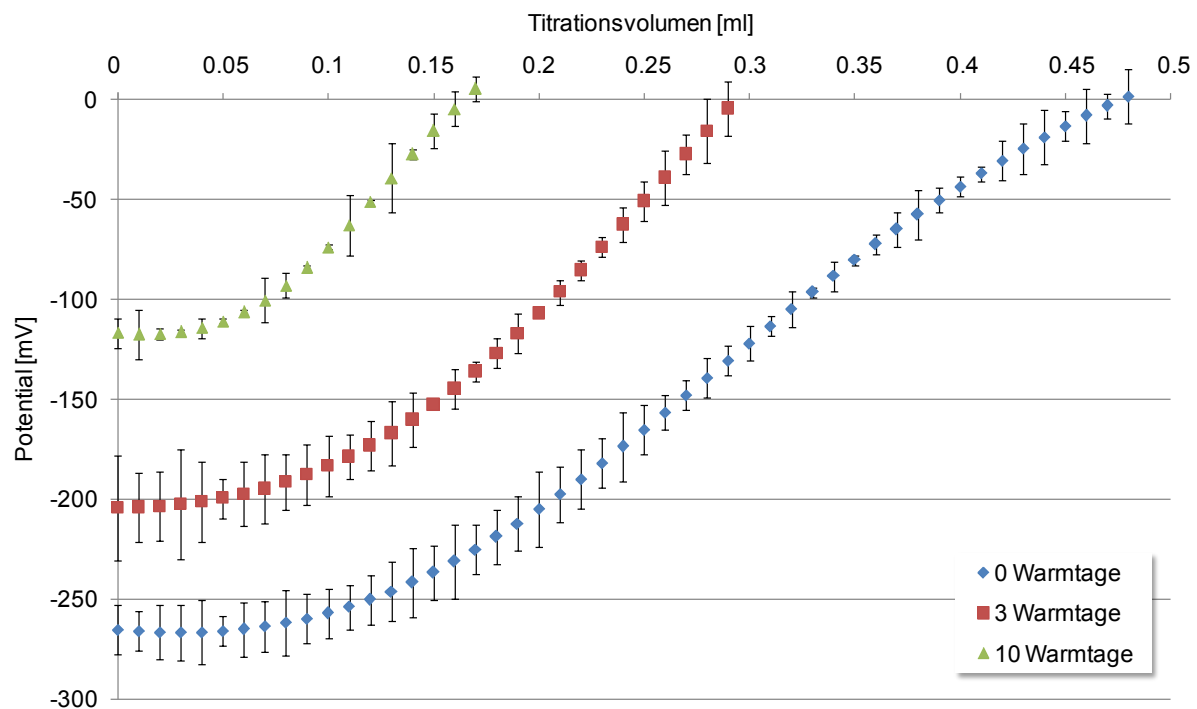


Abbildung 49: Titrationskurven des untergärigen filtrierten Bieres ohne Alterung (0 Warmtage) und mit zunehmender künstlicher Alterung nach dem Forcier Test (nach 3 und 10 Warmtagen) [Titze et al., 2010]

Mit zunehmender künstlicher Alterung des Bieres verringerte sich das Titrationsvolumen zur Ladungsneutralisation (Potential = 0 mV). Ohne Alterung (0 Warmtage) wurde ein Titrationsvolumen von etwa 0,48 ml verbraucht, nach 3 Warmtagen ca. 0,29 ml und nach 10 Warmtagen nur noch etwa 0,16 ml. Damit wurde von Titze et al. (2010) demonstriert, dass sich mit zunehmender künstlicher Alterung des Bieres die Gesamtoberflächenladung der Partikel sukzessive reduzierte, was sich durch Agglomeration der Partikel und damit durch eine Abnahme der Gesamtpartikeloberfläche erklärt.

Die von Titze et al. (2010) aufgezeigten Vorteile der kombinierten Partikelanalytik wurden an Grundstoffen, die industriell zur Herstellung von Fruchtschorlen eingesetzt werden, getestet, um Gushing vorherzusehen.

4.4.3 Gushing-relevante Partikel in Grundstoffen zur Herstellung von Fruchtschorlen [Christian et al., 2010]

Es wurden die Grundstoffe A1-5 zur Herstellung von Apfelschorlen und die Grundstoffe B1 und 2 zur Herstellung von Apfelkirschorlen mit der kombinierten Partikelanalytik untersucht.

4.4.3.1 Gushingverhalten der Grundstoffe

Das Gushingverhalten der eingesetzten Grundstoffe (A1-5, B1 und 2) wurde mit Hilfe des Gushingtests für alkoholfreie Getränke ermittelt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Überschäumungen der Apfelgrundstoffe A1-5 und der Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2 nach dem Gushingtest für AfG [Christian et al., 2010]

Probe	Flasche					
	1	2	3	4	5	6
A1	40	26	32	19	35	64
A2	72	61	58	64	51	76
A3	0	0	0	0	0	0
A4	0	0	0	0	0	0
A5	50	52	41	65	49	73
B1	0	0	0	0	0	0
B2	0	0	0	0	0	0

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Gushing zeigten die Grundstoffe A1, 2 und 5, während kein Überschäumen bei den restlichen Grundstoffen beobachtet wurde.

4.4.3.2 Präparierung der Grundstoff-Proben für die Partikelanalyse

Für die Partikelgrößenmessung wurden die Grundstoffproben mit dest. Wasser verdünnt (Verdünnung 1:2 bis 1:3). Vor der Messung wurden die Proben einige Minuten mit einem Magnetrührer homogenisiert.

Für die Ladungstitration wurden die Grundstoffe mit der gleichen Ausmischung wie in den Schorlen mit dest. Wasser präpariert.

4.4.3.3 Partikelgrößenverteilungen der Apfelgrundstoffe

In Abbildung 50 werden die Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen der Grundstoffe (A1-5) für Apfelschorlen dargestellt.

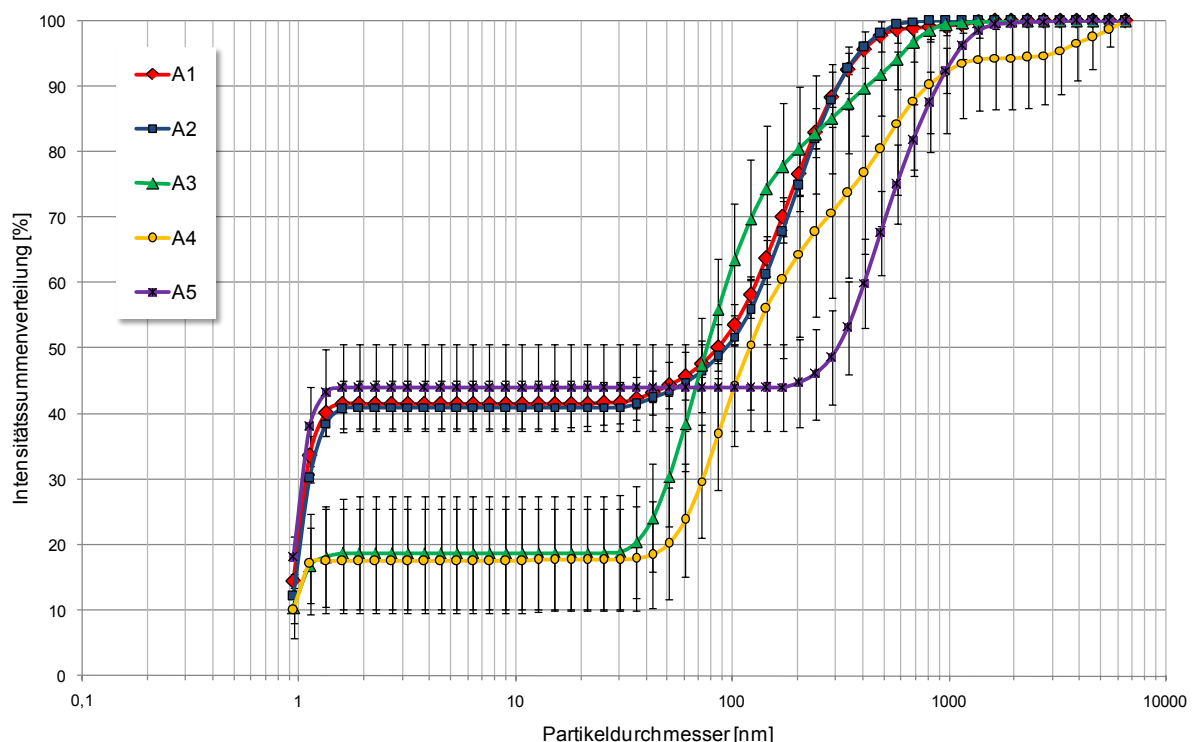


Abbildung 50: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der Grundstoffe (A1-5) für Apfelschorlen. Die Grundstoffe A1, 2 und 5 führten nach dem Gushingtest für alkoholfreie Getränke zu Gushing, während A3 und 4 kein Gushing erzeugten [Christian et al., 2010]

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Die Intensitätssummenverteilungen der Apfelgrundstoffe unterscheiden sich signifikant für die Partikelgrößen 1-2 nm. Bei den gushing-positiven Grundstoffen (A1, 2 und 5) wurden höhere Intensitäten bei 1-2 nm detektiert als bei den gushing-negativen (A3 und 4). Die signifikant höheren Intensitäten der Partikelgrößen 1-2 nm deuten auf höhere Konzentrationen dieser Teilchen in den gushing-positiven Grundstoffen hin.

4.4.3.4 Bedeutung von Kleinstteilchen für die kombinierte Partikelanalytik

Auf die Bedeutung sehr kleiner Partikel für die Ladungstitrationsmethode wurden von Titze et al. (2010) anschaulich hingewiesen. Abbildung 51 zeigt die Anzahl der Atome eines Partikels (Graph a) und den Prozentanteil der Oberflächenatome (Graph b) in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Sehr kleine Partikel weisen ein viel höheres Verhältnis zwischen Oberfläche und ihrer Größe (Volumen) auf als größere Partikel. Der Prozentanteil der Oberflächenatome wächst exponentiell mit abnehmender Partikelgröße.

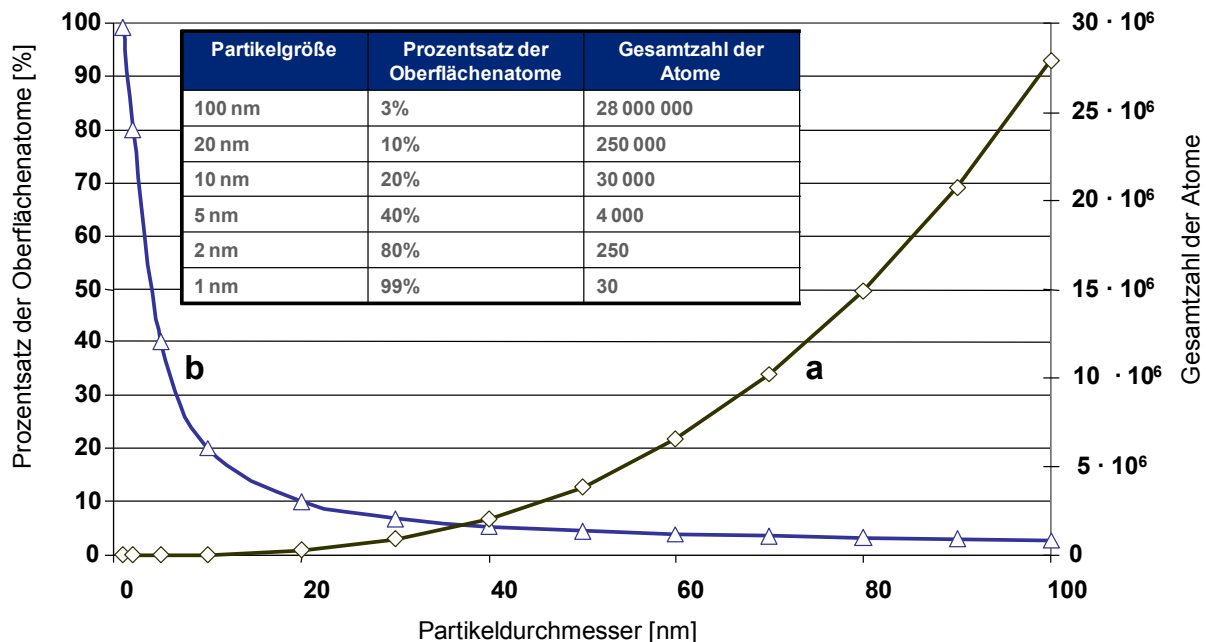


Abbildung 51: Graph a beschreibt die Abnahme der Gesamtzahl der Atome eines Partikels mit abnehmender Partikelgröße. Graph b illustriert das Verhältnis der Anzahl der Atome auf der Partikeloberfläche zur Gesamtzahl der Atome des gesamten Partikels in Abhängigkeit von seiner Partikelgröße [Titze et al., 2010]

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Oberflächenatome von Kleinstpartikel mit 1-2 nm Durchmesser machen über 80 % der gesamten Atomzahl des jeweiligen Partikels aus. Für etwas größere Teilchen mit 20 nm Durchmesser befinden sich noch 10 % der Atome an der Partikeloberfläche.

Die in den Apfelgrundstoffen detektieren 1-2 nm großen Partikel können daher einen erheblichen Anteil zur Gesamtoberfläche aller Partikel beitragen. Weisen diese Kleinstteilchen von 1-2 nm Größen ebenfalls vergleichbare Oberflächenladungsdichten auf wie größere Partikel, so dürften die 1-2 nm großen Teilchen bei hoher Anzahl über das Titrationsvolumen „quantifizierbar“ sein.

4.4.3.5 Ladungstiteration mit Apfelgrundstoffen

Mit Hilfe der Ladungstiteration wurde überprüft, ob die detektierten 1-2 nm großen Teilchen mit vermutlich höheren Konzentrationen in den gushing-positiven Apfelgrundstoffen „quantifiziert“ werden können (Abbildung 52, Tabelle 4).

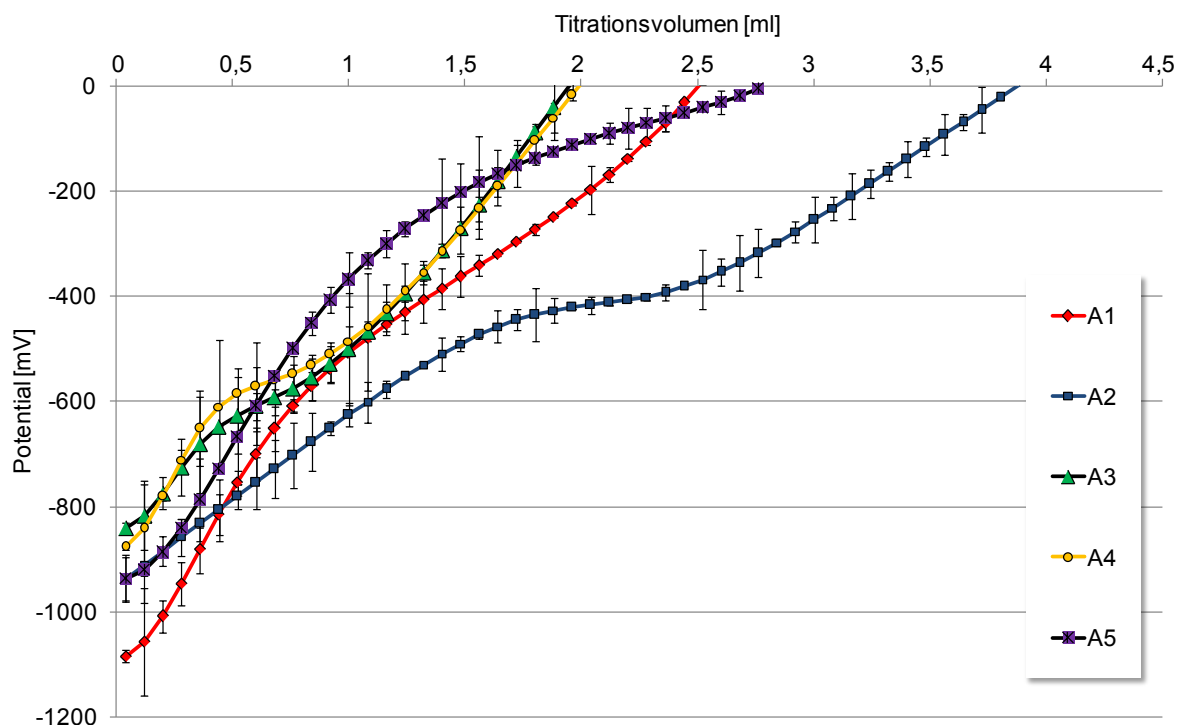


Abbildung 52: Titrationskurven der jeweiligen Grundstoffe (A1-5) für Apfelschorlen. Bei den gushing-positiven Grundstoffen A1, 2 und 5 wurde mehr an Titrationsvolumen verbraucht als bei den gushing-negativen A3 und 4 [Christian et al., 2010]

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Tabelle 4: Messtechnische Parameter und Werte der Ladungstitation für die Apfelgrundstoffe A1-5 [Christian et al., 2010]

Probe	Potential [mV]	Titrationvolumen [ml]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Determinationskoeffizient R^2
A1	-1088	2.502	1660	0.998
A2	-950	3.874		0.998
A3	-845	1.949		0.996
A4	-882	1.992		0.996
A5	-940	3.260		0.994

Zur vollständigen Neutralisation der Gesamtoberflächenladung wurden für die gushing-negativen Grundstoffe (A3 und 4) Titrationvolumen von fast 2,0 ml verbraucht, während für die gushing-positiven Grundstoffe (A1, 2 und 5) größere Volumen von 2,5 ml bis 4,0 ml notwendig waren. Der höhere Verbrauch der Titrationlösung für die gushing-positiven Grundstoffe resultiert aus einer höheren Gesamtoberflächenladung, die sich auf höhere Konzentrationen von 1-2 nm großen Teilchen zurückführen lassen. Unter dieser Annahme war das Titrationvolumen (zur Ladungsneutralisation) eine geeignete Messgröße detektierte 1-2 nm große Partikel zu „quantifizieren“.

Der Vorteil der kombinierten Partikelanalytik liegt daher darin gushing-relevante Substanzen (mit Größen von z. B. 1-2 nm) zu detektieren und diese auch zu „quantifizieren“.

Für die Evaluierung der kombinierten Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing sind weitere Untersuchungen notwendig. Deswegen wurden noch weitere Grundstoffe untersucht, die in diesem Fall zur Herstellung von Apfelnirschorlen eingesetzt werden.

4.4.3.6 Anwendung der kombinierten Partikelanalyse für Apfelkirschgrundstoffe

Die kombinierte Partikelanalytik wurde mit weiteren Grundstoffen (B1 und 2), die zur Herstellung von Apfelkirschschorlen eingesetzt werden, angewandt, um Gushing vorherzusehen.

Die Partikelgrößenverteilungen der Grundstoffe B1 und 2 unterscheiden sich nicht signifikant (Abbildung 53).

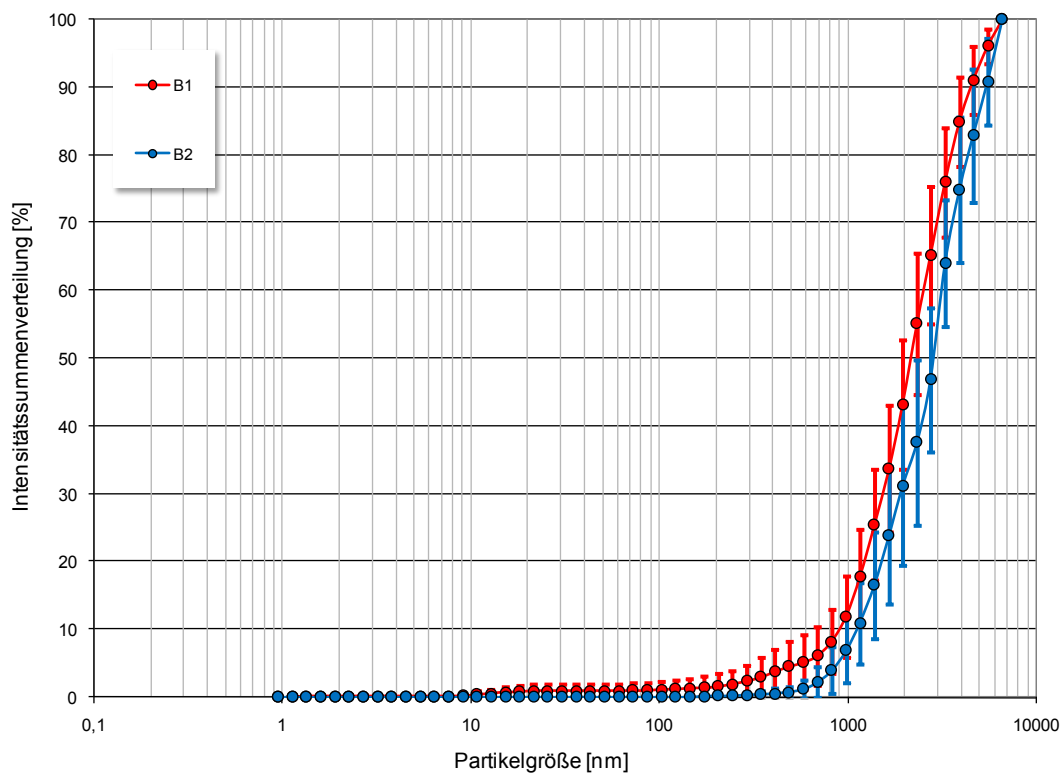


Abbildung 53: Partikelgrößenverteilungen als Intensitätssummenverteilungen der Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2. Die Grundstoffe B1 und 2 zeigten kein Gushing nach dem Gushingtest für alkoholfreie Getränke [Christian et al., 2010]

Kleinere Partikel von 1-2 nm wie in den Apfelgrundstoffen (A1-5) wurden in beiden Apfelkirschgrundstoffen (B1 und 2) nicht detektiert, jedoch größere Partikelfractionen unter, bei und über 1000 nm.

4.4 Kombinierte Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Die Ergebnisse der Ladungstitration der beiden Grundstoffe B1 und 2 legen dar (Abbildung 54, Tabelle 5), dass erheblich weniger an Titrationsvolumen zur Neutralisation der Gesamtoberflächenladung verbraucht wurden als bei den Apfelgrundstoffen A1-5 (Abbildung 52, Tabelle 4). Die erheblich geringere Gesamtoberflächenladung kann darauf zurückgeführt werden, dass kaum bzw. keine kleineren Teilchen von z. B. 1-2 nm Größe in den Apfelkirschgrundstoffen vorhanden waren. Das Fehlen dieser 1-2 nm großen Teilchen würde erklären, dass die zugehörigen Apfelkirschorlen auch kein Gushing zeigten.

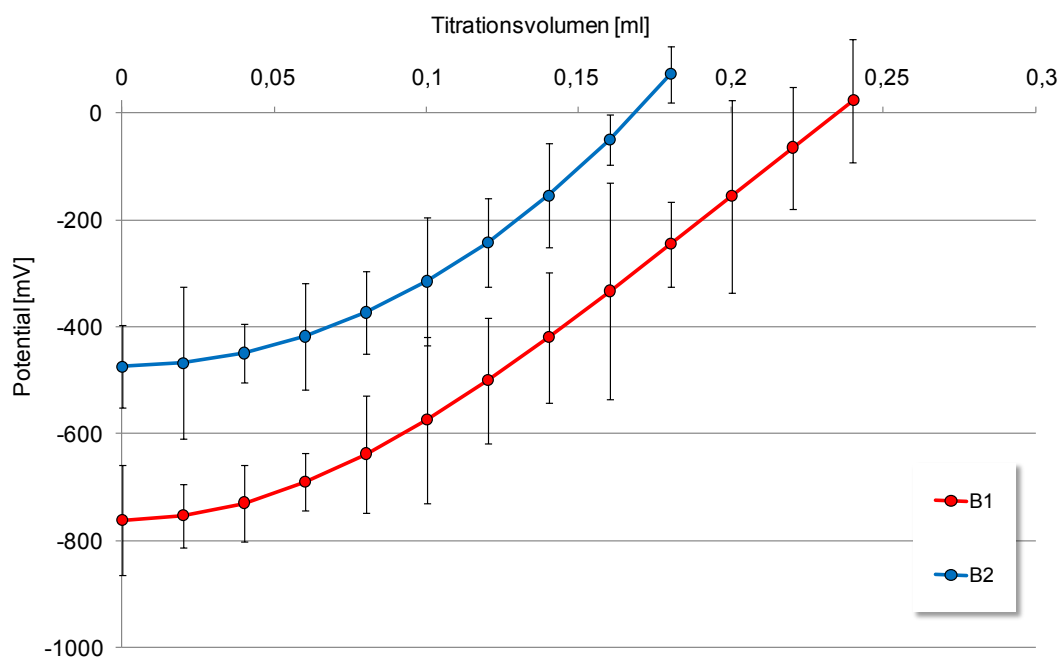


Abbildung 54: Titrationskurven der Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2. Die Grundstoffe B1 und 2 zeigten kein Gushing nach dem Gushingtest für alkoholfreie Getränke [Christian et al., 2010]

Tabelle 5: Messtechnische Parameter und Werte der Ladungstitration für die Apfelkirschgrundstoffe B1 und 2 [Christian et al., 2010]

Probe	Potential [mV]	Titrationvolumen [ml]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Determinationskoeffizient R^2
B1	-761	0,235	515	0,992
B2	-474	0,169	504	0,995

Mit dem Fokus auf 1-2 nm große Teilchen hat sich bisher die kombinierte Partikelanalytik als Schnellanalyse zur Vorhersage von Gushing bewährt.

4.4.3.7 Zusammenfassung zur kombinierten Partikelanalytik als Vorhersagemethode für Gushing

Die Anwendung der kombinierten Partikelanalytik demonstriert, dass Partikelgröße und Partikeloberflächenladung nützliche Analysenparameter sind, um Gushing vorherzusehen. Dabei richtet sich der Fokus auf Teilchen mit Größen von z. B. 1-2 nm, die ursächlich für die Gushingentstehung verantwortlich sein können. Die Ergebnisse der Ladungstitration deuten an, dass detektierte gushing-relevante 1-2 nm große Teilchen „quantifiziert“ werden können.

Dass 1-2 nm große Teilchen auch in denjenigen Apfelgrundstoffen (A3 und 4) detektiert wurden, die zu Schorlen ohne messbares Gushing führten, lässt zwei Annahmen zu:

- 1.) Nicht alle 1-2 nm große Teilchen lösen Gushing aus.
- 2.) Die detektierten 1-2 nm großen Teilchen in den Apfelgrundstoffen waren in den Schorlen unterhalb der Mindestkonzentration zur Gushingentstehung.

Ein Vorteil der kombinierten Partikelanalytik gegenüber den konventionellen Gushingtests liegt in der Schnelligkeit der Analyse. Sie ermöglicht daher Proben auf ihr Gushingrisiko zu untersuchen, bevor diese bereits industriell weiterverarbeitet wurden.

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

[Christian et al., 2009c]

4.5.1 Quantifizierung des Gushingpotenzials durch die Würzmenge in Bonaqa[®]

Würzen A und B erzeugten mit 50 ml in 280 ml Bonaqa[®] (MCT) eindeutiges Gushing. Es wurde mit CTAC gezeigt (Tabelle 1 in Kapitel 4.3.1.2), dass eine Mindestkonzentration vorliegen muss, damit Gushing erst entstehen kann. Dieser Zusammenhang wurde ebenfalls von Sarlin et al. (2005) an Hydrophobinen festgestellt. Dies bedeutet, dass Gushing induzierende Substanzen in den Würzen A und B erst in einer Mindestkonzentration Gushing auslösen.

In den folgenden Versuchen wurde durch Konzentrationsreihen dasjenige Würzevolumen ermittelt, das genügend Gushing induzierende Substanzen enthält sichtbares Gushing auszulösen. Für eine einfache Durchführung der Konzentrationsreihen wurden gleiche Mengen Bonaqa[®]-Wasser gegen gleiche Mengen an Würze (von 5 ml bis 50 ml) substituiert (Würzevolumen unter 5 ml wurden direkt zu Bonaqa[®] gegeben). Zu berücksichtigen ist, dass mit zunehmendem Würzevolumen der CO₂-Gehalt abnimmt, was sich reduzierend auf das Überschäumen auswirken kann. Für die Etablierung dieser Versuchsdurchführung als Routineanalyse ist daher ein konstanter CO₂-Gehalt anzustreben, der sich durch ein konstantes Substitutionsvolumen ergibt (X ml Würze und Y ml eines gushing-neutralen Medium z. B. Wasser, $X + Y = \text{const}$). Für die Bewertung der Reproduzierbarkeit der durchgeführten Konzentrationsreihen und für die statistische Darstellung wurden mit beiden Würzen A und B insgesamt vier Versuche ($n = 4$) durchgeführt.

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

Ein erstes Überschäumen war bei Würze A bei 5 ml (V_A) zu beobachten (Abbildung 55).

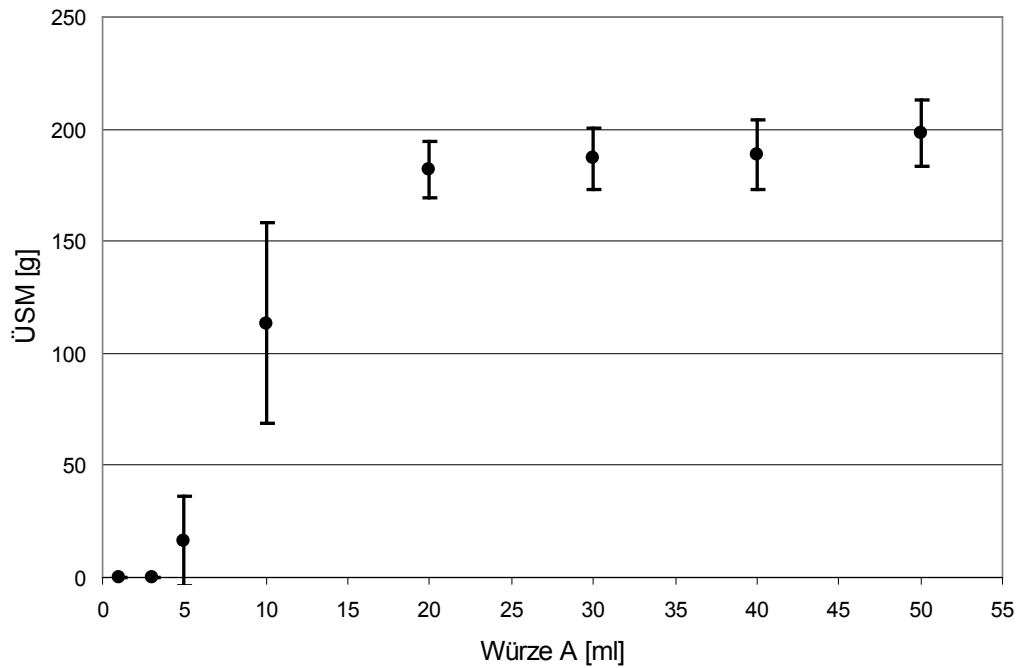


Abbildung 55: Überschäummenge von Würze A mit zunehmendem Volumen in Bonaqa[®]-Wasser (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

Bei Würze B hingegen war ein anfängliches Gushing erst bei 25 ml (V_B) detektiert worden (Abbildung 56).

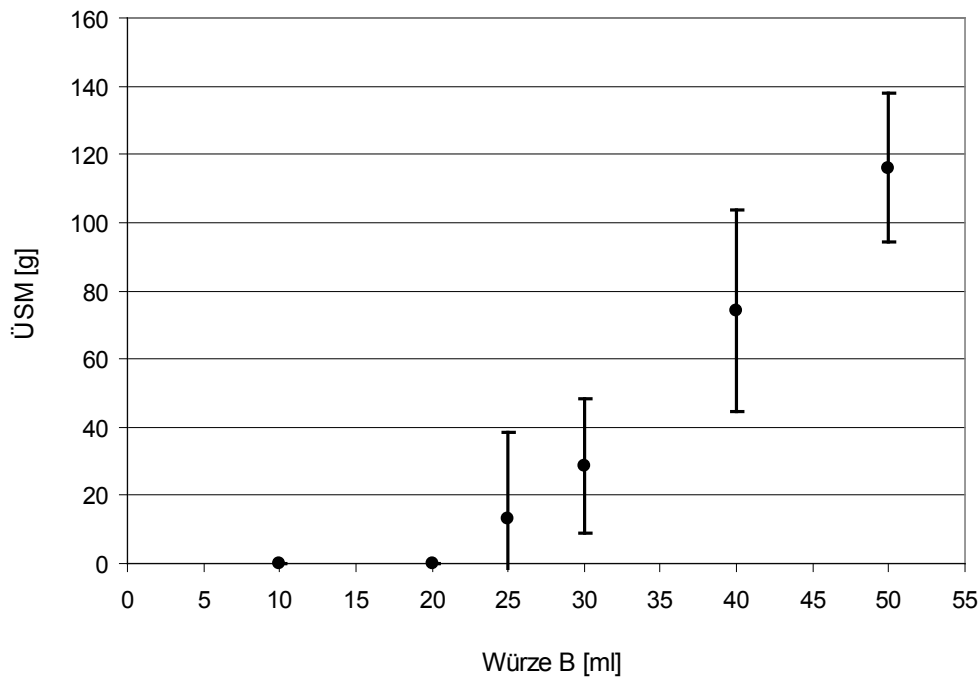


Abbildung 56: Überschäummenge von Würze B mit zunehmendem Volumen in Bonaqa[®]-Wasser (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]

Würze B erzeugte initiales Gushing erst bei einem fünffach höheren Volumen ($f = V_B/V_A$, $f \approx 25\text{ml}/5\text{ml}$, $f \approx 5$) als Würze A. Die Würze A hat daher ein fünffach höheres Gushingvermögen als Würze B.

Das Würzevolumen für initiales Gushing scheint ein geeigneter Bezugswert für das vorhandene Gushingpotenzial des zugehörigen Malzes zu sein. Malz A dürfte daher ein fünffach höheres Gushingpotenzial besitzen als Malz B.

In den nachstehenden Versuchen wurde das Ziel verfolgt, die ermittelten quantifizierten Gushingpotenziale der Malze A und B zu verifizieren.

4.5.2 Verifizierung der quantifizierten Gushingpotenziale durch ein Gushing reduzierendes Hopfenprodukt

4.5.2.1 Vorbereitung und Zugabe der Hopfenextrakt-Ethanol-Lösung

Der Gushing unterdrückende CO₂-Hopfenextrakt wurde in zunehmenden Mengen zu den beiden gushing-positiven Würzen A und B zugegeben. Der Hopfenextrakt wurde vor der Zugabe mit reinstem Ethanol vorgelöst (Ausgangslösung). Für diese Ausgangslösung wurde eine Konzentration von $c = 6 \text{ mg/ml}$ gewählt: 360 mg der homogenisierten Hopfenextrakt-Lösung wurde in einem Glasbecher gewogen und mit 60 ml zugegebenen Ethanol gelöst. Die Extrakt-Ethanol-Lösung wurde durch permanentes Rühren mit einem Rührfisch in einem homogenisierten Zustand gehalten. Die benötigten Volumen (V_{AL}) der Ausgangslösung ergeben sich rechnerisch aus den beabsichtigten Mengen an Extrakt m_{Extrakt} (in mg). Zum Beispiel wird für die Zugabe von 6 mg Extrakt 1 ml (V_{AL}) der Ausgangslösung ($c = m_{\text{Extrakt}}/V_{AL}$, $c = 6 \text{ mg/ml}$) benötigt. Das Volumen (V_{AL}) der Extrakt-Ethanol-Lösung wurde bei allen Versuchen auf ein konstantes Volumen von 2,5 ml durch weitere Zugabe von Ethanol erweitert. Auf diese Weise wurden konstant 2,5 ml Ethanol mit variierter Extraktmenge m_{Extrakt} zur Würze zugegeben. Die fertige Extrakt-Ethanol-Würze-Lösung umfasste konstant 52,5 ml. 52,5 ml dieser Lösung wurde gegen 55 ml Bonaqa[®]-Wasser substituiert.

Die erhaltenen Ergebnisse in den Abbildungen 57 und 58 werden dargestellt als übergeschäumte Menge (in g) in Abhängigkeit von der Masse an CO₂-Extrakt m_{Extrakt} (in mg). Ein Punkt steht repräsentativ für eine Flasche ($n = 1$). Die Referenzproben (50 ml Würze) enthalten für 0 mg Extrakt 2,5 ml Ethanol.

4.5.2.2 Versuchsdurchführung zur Verifizierung der quantifizierten Gushingpotenziale

Durch Zugabe eines Gushing unterdrückenden Produktes kann die Überschäumung so weit reduziert werden bis Gushing komplett unterdrückt wird (Neutralisation). Am Neutralisationspunkt ist die Wirkung Gushing induzierender Substanzen gänzlich kompensiert. Die

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

Menge des Gushing unterdrückenden Produktes zur Neutralisation von Gushing dürfte daher eine Quantifizierung des Gushingpotenzials ermöglichen.

Mit einem Hopfenprodukt (CO₂-Hopfenextrakt) wurde durch eine Konzentrationsreihe herausgearbeitet, ab welcher Menge Gushing in den Würzen A und B erstmals vollständig neutralisiert wird.

Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden ebenfalls vier Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Würze A sind in Abbildung 57, die der Würze B in Abbildung 58 dargestellt.

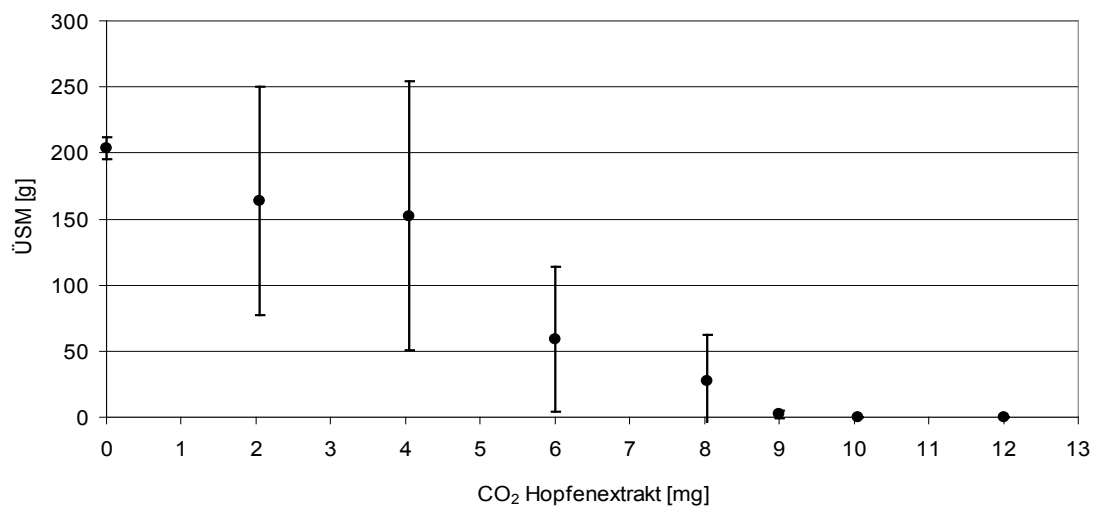


Abbildung 57: Überschäummenge von Würze A (konstantes Volumen von 50 ml) mit zunehmender Menge an CO₂-Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

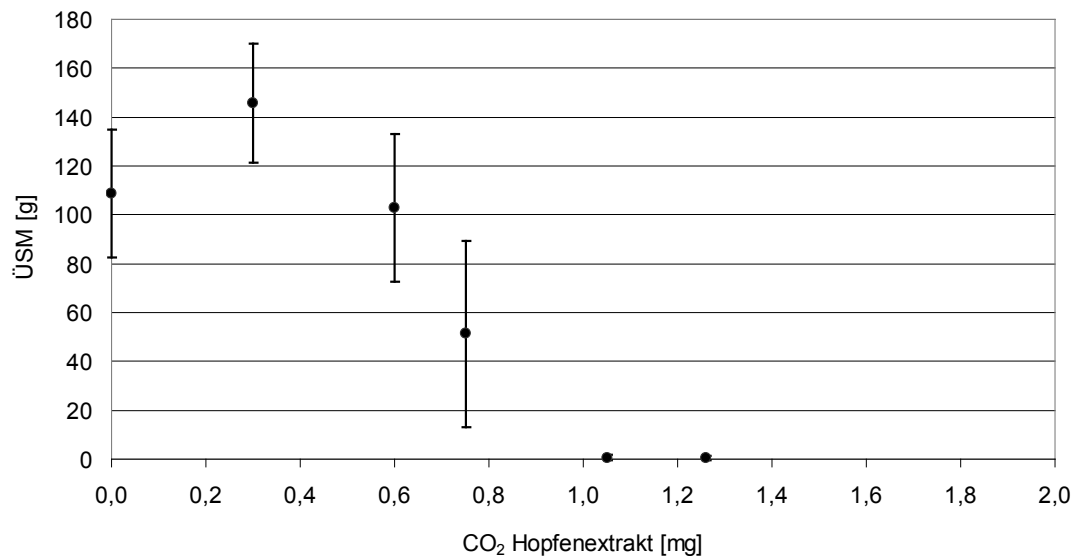


Abbildung 58: Überschäummenge von Würze B (konstantes Volumen von 50 ml) mit zunehmender Menge an CO₂-Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]

Wie zu erwarten, nahmen die Überschümmungen der Würzen A und B mit zunehmender Menge an CO₂-Hopfenextrakt bis zur vollständigen Unterdrückung ab. Der erste ermittelte Nullpunkt gilt nur, wenn die Neutralisation mit weiter zunehmender Menge an Hopfenextrakt bestehen bleibt. Gushing durch Würze A wurde reproduzierbar bei 9 mg Hopfenextrakt (m_A) neutralisiert (Abbildung 57). Für Würze B war bei etwa 1 mg Hopfenextrakt (m_B) kein Überschäumen mehr zu beobachten (Abbildung 58). Ab den jeweiligen Neutralisationspunkten der Würzen A und B blieb mit noch höheren Hopfenextraktmengen Gushing unterdrückt. Auch in dieser Methode zeigt es sich, dass Würze A ein vielfach höheres Gushingvermögen als Würze B besitzt. Demnach ist das Gushingpotenzial von Malz A in der zweiten Methode um den Vergleichsfaktor $f \approx 9$ ($f = m_A/m_B$, $f \approx 9 \text{ mg}/1 \text{ mg}$) höher als das von Malz B.

Durch „Titrieren des Hopfenextraktes zur Würze“ bis zum Punkt der Gushingneutralisation ist ebenfalls gezeigt worden, dass Würze A ein vielfach höheres Gushingvermögen besitzt als Würze B.

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

Der Gushing reduzierende Effekt des Hopfenproduktes (2. Methode) sollte im Bierprozess überprüft werden, um das Risiko für Gushing in der Industrie zu minimieren. Ist der Gushing reduzierende Effekt verifiziert worden, könnte die analytisch ermittelte Menge an Hopfenprodukt, die zur Neutralisierung von Gushing notwendig ist, als Referenzwert nützlich sein. Falls eine Korrelation besteht, könnte der Brauer die entsprechende Menge an Hopfen zugeben, um Gushing effektiv zu minimieren.

4.5.3 Überprüfen der Korrelation zwischen Überschäummenge nach MEBAK und dem neu quantifizierten Gushingpotenzial

Nach dem WT und MCT gemäß MEBAK [Anger, 2006] wird das Gushingpotenzial der Malze anhand der übergeschäumten Würzmenge bewertet. Hohe Überschümmungen deuten ein hohes Gushingpotenzial an, während nur geringes Überschäumen auf ein geringes Gushingpotenzial hinweist. Im Folgenden wird überprüft, inwiefern die übergeschäumte Menge das tatsächliche und nun mit dem erweiterten Verfahren messbare vorhandene Gushingpotenzial wiedergibt. Es soll daher die Frage beantwortet werden, ob eine Korrelation zwischen Überschümmenge und dem vorhandenen Gushingpotenzial besteht.

Die Würzen A und B (50 ml Würze in 280 ml Bonaqa[®] nach MEBAK) führten zu eindeutigem Gushing (Abbildung 55 und 56). Würze A erzeugte eine übergeschäumte Menge von etwa 200 g, während Würze B in einem Ausmaß von etwa 120 g überschäumte. Würze A wies daher eine etwa doppelt so große Überschümmenge auf als Würze B. Demnach dürfte Würze A gegenüber Würze B ein doppelt so hohes Gushingvermögen besitzen. Dies ist jedoch nicht vereinbar mit den ermittelten Vergleichsfaktoren ($f \geq 5$) der erweiterten Gushinganalysen. Hier zeigt sich der Nachteil der Detektion des Gushingpotenzials anhand der Überschümmenge. Die Überschümmenge ist bei Malzen mit sehr hohen Gushingpotenzialen durch die Nennfüllmenge (330 ml) limitiert, so dass daher vorhandene Unterschiede nicht erkannt werden können. Für Würze A scheint der Endwert bei etwa 200 g bereits ab 20 ml erreicht zu sein (Abbildung 55). Die Überschümmenge blieb konstant, obwohl höhere Mengen an Würze A und damit Gushing induzierender Substanzen zugegeben wurden. Falls eine direkte Proportionalität der Überschümmenge mit dem Würzevolumen von 200 g bei 20 ml besteht, dann sind 300 g bei 30 ml, 400 g bei 40 ml und 500 g bei 50 ml zu erwarten. Falls die nicht detektierbaren Werte richtig sind, ergibt sich für 50 ml Würze ein Vergleichsfaktor von $f_{50ml} \approx 4$ ($f_{50ml} \approx 500g/120g$). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

der erweiterten Methoden, dass Würze A ein vielfach höheres Gushingvermögen als Würze B besitzt. In diesem besonderen Fall erwies sich die Überschäummenge nach MEBAK (50 ml Würze) als ungeeignet, das Gushingpotenzial präzise zu quantifizieren. Diese Problematik der Limitierung für hohe Gushingpotenziale würde für die weiterentwickelten Analyseverfahren nicht mehr bestehen.

4.5.4 Weitere Evaluierung beider Methoden mit einer Kontrollwürze

In den folgenden Versuchen wurden beide Methoden durch eine Würzprobe weiter evaluiert, die ein bekanntes Gushingvermögen besaß. Diese Kontrollprobe wurde durch die Mischung der Würzen A und B in einem Verhältnis von 1:1 festgelegt. Mit dieser Mischprobe sind Gushingergebnisse zu erwarten, die zwischen den Einzelergebnissen der Würzen A und B liegen.

In der ersten Methode wurde gezeigt, dass Würze A bei etwa 5 ml (Abbildung 55) ein erstes Überschäumen erzeugt und Würze B bei etwa 25 ml (Abbildung 56). Zur Bestimmung des Volumens für initiales Gushing der gemischten Würze mit 50 % Würze A und 50 % Würze B wird nachstehender Rechenweg vorgeschlagen. Das Volumen für initiales Gushing wird hierzu als 100 % definiert. Dies bedeutet, dass 5 ml Würze A und 25 ml Würze B 100 % darstellen:

$$5 \text{ ml Würze A} = 100 \%$$

$$25 \text{ ml Würze B} = 100 \%$$

Auf ein einheitliches Volumen von 1 ml berechnet ergibt sich

$$1 \text{ ml Würze A} = 20 \%$$

$$1 \text{ ml Würze B} = 4 \%$$

Die gemischte Würze ergibt sich durch Kombination der Würzen A und B im selben Mischungsverhältnis:

$$1 \text{ ml Würze A} + 1 \text{ ml Würze B} = 24 \%. \quad (1)$$

Die sich stellende Frage ist, wie viel ml sind 100 % der gemischten Würze für ein erstes Überschäumen

$$X \text{ ml} = 100 \%. \quad (2)$$

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

Um X zu bestimmen, wird Gleichung 2 dividiert durch Gleichung 1:

$$X \text{ ml} / (1 \text{ ml Würze A} + 1 \text{ ml Würze B}) = 100 \% / 24 \%$$

Es ergibt sich für X:

$$X \text{ ml} = 100 / 24 \cdot (1 \text{ ml Würze A} + 1 \text{ ml Würze B})$$

$$X \approx 4,17 \text{ ml Würze A} + 4,17 \text{ ml Würze B}$$

$$X \approx 8,34 \text{ ml.}$$

Initiales Gushing wird für die Würzermischung bei etwa 8,3 ml erwartet. Die experimentell ermittelten Ergebnisse der Würzermischung (in der ersten Methode) werden in Abbildung 59 gezeigt. Zur Übersicht sind in Abbildung 60 alle Würzen (Würze A, Würzermischung und Würze B) zusammen dargestellt.

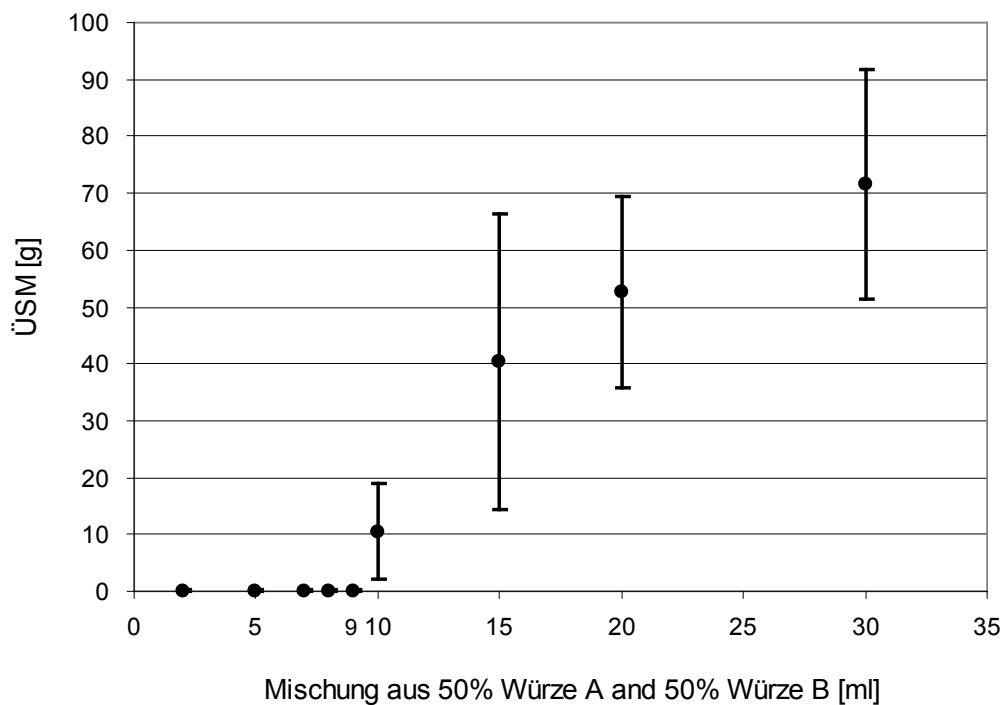


Abbildung 59: Überschäummenge der Würzermischung (50 % Würze A und 50 % Würze B) mit zunehmendem Volumen in Bonaqa[®]-Wasser (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

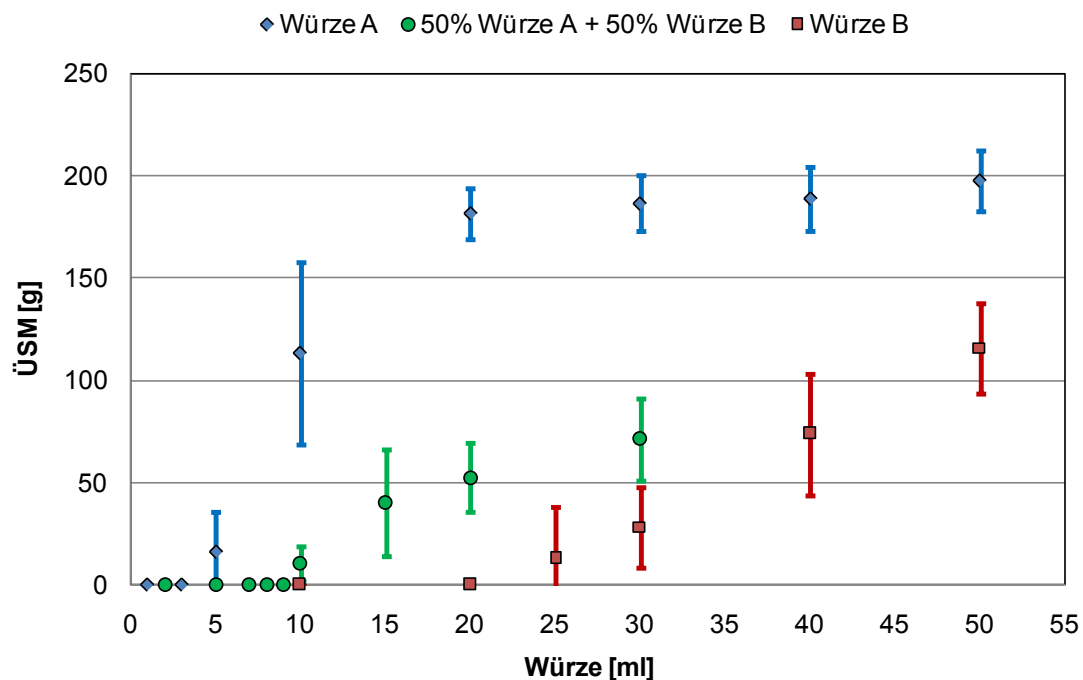


Abbildung 60: Überschäummenge der Würze A, der Würzermischung (50 % Würze A und 50 % Würze B) und der Würze B mit zunehmendem Volumen in Bonaqa[®]-Wasser (MCT, $n = 4$)

Erstes Überschäumen wurde bei 10 ml gemischter Würze detektiert. Der Startpunkt für initiales Gushing ist daher im Intervall von 9 ml bis 10 ml festzulegen, der dem berechneten Wert sehr nahe kommt. Die großen Konfidenzintervalle beginnend bei 10 ml veranschaulichen erneut die Problematik schwankender Überschäumungen. Ein charakteristischer Vorteil beider erweiterten Methoden besteht darin, dass diese Schwankungen keine Relevanz mehr besitzen; zur Quantifizierung des Gushingpotenzials genügt der Wechsel von “keinem Überschäumen” zu erstem Überschäumen in der ersten Methode bzw. der umgekehrte Fall in der zweiten Methode. Die Überschäummenge (nach MEBAK) erwies sich bei dieser Malzkonstellation (Malz A und B) als ungeeignete Messgröße die Gushingpotenziale beider Malze quantitativ zu vergleichen (Kapitel 4.5.3).

In der zweiten Methode wurden für die Würze A (50 ml) ca. 9 mg (m_A) Hopfenextrakt und für Würze B (50 ml) ca. 1 mg (m_B) benötigt, um Gushing vollständig zu unterdrücken (Abbildung 57 und 58). Folglich sind für 50 ml der gemischten Würze mit 25 ml Würze A und

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

25 ml Würze B die Hälfte von m_A und m_B zu erwarten, also $m_{A+B} \approx 5$ mg ($m_{A+B} = m_A/2 + m_B/2$, $m_{A+B} \approx 9$ mg/2 + 1 mg/2). Die experimentell ermittelten Ergebnisse der Würzemischung (in der zweiten Methode) sind in Abbildung 61 gezeigt. Zur Übersicht sind in Abbildung 62 alle untersuchten Würzen (Würze A, Würzemischung und Würze B) zusammen dargestellt.

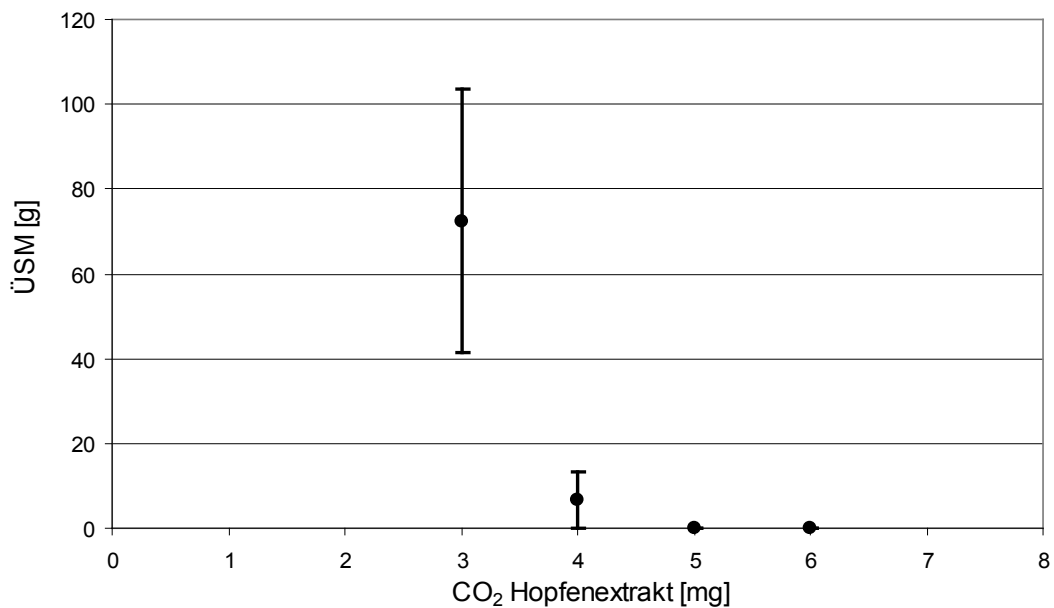


Abbildung 61: Überschäummenge der Würzemischung (konstantes Volumen von 25 ml Würze A und 25 ml Würze B) mit zunehmender Menge an CO₂-Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$) [Christian et al., 2009c]

4.5 Quantifizierung des Gushingpotenzials von Malzen

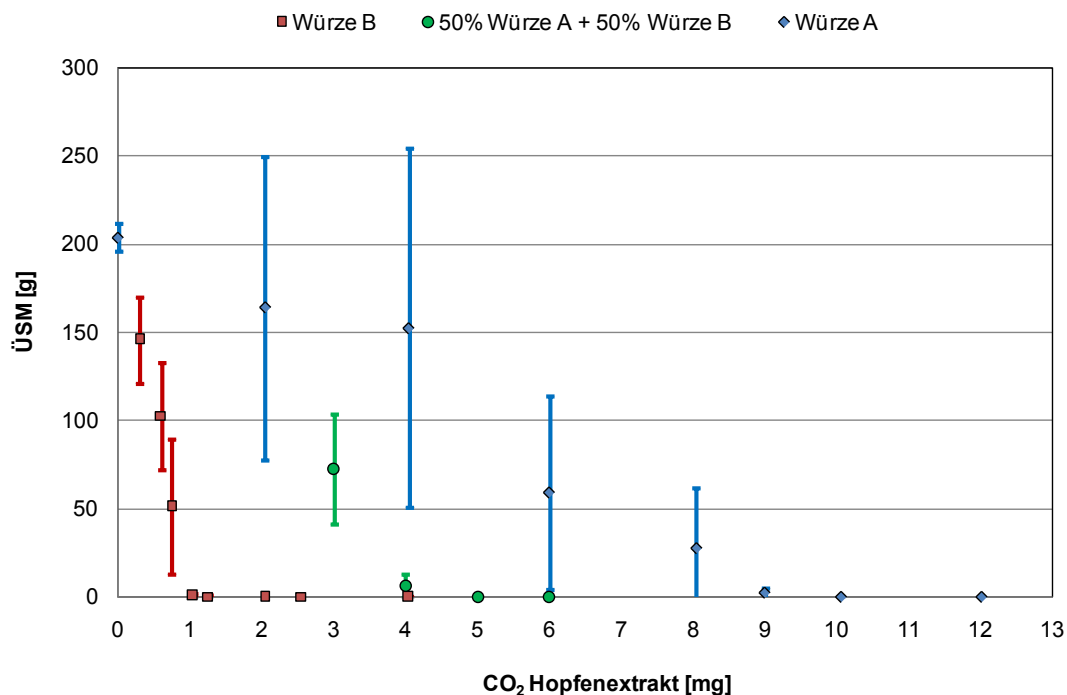


Abbildung 62: Überschäummenge der Würze B (konstant 50 ml), der Würzermischung (konstant 25 ml Würze A und 25 ml Würze B) und der Würze A (konstant 50 ml) mit zunehmender Menge an CO₂-Hopfenextrakt gelöst in Ethanol (MCT, $n = 4$)

Gushing war noch bei 3 mg Hopfenextrakt zu beobachten, das sich bei 4 mg verringerte und schließlich bei 5 mg vollständig unterdrückt wurde. Der Neutralisierungseffekt bestand für eine weiter erhöhte Hopfenextraktmenge von 6 mg. Durch die signifikante Abnahme der Überschäummenge auf null ist der Nullpunktbereich eindeutig bestimmt. Der hier detektierte Wert von 5 mg kommt dem berechneten Wert von $m_{A+B} \approx 5$ mg gleich.

Die in beiden Methoden erhaltenen Werte mit der Kontrollwürze zeigen akzeptable Ergebnisse Gushing erfolgreich präziser zu quantifizieren. Die Prinzipien beider Analysen zur Quantifizierung des Gushingpotenzials sind somit mit der eigenen zusammengestellten Kontrollprobe bestätigt worden.

Weitere Untersuchungen verschiedener Malzproben sind notwendig für die sichere Evaluierung beider Quantifizierungsmethoden.

4.6 Zerschäumungsversuche mit Würze A

Mit Hilfe der Zerschäumungsmethode wurde das Ziel verfolgt Gushing induzierende Substanzen aus dem wässrigen Malzextrakt (Würze A) möglichst vollständig durch Einleiten von N₂-Gas und Schaumgenerierung zu entfernen.

4.6.1 Versuchsbeschreibung

Würze A wurde in einem Vorlagegefäß (Höhe: 17 cm) mit einer Fritte der Porenweite 3 (16-40 µm) im Batchverfahren zerschäumt [Gabel, 2008] (Abbildung 63). Für jeweils einen Zerschäumungsversuch wurde eine neue Würze aus Malz A hergestellt und mit einer Temperatur von etwa 20 °C (Raumtemperatur) zerschäumt.

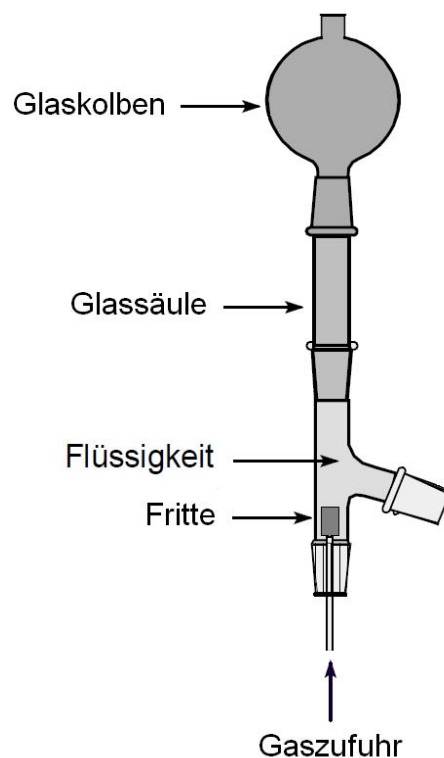


Abbildung 63: Schematischer Aufbau der Zerschäumungsapparatur als Batchverfahren

4.6 Zerschäumungsversuche mit Würze A

Für eine längere Zerschäumung wurde die Schaumsäule verlängert und mehrere Glaskolben zum „Auffangen“ des Schaums eingesetzt. Die verwendeten Glassäulen hatten einen Innendurchmesser von 3 cm und Längen von entweder 15 cm (kurze Säule) oder 25 cm (lange Säule). Am oberen Ende der Säule wurden Glaskolben aufgesetzt, die jeweils ein Volumen von 250 ml umfassten.

Die Rückstände wurden auf das Vorhandensein Gushing induzierender Substanzen untersucht. Zusätzlich wurde das Gushingverhalten des anfallenden Spumats bestimmt. Hierfür wurde die erste Quantifizierungsmethode (Kapitel 4.5.1) angewandt.

4.6.2 Zerschäumungsergebnisse

Würze A löste trotz Zerschäumung von 2,5 h Dauer Gushing ab etwa 5 ml zum ersten Mal aus (Abbildung 64).

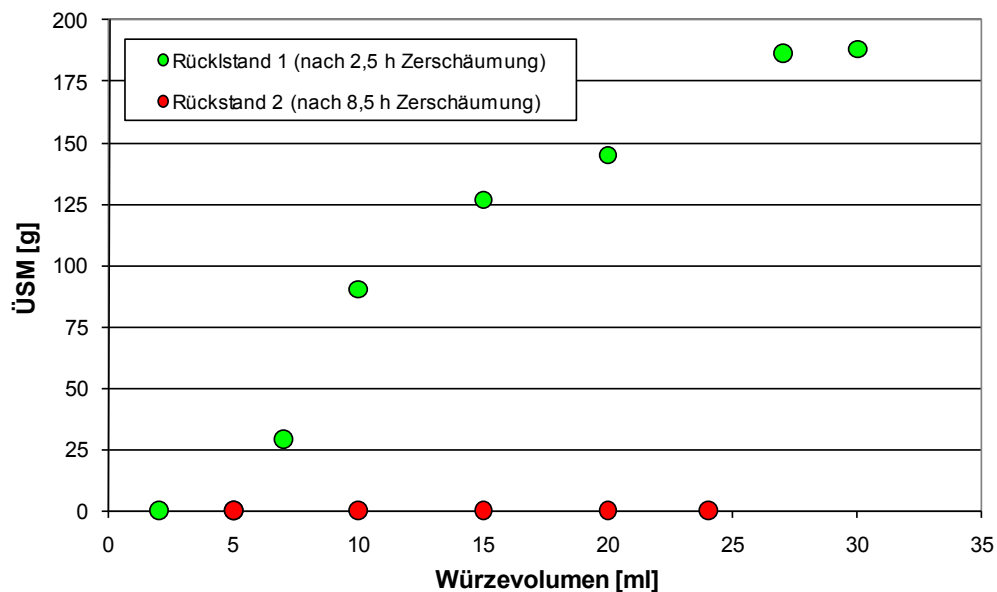


Abbildung 64: Überschäummenge des Rückstands von Würze A (nach 2,5 h und 8,5 h Zerschäumung) mit zunehmendem Volumen in Bonaqa[®]-Wasser (MCT, $n = 1$)

4.6 Zerschäumungsversuche mit Würze A

Eine deutliche Reduzierung des Gushingvermögens ist daher nicht zu erkennen. Erst nach Ausdehnung der Zerschäumung auf 8,5 h fand kein Übersäumen mehr statt. Selbst ein Rückstandsvolumen von etwa 25 ml war (nach 8,5 h Zerschäumung) nicht mehr ausreichend erstes Gushing zu verursachen.

Für die Zerschäumung der Würze A von „nur“ 2,5 h Dauer wurden eine lange und eine kurze Glassäule mit zwei Glaskolben gewählt. Der Durchfluss an N₂ betrug konstant 26 ml/min.

Für die Zerschäumungsdauer von 8,5 h wurden zwei lange Säulen mit acht Glaskolben verwendet. Hier wurde ein N₂-Durchfluss von konstant 35 ml/min eingestellt.

Die Ergebnisse belegen, dass durch die Zerschäumung Gushing induzierende Substanzen aus Würze A entfernt wurden. Bei dieser gushing-starken Würze A konnte erst nach langer Zerschäumungszeit kein Gushing mehr beobachtet werden. Im Falle von gushing-schwächeren Würzen dürften bereits kürzere Zerschäumungszeiten ausreichen, um Gushing induzierende Substanzen auf Konzentrationen in der Rückstandswürze zu reduzieren, die kein messbares Gushing mehr hervorrufen.

Die erzeugten Spumate, die mit Gushing induzierenden Substanzen angereichert waren, wurden ebenfalls auf ihr Gushingverhalten (nach dem MCT) untersucht. Nach 2,5 h Zerschäumung hatte sich eine Spumatmenge von etwa 12 g im Glaskolben angesammelt, wovon 10 ml gegen Bonaqa[®] substituiert wurden. Es kam nur zu einem leichten Aufschäumen von etwa 5 g. Ein ebenfalls verhältnismäßig geringes Übersäumen ergab sich mit dem Spumat (ca. 29 g) nach 8,5 h Zerschäumung. Hier führten 23 ml zu einer Übersäummenge von „nur“ 64 g.

Erklärungen für die geringen Übersäumungen der Spumate trotz Anreicherung Gushing induzierender Substanzen finden sich in früheren Versuchsergebnissen. Durch wiederholtes Aufschäumen hatte sich Gushing immer mehr verringert (Kapitel 4.2.9). So ist auch beim „Blubbern“ als erfolgreiche Gushing reduzierende Methode (Kapitel 4.2.8) auszugehen, dass die Fähigkeit der Substanzen Gushing auszulösen vermindert wurde.

5. Abschließende Diskussion

Bedeutende Ziele der Gushingforschung sind die chemischen Strukturen und Eigenschaften sowohl Gushing induzierender als auch Gushing unterdrückender Substanzen herauszufinden. Mit Hilfe dieser Kenntnisse lassen sich die Mechanismen leichter ergründen und besser verstehen. Zudem kann gezielt nach relevanten Inhaltsstoffen im Herstellungsprozess und in Getränkeprodukten gesucht werden. Dadurch lässt sich herausfinden, bei welchem Prozessschritt Gushing induzierende Stoffe gebildet werden und wie sie eventuell abgetrennt werden können. Ebenso kann die Entstehung Gushing unterdrückender Substanzen im Herstellungsprozess begünstigt werden.

Die erfolgreiche Reduzierung des Überschäumens durch Aufsteigen von Gas-Blasen im Produkt (Zerschäumung, „Blubbern“) bestätigt, dass Gushing induzierende Substanzen oberflächenaktive Eigenschaften besitzen. Deswegen wurden gezielt oberflächenaktive Reinstoffe (Tenside) als Modellsubstanzen mit bekannter chemischer Struktur untersucht.

Die Untersuchung mit Tensiden erbrachte die Erkenntnisse, dass für die Entstehung von Gushing die chemische Struktur spezifisch sein kann und eine Mindestkonzentration (über der kritischen Mizellbildungskonzentration) erforderlich ist.

Die Notwendigkeit einer Mindestkonzentration, nicht nur für die Entstehung von Gushing, sondern auch für die Unterdrückung, zeigen weiterentwickelte Gushinganalysen, die neue Wege einer präziseren Quantifizierung ermöglichen. Zur sicheren Evaluierung sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Mit Hilfe der Partikelanalytik erwies sich das Gushing-Tensid als geeignete Substanz Hinweise für eine neue Variante eines Gushingmechanismus zu finden. Mit detektierten Größen von 1-2 nm ist dieses Tensid ein Beispiel dafür, dass Gushing induzierende Substanzen detektierbare Größen von nur 1-2 nm besitzen können. Partikel von 1-2 nm wurden ebenfalls in Getränkeprodukten gefunden. Diese 1-2 nm großen Partikel erwiesen sich (bei der Partikelgrößenmessung) als erfolgreiche Fraktion, gushing-positive Proben (durch signifikant höher gemessene Intensitäten) von gushing-negativen Proben zu unterscheiden. Eine Unterscheidung war zudem durch höhere verbrauchte Titrationsvolumen (zur Ladungsneutralisation) für die gushing-positiven Proben möglich. Als Grund für diesen höheren Verbrauch kann die vermutlich höhere Anzahl dieser 1-2 nm großen Teilchen in den

gushing-positiven Proben diskutiert werden. In diesem Fall eignet sich die Ladungstitration als ergänzende Methode detektierte gushing-relevante Teilchen zu quantifizieren.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen aber auch, dass nicht alle Proben, in denen 1-2 nm große Teilchen detektiert wurden, zu Gushing führen. Eine Ursache hierfür könnten zu wenige Gushingsubstanzen unterhalb der notwendigen Mindestkonzentration sein. In diesem Falle ist die Ergänzung der Ladungstitration hilfreich, mit der detektierte gushing-relevante Teilchen (von z. B. 1-2 nm) quantifiziert werden. Des Weiteren ist nicht davon auszugehen, dass alle detektierte 1-2 nm große Teilchen Gushing induzierende Eigenschaften haben. Deswegen sollten für die Anwendung der kombinierten Partikelanalytik zusätzlich weitere Partikelgrößen Berücksichtigung finden. In der Untersuchung weiterer Getränkeproben hat sich ergeben, dass bei Fehlen kleinerer Partikelfraktionen, vergleichsweise wenig Titrationslösung (zur Ladungsneutralisation) benötigt wurden. Diese Proben führten zu keinem Gushing. In der weiteren Evaluierung könnten sich diese Zusammenhänge als Vorteile erweisen, das Risiko für Gushing sicherer zu beurteilen. Die kombinierte Partikelanalytik liefert hierzu exakte reproduzierbare Werte und erlaubt zusätzlich eine schnelle Untersuchung.

Eine präzise Quantifizierung von Gushing bringt die Vorteile, das Risikopotenzial von Rohstoffen exakter zu beschreiben und Einflussfaktoren im Herstellungsprozess präziser herauszuarbeiten. Dadurch ist es leichter die Gushinggefährdung sicherer einzuschätzen, neue Erkenntnisse über die Entstehung und Unterdrückung von Gushing zu gewinnen und daraus weitere technologische Maßnahmen abzuleiten. In dieser Arbeit ist es gelungen, die kombinierte Partikelanalytik und die beiden weiterentwickelten Quantifizierungsmethoden als neue analytische Methoden zu demonstrieren, die hierfür vielversprechende Wege eröffnen.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit widmete sich einem komplexen Phänomen, bekannt als Gushing, an dem seit Jahrzehnten geforscht wird und weiterhin ein großes Problem für die Brau- und Getränkeindustrie bedeuten kann. Ziele dieser Arbeit waren daher, weitere Einflussfaktoren zu finden, des Weiteren die derzeit existierenden Gushingtests zu optimieren und insbesondere ein besseres Verständnis für die Mechanismen zur Gushingauslösung zu erarbeiten. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher als weitere Anreize für Forschung und Industrie zu sehen, mit dem gemeinsamen Ziel die Gushingproblematik besser zu verstehen und zu kontrollieren.

Mit Hilfe der derzeit existierenden Gushingtests (Weihenstephaner Test und Modifizierter Carlsberg Test) wurden bereits bekannte und weitere Einflussfaktoren auf Gushing in der Würzeherstellung untersucht und verifiziert. Versuche mit einem Malz (Malz A) führten zu der Erkenntnis, dass die Temperatur der Maische ein entscheidender Parameter für die Entstehung von Gushing darstellt. Für die Maische von Malz A waren Temperaturen von $T > 80 \text{ °C}$ zur Gushingentstehung notwendig. Der erarbeitete Zusammenhang zwischen der Gushingentstehung und der Temperatur der Maische erklärt, warum sich beide Gushingtests mit unterschiedlichen Maisch- und Kochverfahren in ihren Testergebnissen unterscheiden können. Bei Malz A ist davon auszugehen, dass es neben Gushing induzierenden Substanzen auch inhibierende hervorbrachte. In diesem Fall dürften die Gushing induzierenden Substanzen erst bei höheren Temperaturen der Maische freigesetzt, gelöst oder thermisch gebildet worden sein, während die Gushing unterdrückenden bei höheren Temperaturen sukzessive thermisch inaktiviert wurden. Es hat sich gezeigt, dass die Gushing unterdrückenden Stoffe Größen in einem weiten Spektrum besaßen.

Durch die Analytik der Partikelgrößenmessung wurde mit Hilfe eines kationischen Tensids (CTAC) Hinweise für einen neuen Entstehungsmechanismus für gushing-relevante stabilisierte Mikroblasen gefunden. CTAC verursachte ab einer Mindestkonzentration, welche sich über der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) befand, deutliches Überschäumen in karbonisiertem Tafelwasser. Ein mechanischer Eintrag von Blasen durch Schütteln der Flaschen war dafür nicht notwendig. Für Konzentrationen über der kritischen Mizellbildungskonzentration wurde ein kontinuierlicher Zuwachs von Partikeln mit Ausgangsdurchmessern von 3-9 nm beobachtet. Dieser Prozess ist durch das Wachstum der Mizellen (3-9 nm) zu erklären, in deren hydrophoben Kern CO_2 -Moleküle hinein diffundieren. Nur in

Anwesenheit von CO₂ wurde ein merklicher Zuwachs an größeren Partikeln festgestellt. Stabilisierte Mikroblasen, die durch das Wachstum von Mizellen entstanden sind, wiesen Größen von einigen 100 nm auf.

Durch die Untersuchung mehrerer Tenside verschiedener Kettenlänge und Kopfgruppe konnte nur CTAC als Gushing auslösende Substanz unter den Testbedingungen identifiziert werden. Die Ergebnisse mit CTAC bestätigten erneut die Hypothese, dass Gushing erst entsteht, wenn eine Mindestkonzentration an Gushing induzierenden Substanzen vorhanden ist. Detektierte 1-2 nm große Teilchen in den CTAC-Wasser-Mischungen wurden CTAC-Monomeren zugeordnet. CTAC ist daher ein Beispiel dafür, dass 1-2 nm große Teilchen Gushing induzierende Eigenschaften besitzen können.

In Grundstoffen zur Herstellung von Apfelschorlen wurden ebenfalls Teilchen mit 1-2 nm Größe detektiert. Bei den Proben, die zu Gushing führten, wurden signifikant höhere Intensitäten für diese Partikelgrößen 1-2 nm gemessen als bei den Proben ohne Gushing. Mit Hilfe der Partikelladungstitration, die ergänzend zur Partikelgrößenmessung eingesetzt wurde (kombinierte Partikelanalytik), wurden für die Gushingproben höhere Titrationsvolumen zur Neutralisation der Gesamtoberflächenladung der Partikel verbraucht als für die Proben ohne Gushing. Die gushing-positiven Apfelgrundstoffe konnten daher von den gushing-negativen durch höhere Titrationsvolumen unterschieden werden. Die höhere Gesamtoberflächenladung wurde auf den vermutlich höheren Anteil der 1-2 nm großen Teilchen in den Gushingproben zurückgeführt. Der Vorteil der kombinierten Partikelanalytik liegt daher darin gushing-relevante Substanzen (mit Größen von z. B. 1-2 nm) zu detektieren und diese auch zu „quantifizieren“. Diese Analyse könnte sich in weiteren Evaluierungsversuchen als erfolgreiche Methode erweisen Getränkeprodukte schnell nach ihrem Risiko für Gushing zu beurteilen.

Durch Weiterentwicklung des Modifizierten Carlsberg Tests wurden zwei Analysenmethoden erarbeitet, die zum ersten Mal die Möglichkeit bieten das Gushingpotenzial von Malzen präziser zu quantifizieren. Vorteile liegen in der Methodik zur Bestimmung des Gushingpotenzials. Es wird nicht mehr die übergeschäumte Menge, die stark schwanken kann, als Bezugwert verwendet, sondern der Wechsel von keinem zu erstem Überschäumen (1. Methode) bzw. der umgekehrte Fall (2. Methode). In der ersten Methode ist dasjenige Würzevolumen relevant, das zu einem ersten Überschäumen führt, in der zweiten Methode diejenige Menge an Hopfenprodukt, bei der Gushing vollständig neutralisiert wird. Die erste Testmethode gründet sich auf der Hypothese, dass Gushing erst entsteht, wenn eine Mindestkonzentration an Gushing induzierenden Substanzen vorliegt. Erst ab einem

bestimmten Würzevolumen (Konzentration an Malzinhaltsstoffen) wurde ein erstes Übersäumen beobachtet. In der zweiten Methode bleibt die Konzentration Gushing induzierender Substanzen konstant, der Gushing induzierende Effekt wird durch entsprechende Hopfeninhaltsstoffe kompensiert. Für ein konstantes Würzevolumen von $V = 50$ ml wurde Gushing durch CO₂-Hopfenextrakt ab einer Mindestmenge vollständig unterdrückt. Mit einer eigen zusammengestellten Kontrollprobe, deren Gushingpotenzial berechnet wurde, konnten diese Zusammenhänge verifiziert werden. Beide Methoden wurden daher erfolgreich weiter evaluiert. Die weiterentwickelten Quantifizierungsmethoden lassen erhoffen, dass Einflussfaktoren auf das Gushingpotenzial von Malzen präziser herausgearbeitet werden können, so dass auf diese Weise weitere Erkenntnisse über Gushing gewonnen werden.

Die Zerschäumung erwies sich als erfolgreiche Methode Gushing induzierende Substanzen aus der Würze zu entfernen. Es hat sich gezeigt, dass im Falle der gushing-starken Würze A eine Zerschäumungszeit von 2,5 Stunden noch nicht genügt, um eine deutliche Reduzierung des Gushingverhaltens zu erzielen. Kein Übersäumen und damit eine ausreichende Abtrennung Gushing induzierender Substanzen waren bei einer verlängerten Zerschäumung von 8,5 Stunden festzustellen.

Summary

In this work the complex phenomenon gushing was investigated that is known as the spontaneous over-foaming of carbonated beverages directly after opening a bottle (or can). As gushing is still a problem for the brewing and beverage industry worldwide despite of intensive research in the last decades, this work had the aim to progress in this technological and scientific field of interest. The objectives were to get more cognitions on influencing factors, to develop further analytical approaches to predict gushing and to get further insight into the mechanisms for the development of gushing. The obtained results should be considered as further impulses for research and industry with the common aim to understand and to control this phenomenon in a better way.

By applying the acknowledged gushing tests, the Weihenstephaner Test and the Modified Carlsberg Test (according to MEBAK), further influencing factors in the wort production process were examined and verified. Experiments with one malt sample (malt A) revealed that gushing could be only observed when the mash of malt A reached temperatures of $T > 80$ °C. This demonstrates, that the the temperature of the mash is a decisive parameter for the occurrence of gushing. This is an explanation why both gushing tests with different mashing and boiling procedures can provide different results. In case of malt A, it can be assumed that gushing inducing substances were released, solved or formed thermally with increasing temperature of the mash, whereas gushing suppressing substances were gradually inactivated.

By means of the particle analysis and an aliphatic cationic surfactant (CTAC) indications for a new mechanism for the development of gushing-relevant stabilized microbubbles were found. In a concentration above the critical micelle concentration (cmc) CTAC caused distinct over-foaming in carbonated table water, even without bottle shaking. For concentrations above cmc a continuous increase of particles with starting sizes of 3-9 nm was observed. This process was explained by the growth of micelles (3-9 nm) induced by the diffusion of CO₂-molecules into the hydrophobic cores of the micelles. Only in the presence of CO₂ a clear increase of particles was observed. These particles of several 100 nm were proposed to be grown micelles, which are gushing-relevant stabilized microbubbles. By examining of surfactants with similar structures under constant test conditions, CTAC was characterized as typical for gushing regarding the length of hydrophobic part and kind of head group. The results with CTAC confirm the hypothesis once more, that gushing can only occur when

gushing inducing substances reach a minimum concentration. In the CTAC-water-solution particles of 1-2 nm were detected, which were attributed to CTAC-monomers. CTAC is thus an example that particles with sizes of 1-2 nm can have gushing inducing capabilities.

The combined particle analysis was successfully applied for beverage products (for producing fruit spritzers) to predict gushing. In the test samples for producing apple spritzers putative gushing causing particles with sizes of only 1–2 nm were identified. For these particle sizes significantly higher stray light intensities were measured for the gushing-positive samples than for the gushing-negative ones. The particle charge titration method revealed higher titrated volumes for the gushing-positive samples (to neutralize the entire particle surface charge) than for the gushing-negative ones. That is why the higher titrated volumes were associated with higher amounts of particles with sizes of 1–2 nm. Accordingly, the titrated volume for charge-neutralization was proposed as measurement parameter to “quantify” gushing-relevant particles (e.g. with sizes of 1-2 nm) in order to estimate the risk for gushing. In further beverage products (for producing apple-cherry-spritzers) small particles were not detected, which explains why considerably lower titrated volumes were used and no gushing was observed. In the further evaluation, the combined particle analysis could prove to be a successful method to estimate beverage products for their gushing propensity. This analysis provides exact and reproducible results and allows rapid measurements.

By modification of the Modified Carlsberg Test two methods were created, that provide the opportunity for the first time to quantify gushing more precisely. The advantages are the methodology to determine gushing. Not the over-foaming amount, which can fluctuate, is the measure, but the change is recorded from “no over-foaming” to first over-foaming (1st method) and the reverse case (2nd method). The proposed measurement parameters to quantify gushing is in the first method the wort volume for observing initial gushing, and in the second method the amount of hop product being necessary to neutralize gushing for the first time. The first method is based on the hypothesis that gushing can only occur when gushing inducing substances reach a minimum concentration. Only from a certain wort volume (concentration of malt solutes) initial over-foaming was observed. In the second method the concentration of gushing inducing substances remains constant (by applying a constant wort volume) and the gushing inducing effect is compensated by respective hop substances. For a constant wort volume ($V = 50$ ml) Gushig was completely suppressed by a minimum amount of CO₂-hop extract. The evaluation of both methods was successfully continued by applying a self-created sample with known gushing capability. The introduced

quantifying methods enable the chance for the first time to work out influencing factors on gushing more precisely.

The foam fractionation has proven to be a successful method for removing gushing inducing substances from gushing wort. In case of gushing-intensive wort A, a minimum foaming period of some hours were necessary to aim a distinct reduction of gushing. The foam fractionation demonstrates procedural opportunities to minimize gushing by utilizing the surface-active capabilities of gushing inducing substances.

7. Literaturverzeichnis

- Aastrup, S.; Legind-Hansen, P. und Nielsen, H.: Enzymatischer Abbau der Gushing-Neigung im Bier, *Brauwelt* 135, 1995, S. 1385-1387.
- Adamson, A. W. und Gast A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- Akagi, T.; Wang, X.; Uto, T.; Baba, M.; Akashi, M.: Protein direct delivery to dendritic cells using nanoparticles based on amphiphilic poly(amino acid) derivatives, *Biomaterials* 28, 2007, S. 3427-3436.
- Akpo, C. C.: Neuartige anionische und selbst-assemblierbare Tenside mit dendritischem Molekülaufbau, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2005.
- Anger H.-M. (Ed.): *Brautechnische Analysenmethoden*, Band Rohstoffe, 2006, S. 260-265
- Bach, H.-P.; Görtges, S.; Burger, K. und Schneider, R.: Das Wildwerden oder Übersäumen (Gushing) des Sektes, *Der Deutsche Weinbau*, 2001, S. 36-41.
- Backleh, M.: Zur Effizienz der Zerschäumungsanalyse bei der Anreicherung von Inhaltsstoffen aus pflanzlichen Lebensmitteln, Dissertation, TU München, 2001.
- Bakker, M. G. und Granger, E.L.: Studies of cetylpyridinium chloride and cetylpyridinium salicylate in solution and adsorbed on silica surfaces using X- and W band electron paramagnetic resonance spectroscopy, *Langmuir* 17, 2001, S. 2346-2356.
- Bauchhage, K.: Nutzung unterschiedlicher Streulichtanteile zur Partikelgrößenbestimmung in dispersen Systemen, *Chem.-Ing.-Tech.* 65, 1993, S.1200-1205.
- Becker, R. und Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Phys.* 24, 1935, S. 719-752.
- Bellmer, H.-G.: Forschungsprojekt "Gushing", *Brauwelt* 135, 1995, S. 1167-1170.
- Bergler, F.: *Physikalische Chemie für chemisch-technische Assistenten*, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1987.
- Berner, S. H.: Anreicherung und Separation von pathologischen Prionprotein (PrPSc) aus Rinderhirn mittels Zerschäumungsanalyse, Dissertation, TU München, 2007.
- Blechová, P.; Havlová, P. und Havel, J.: The study of premature yeast flocculation and its relationship with gushing of beer, *Monatsschrift für Brauwissenschaft*, 2005, S. 64-78.

-
- Brenner, M .P. und Lohse, D.: Dynamic equilibrium mechanism for surface nanobubble stabilization, *Physical Review Letters* 101, 2008.
- Brezesinski, G. und Mögel, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993.
- Brown, W.: *Dynamic Light Scattering*, Oxford Science Publication, 1993.
- Bücheler, S.: *Untersuchungen von Bier unter Ausschankbedingungen*, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde (seit 2008: Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme), TU München, 2003.
- Burkert, B.: *Untersuchungen zu den strukturellen Ursachen von Primärem Gushing*, Dissertation, TU München, 2006.
- Carrington, R.; Collett, R. C.; Dunkin, I. R. und Halek, G.: Gushing promoters and suppressants in beer and hops, *J. Inst. Brew.* 78, 1972, S. 243-254.
- Chapman, D.L., *Phil. Mag.* 25, 1913, S.75.
- Christian, M.; Ilberg, V.; Aydin, A. A.; Titze, J.; Jacob, F. und Parlar, H.: New gushing mechanism proposed by applying particle size analysis and several surfactants, *BrewingScience* 62, 2009, S. 100-107 (b).
- Christian, M.; Ilberg, V.; Titze, J.; Friess, A.; Jacob, F. und Parlar, H.: Gushing laboratory tests as successful methods for obtaining new cognitions on gushing, *BrewingScience* 62, 2009, S. 83-89 (a).
- Christian, M.; Ilberg, V.; Titze, J.; Parlar, H. und Jacob, F.: New ideas for quantifying the gushing potential of malt, *BrewingScience* 62, 2009, S. 164-170 (c).
- Christian, M.; Titze, J.; Ilberg, V. und Jacob, F.: Combined particle analysis as a new tool to predict gushing shown with alcohol-free beverage products, *BrewingScience* 63, 2010, S. 72-75.
- Cui, X.; Mao, S.; Liu, M.; Yuan, H. und Du, Y.: Mechanism of surfactant micelle formation, *Langmuir* 24, 2008, S. 10771-10775.
- Curtis, N. S.; Ogie, P. J. und Carpenter, P. M.: Studies of Gushing, II: Examination of some brewing factors, *J. Inst. Brew.* 67, 1961, S. 422-427.
- D'Arrigo, J. S.: *Stable gas-in-liquid emulsions*, Elsevier Verlag, Amsterdam, 1986.

-
- Deckers, S. M.; Gebruers, K.; Baggerman, G.; Lorgouilloux, Y.; Delcour, J. A.; Michiels, C.; Derdelinckx, G.; Martens, J. und Neven, H.: CO₂-Hydrophobin structures acting as nanobombs in beer, Part 1: A critical review of hypotheses and mechanisms, *BrewingScience* 63, 2010, S. 54-61.
- Dietrich, H.; Schäfer, E. und Schöpplein, E.: A new control possibility during the fining of fruit juices: application of a streaming current detector, *Flüssiges Obst* 58, 1991, S. 354-359.
- Donhauser, S.; Weideneder, A.; Winnewisser, W. und Geiger, E.: Test zur Ermittlung der Gushingneigung von Rohfrucht, Malz, Würze und Bier, *Brauwelt* 130, 1990, S. 1317-1320.
- Dörfler, H. D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, 2002.
- Draeger, M.: Physikalische Überlegungen zum Thema Gushing, *Brauwelt* 136, 1996, S. 259-264.
- Farkas, L.: The velocity of nucleus formation in supersaturated vapors, *Z. Phys. Chem.*, 1927.
- Fehn, C.: *Untersuchungen zur Stabilität von Tensidschäumen*, Dissertation, Universität Bayreuth, 2006.
- Fischer, S.: *Blasenbildung von in Flüssigkeiten gelösten Gasen*, Dissertation, TU München, 2001.
- Fischer, S.; Schwill-Miedaner, A.; Ilberg, V. und Sommer, K.: Untersuchung von Einflussfaktoren des Gushingphänomens, *Brauwelt* 137, 1997, S. 210-214.
- Franke, D.; Pahl, M. und Vesting, M.: Theorie zur Existenz von Mikroblasen in Getränken, *Brauwelt* 135, 1995, S. 1944-1949.
- Gabel, L.: *Zur Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbtechnischen Maßstab am Beispiel von Humulus lupulus L. und Rosmarinus officinalis L.*, Dissertation, TU München, 2008.
- Gardner, J.: The mechanism of gushing – A Review, *J. Inst. Brew.* 79, 1973, S. 275-283.
- Gardner, R. J.; Laws, D. R. J. und McGuinness, J. D.: The suppression of gushing by the use of hop oil, *J. Inst. Brew.* 79, 1973, S. 209-211.
- Gastl, M.; Zarnkow, M. und Back, W.: Gushing - a multicausal problem! *Brauwelt International* 27, 2009, S. 16-20.

-
- Gerken, B. M.: Zur Effizienz der Anreicherung und Isolierung von Oxidoreduktasen mit Hilfe der Zerschäumungsanalyse, Dissertation, TU München, 2005.
- Gjertsen, P.: Gushing in Beer, *The Brewers Digest* 42, 1967, S. 80-84.
- Gjertsen, P.; Trolle, B. und Andersen, K.: Weathered barley as a contributory cause of gushing in beer, *EBC Congr.*, 1963, Brussels, S. 320-341.
- Gómez-Díaz, D.; Navaza, J. M. und Sanjurjo, B.: Density, kinematic viscosity, speed of sound, and surface tension of tetradecyl and octadecyl trimethyl ammonium bromide aqueous solutions, *J. Chem. Eng.* 52, 2007, S. 2091-2093.
- Gosset, W. S.: The probable error of a mean. *Biometrika* 6, 1908, S. 1-25.
- Gouy, G., *Ann. Phys.* 7, 1917, S. 129.
- Gouy, G., *J. Phys.* 9, 1910, S. 457.
- Grievies, R. B.: Adsorptive bubble separation methods, *Treatise on Analytical Chemistry*, 1982, S. 371-448.
- Gschwendtner, O.: Anreicherung von Pflanzenproteinen mit Hilfe der adsorptiven Zerschäumung, Dissertation, TU München, 2000.
- Guggenberger, J. und Kleber, W.: Über den Mechanismus des Wildwerdens von Bier, *Proc. EBC Congr.*, 1963, Brüssel, S. 299-363.
- Guggenberger, J.: Ein Beitrag zur Klärung von Fragen der Bindung und Entbindung von Kohlensäure in Bier und anderen kohlensäurehaltigen Getränken, *Brauwissenschaft* 15, 1962, S. 396-399.
- Haikara, A.; Sarlin, T.; Nakari-Setälä, T. und Penttilä, M.: Method for determining a gushing factor for a beverage, United States, 2005, Patent Application Publication (US 2005/0014204 A1).
- Hanke, S.; Kern, M.; Herrmann, M.; Back, W.; Becker, T. und Krottenthaler, M.: Suppression of gushing by hop constituents, *BrewingScience* 62, 2009, S. 181-186.
- Harvey, E. N., McElroy W. D., Whiteley, A. H., Warren G. H. und Pease D. C.: Bubble formation in animals, *J. Cell and Comp. Phys.* 24, 1944, S. 133-146.
- Hégyrová, B.; Farková, M.; Macuchová, S.; Havel, J. und Preisler, J.: Investigation of relationships between barley stress peptides and beer gushing using SDS-PAGE and MS screening, *J. Sep. Sci.* 32, 2009, S. 4247-4253.
- Helmholtz, H. v.: Studien über elektrische Grenzschichten, *Ann. Physik* 7, 1879.

-
- Henry, W.: Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1803.
- Hippeli, S. und Elstner, E. F.: Are hydrophobins and/or non-specific lipid transfer proteins responsible for gushing in beer? New hypothesis on the chemical nature of gushing induced factors. Z. Naturforsch. 57c, 2002, S. 1-8.
- Hippeli, S. und Hecht, D.: The role of ns-LTP1 and proteases in causing primary gushing, Brauwelt International 27, 2009, S. 30-34.
- Hoffmann, H. und Ulbricht, W.: Faszinierende Phänomene in Tensidlösungen, Chemie in unserer Zeit, 1995.
- Ilberg, V.: Untersuchung des Abscheidemechanismus von Submikrometerpartikeln an Membranen, Dissertation, TU München, 1996.
- Ilberg, V.; Titze, J.; Christian, M.; Jacob, F. und Parlar, H.: Current developments and findings in rapid gushing test analysis, Brauwelt International 27, 2009, S. 22-25.
- Jacob, F.: Calcium – Oxalsäure – Technologische Relevanz, Brauwelt 28/29, 1998, S. 1286-1287.
- Jones, S. F., Evans, G. M. und Galvin, K. P.: Bubble nucleation from gas cavities – a review, Advances in Colloid and Interface Science 80, 1999, S. 27-50.
- Kappler, E.: Die Brownsche Molekularbewegung, Die Naturwissenschaften, 1939.
- Karger, B. L.; Grieves, R. B.; Lemlich, R.; Rubin, A. J. und Sebba, F.: Nomenclature recommendations for adsorptive bubble separation methods, Sep. Sci. 2, 1967, S. 401–404.
- Kastner, H.: Das Wildwerden des Malzbieres, Wochenschrift für Brauerei 26, 1909, S. 169-170.
- Kaszuba, M.; McKnight D.; Connah M. T.; McNeil-Watson F. K. und Nobbmann U.: Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering, J. Nanopart. Res., 2008.
- Khanal, A.; Yusa, S. und Nakashima, K.: Fabrication of nanoaggregates of a triple hydrophilic block copolymer by cetyltrimethylammonium chloride binding, Langmuir 23, 2007, S. 10511-10517.
- Koglin, B.: Systematik der Dispergiermittel, Chem.-Ing.-Tech. 46, 1974, S. 720-725.
- Kunert, M.; Sacher, B. und Back, W.: Ergebnisse einer Umfrage in deutschen Brauereien zum Thema "Gushing", Brauwelt 141, 2001, S. 350-362.

-
- Kunze, W.: Technologie Brauer & Mälzer, VLB Berlin, Berlin, 2007.
- Laitila, A., Sarlin, T., Kotaviita, E., Huttunen, T., Home, S. und Wilhelmson, A.: Yeasts isolated from industrial maltings can suppress *Fusarium* growth and formation of gushing factors, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol* 34, 2007, S. 701-713.
- Laws, D. R. J. und McGuinness, J. D.: Origin and estimation of the gushing potential of isomerized hop extracts. *J. Inst. Brew.* 78, 1972, S. 302-308.
- Liepe, F.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 4: Stoffvereinigen in fluiden Phasen, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- Liger-Belair, G.: The physics and chemistry behind the bubbling properties of champagne and sparkling wines: A State-of-the-Art Review, *J. Agric. Food Chem.* 53, 2005, S. 2788-2802.
- Lilge, D.: Photonenkorrelationsspektroskopische Untersuchung der Diffusion von ionischen Mizellen, Dissertation, Universität Bielefeld, 1983.
- Ljunggren, S. und Eriksson J. C.: The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, S. 151-155.
- Lowe, D. P. und Arendt, E. K.: The use and effects of lactic acid bacteria in malting and brewing with their relationships to antifungal activity, mycotoxins and gushing: A review, *J. Inst. Brew.* 110, 2004, S. 163-180.
- Lubetkin, S. D. und Blackwell, M.: The nucleation of bubbles in supersaturated solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 126, 1988, S. 610-615.
- Lubetkin, S. D.: Bubble nucleation and growth, controlled particle, droplet and bubble formation, Wedlock D. J. (Hrsg.), Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1994.
- Lyklema, J.: Elektrische Doppelschichten: Elektrostatik und Elektrodynamik. *Chem.-Ing.-Tech.* 71, 1999, S. 1364-1369.
- Lyklema, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol. 1: Solid-Liquid Interphases*, London: Academic Press, 2000.
- Maas, K.: Adsorptive bubble separation methods, *Methodicum Chemicum*, Korte, F. (Hrsg.), Academic Press, New York, 1974, S. 165-171.
- Manegold, E.: *Schaum, Chemie und Technik* Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, 1953.
- Meschede, D.: *Gerthsen Physik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.

-
- Miedaner, H. (Ed.): Brautechnische Analysenmethoden, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), 4th Ed., Vol. II, Freising, 2002, S. 95-96.
- Mulhearn, P. J.: Distribution of microbubbles in coastal waters, *J. Geophys. Res.* 86, 1981, S. 6429-6434.
- Müller, R. H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wiss. Verl. Ges., Stuttgart, 1996.
- Müller, R. H. und Schuhmann R.: Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, Wiss. Verl. Ges., Stuttgart, 1996.
- Narziss, L.: Abriss der Bierbrauerei, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- Niessen, L.; Donhauser, S.; Weideneder, A.; Geiger, E. und Vogel, H.: Mykologische Untersuchungen an Cerealien und Malzen im Zusammenhang mit dem Wildwerden (Gushing) des Bieres, *Brauwelt* 132, 1992, S. 702-714.
- Ostwald, W. und Siehr, A.: Über Zerschäumungsanalyse, *Colloid & Polymer Science*, 1937.
- Ostwald, W.; Siehr, A. und Mischke, W.: Zerschäumungsanalyse, *Fermentforschung*, 1941.
- Patton, P. A. und Lee, D. T.: Charge Analyses: Powerful tools in wet-end optimization, *Tappi Journal*, 1993, S. 107-115.
- Parlar, H.; Gschwendtner, O.; Anschutz, A.; Leupold, G. und Görg, A.: Influence of selected parameters on the isoelectric adsorptive bubble separation (IABS) of potato proteins, *Advances in Food Sciences* 23, 2001.
- Pellaud, J.: Gushing: State of the Art, *Cerevisia* 27, 2002, S. 189-205.
- Perger, T.-M. und Bešter-Rogac, M.: Thermodynamics of micelle formation of alkyltrimethylammonium chlorides from high performance electric conductivity measurements, *J. Colloid Interface Sci.* 313, 2007, S. 288-295.
- Prins, A.: Principles of foam stability, *Advances in Food Emulsions and Foam*, Elsevier Applied Science, London, 1988.
- Quintela, P. A.; Reno, R. C. S. und Kaifer, A. E.: Cryptand 222 complexation of anionic surfactant counterions. Drastic decrease of the critical micelle concentration of sodium dodecyl and sodium decyl sulfates, *J. Phys. Chem.* 91, 1987, S. 3582-3585.
- Rammert, M.: Zur Optimierung von Hochleistungsabfüllanlagen für CO₂-haltige Getränke, Dissertation, Paderborn, 1993.

-
- Rath, F.: Gushing in 2008 - trialling the "Modified Carlsberg test", *Brauwelt International* 27, 2009, S. 26-29.
- Reinert, U.; Blaschke, H. und Brockstieger, U.: *Technische Statistik in der Qualitätssicherung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999.
- Roberts, G.: *Langmuir Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
- Roth, T.: *Verminderung des Stoffübergangs an wässrigen Oberflächen durch grenzflächenaktive Stoffe*, Dissertation, Karlsruhe, 1986.
- Rudin, A. D. und Hudson, J. R.: Significance of isohumulone and certain metals in gushing beers, *J. Inst. Brew.* 64, 1958, S. 317-318.
- Sahu, K. K., Hazama, Y. und Ishihara, K. N.: Gushing in canned beer: The effect of ultrasonic vibration, *J. Colloid and Interface Sci.*, 302, 2006, S. 356-362.
- Sarlin, T.; Nakari-Setälä, T.; Linder, M.; Penttilä, M. und Haikara, A.: Fungal Hydrophobins as predictors of the gushing activity of malt, *J. Inst. Brew.* 111, 2005, S. 105-111.
- Sarlin, T.; Vilpola, A.; Kotaviita, E.; Olkku, J. und Haikara, A.: Fungal Hydrophobins in the Barley-to-Beer Chain, *J. Inst. Brew.* 113, 2007, S. 147-153.
- Schmölzer S.: *Kinetik der Vesikelbildung in kationischen Tensidsystemen*, Dissertation, Universität Bayreuth, 2003.
- Schubert, H.: *Emulgiertechnik Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*, Behr's Verlag, 2005.
- Schubert, R.: *Liposomen in Arzneimitteln, Pharmazeutische Technologie: Moderne Arzneiformen*, Müller R. H. und Hildebrandt G. E. (Eds.), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1998, S. 219.
- Schulze, G.: *Absorption von einzelnen Gasblasen in entgastem und vorbeladenem Wasser*, Dissertation, 1985.
- Schumacher, T.: Gushing in Fruchtsaftschorlen – Ursachen und Gegenmaßnahmen, *Flüssiges Obst* 69, 2002, S. 304-310.
- Schur, F.: Gushing tendency and foam stability, *Brauwelt International* 19, 2001, S. 302-304.
- Shaw, D. J.: *Introduction to colloid and surface chemistry*, Butterworths, London, 1966.
- Stern, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, *Z. Electrochem.* 30, 1924, S. 508-516.

-
- Stübner, M.; Lutterschmid, G.; Vogel, R. F. und Niessen, L.: Heterologous expression of the hydrophobin FcHyd5p from *Fusarium culmorum* in *Pichia pastoris* and evaluation of its surface activity and contribution to gushing of carbonated beverages, *International Journal of Food Microbiology*, 141, 2010, S. 110-115.
- Tadros, T. F.: *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- Tascioğlu, S.: Micellar solutions as reaction media, *Tetrahedron* 52, 1996, S. 11113-11152.
- Thormälen, I.: Grenze der Überhitzbarkeit von Flüssigkeiten – Keimbildung und Keimaktivierung, Dissertation, TU München, 1985.
- Titze, J. und Ilberg, V.: Ladungstiteration zur Charakterisierung hochmolekularer Stickstoffverbindungen während des Würzekochens, *Brauwelt* 150, 2010, S. 456-459.
- Titze, J.; Christian, M.; Ilberg, V. und Jacob, F.: Particle analysis – A combined method to analyze the colloidal characteristics of particles, *BrewingScience* 63, 2010, S. 62-71.
- Titze, J.; Ilberg, V.; Friess, A., Jacob, F. und Parlar, H.: Enhanced long term stability measurement using a charge analyzing system, *Proc. 31st EBC Congr.*, Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 2007, Germany, S. 718-735.
- Titze, J.; Ilberg, V.; Jacob, F. und Parlar, H.: Possibilities for using the charge titration method for assessing chemical-physical beer stability, Part 1, *Brauwelt International* 3, 2009, S. 130-133 (a).
- Titze, J.; Ilberg, V.; Jacob, F. und Parlar, H.: Possibilities for using the charge titration method for assessing chemical-physical beer stability, Part 2, *Brauwelt International* 4, 2009, S. 212-215 (b).
- Turkowsky, A.: Einfluss von Umgebungsfaktoren auf Oberflächeneigenschaften und Adsorptionsverhalten von Mikroorganismen, Dissertation, TU Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 1993.
- Uraizee, F. und Narsimhan, G.: Foam fractionation of proteins and enzymes, *J. Enzyme Microb. Technol.* 12, 1990.
- Vaag, P.; Riis, P.; Knudsen, A.-D.; Pedersen, S. und Meiling, E.: A simple and rapid test for gushing tendency in brewing materials, *Proc. EBC Congr*, 1993, Oslo, S. 155–162.
- Verwey, E. J. W. und Overbeek, J. Th. G.: *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam – New York, 1948.
- Visser, J.: The adhesion of colloidal polystyrene particles to cellophane as a function of pH and ionic strength, *J. Colloid Interface Sci.* 55, 1976, S. 664-677.

-
- Volmer, M. und Weber, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden, Z. Phys. Chem., 1926.
- Wang, J.; Zhao, S.; Jiang, X.; Shi, D.; Shi, W. und Zhao, C.: Identification of beer gushing caused by microbial infection of schooner barley, J. Am. Soc. Brew. Chem. 68(2), 2010, S. 96-100.
- Weideneder, A.: Untersuchungen zum malzverursachten Wildwerden (Gushing) des Bieres, Dissertation, TU München, 1992.
- Wershofen, T.: Gushing - Ein überschäumend spritziges Erlebnis, Brauwelt 144, 2004, S. 1061-1063.
- Weigl, B.: Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen, Dissertation, TU München, 2004.
- Wilt, P. M.: Nucleation rates and bubble stability in water-carbon dioxide solution, J. Colloid Interface Sci. 112, 1986.
- Winkelmann, L. und Hinzmann, E.: The gushing puzzle – parts are still missing, Brauwelt International 27, 2009, S. 13-15.
- Wu, J.; Li, N.; Zheng, L.; Li, X.; Gao, Y. und Inoue, T.: Aggregation behavior of polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (Tween 20) in imidazolium based ionic liquids, Langmuir 24, 2008, S. 9314-9322.
- Zapf, M. W.: Charakterisierung oberflächenaktiver Proteine aus *Fusarium* spp. und deren Einfluss auf die Blasenstabilisierung in Bier, Dissertation, TU München, 2006.
- Zarnkow, M. und Back, W.: Neue Erkenntnisse über gushingauslösende Substanzen, Brauwelt 141, 2001, S. 363-370.
- Zepf, M. und Geiger, E.: Gushing problems caused by calcium oxalate, Part 1, Brauwelt International 18, 2000, S. 473-475.
- Zepf, M. und Geiger, E.: Gushing problems caused by calcium oxalate (2), Brauwelt International 19, 2001, S. 420-421.
- Zepf, M.: Gushing-Ursachenfindung anhand von Modellversuchen, Dissertation, TU München, 1998.
- Zuidberg, A. F.: Physics of foam formation on a solid surface in carbonated liquids, Dissertation, Wageningen, 1997.

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Manuel Konstantin Christian

Geburtsdatum: 6. August 1979

Geburtsort: Nürnberg

AUSBILDUNG

Promotion TU München

Seit Okt. 2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter

am Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und
Lebensmittelqualität

Studium TU München

Studiengang: Brauwesen und Getränketechnologie

Abschluss: *Dipl.-Ing. Univ.*

Grundwehrdienst Bayreuth und Roth b. Nbg.

Schulbildung *Allgemeine Hochschulreife*

Richard-Wagner-Gymnasium, Bayreuth

Grundschule: Volksschule Bayreuth-Lerchenbühl

Volksschule Hollfeld-Wonsees-Plankenfels