

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und
Chemische Lebensmitteltechnologie

Zur Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbtechnischen Maßstab am Beispiel von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L.

Lorenz Gabel

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

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Back

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (Zonguldak Univ./ Türkei) H. Parlar

2. Univ.-Prof. Dr. R. Meyer-Pittroff (i.R.)

3. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. A. K. Bledzki (Universität Kassel)

Die Dissertation wurde am 27.03.2008 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 19.06.2008 angenommen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (Zonguldak Univ./ Türkei) H. Parlar für die Bereitstellung des äußerst interessanten Themas sowie für die fachliche und finanzielle Unterstützung. Im gleichen Atemzug möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. K. Glas für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit bedanken.

Mein weiterer Dank gilt den Prüfungsvorsitzenden Herrn Prof. Dr. K. Sommer bzw. Herrn Prof. Dr. W. Back sowie, neben Herrn Prof. Dr. H. Parlar als 1. Prüfer, den beiden weiteren Prüfern Herrn Prof. Dr. R. Meyer-Pittroff und Herrn Prof. Dr. A. K. Bledzki, die einen nicht unerheblichen Teil ihrer Arbeitszeit mit der Beurteilung dieser Arbeit opferten.

Für die apparative Ausstattung hinsichtlich Analysengeräten und Komponenten für die Zerschäumungsapparaturen bedanke ich mich bei folgenden Personen: Herrn K.-H. Bromig, Herrn K. Scholz, Herrn P. Rauscher, Herrn J. Wagner und Herrn A. Seitzl.

Mein Dank gilt weiterhin Frau Dr.-Ing. Ch. Schönberger (Barth-Haas Group), Herrn C. Ruiz (HVG e.G. Wolnzach), Frau Dr.-Ing. S. Grüner und Herrn Dr. F. Otto (Raps-Forschungszentrum) für den problemlosen Bezug von Rohware und Informationen.

Die von Gastwissenschaftlern und Studenten angefertigten Forschungsarbeiten leisteten einen nicht unerheblichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit. Daher möchte ich mich recht herzlich bei ihnen bedanken.

Da ich mich bei der Anfertigung von Veröffentlichungen und Präsentationen auf die Unterstützung von Herrn A. Friess bei Formulierungs- und Formatierungsangelegenheiten stets verlassen konnte, gilt auch ihm ein besonderer Dank.

Für die Durchführung von Analysen mit mehr oder weniger erfreulichen Resultaten, die aber in keinster Weise auf die an der Durchführung beteiligten Personen zurückzuführen waren, möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Forschungszentrums Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität sowie des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei II bedanken.

Bei der Korrektur der Arbeit war mir Herr Dr.-Ing. G. Leupold eine große Hilfe.

Selbstverständlich gilt den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie und des Competence Pools Weihenstephan, besonders

auch den Sekretärinnen, sowie den Kollegen des Raps-Forschungszentrums ein herzliches Dankeschön für die angenehme Zusammenarbeit und Unterstützung.

Obwohl mich meine Doktorandenkollegen Frau Beate Hack und Herr Simon Berner gegen Ende meiner Arbeit allein im Büro zurückgelassen haben, möchte ich mich wenigstens für die gemeinsame Zeit bedanken. Weiterhin gilt mein Dank den übrigen Doktorandenkollegen, insbesondere Frau I. Proczek für die angenehmen Gespräche.

„Last but not least“ danke ich meinen Freunden. Danke!

Zuletzt möchte ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für die Unterstützung in vielfacher Weise meinen von Herzen kommenden Dank aussprechen.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Jene Stellen, die ich anderen Untersuchungen und Arbeiten dem Wortlaut oder Sinn entsprechend entnommen habe, sind durch Quellenangaben gekennzeichnet.

Weiterhin versichere ich, dass die vorliegende Arbeit nicht als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet wurde.

Vorbemerkungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis März 2008 am Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie unter der Leitung von Herrn Prof. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (Zonguldak Univ./ Türkei) H. Parlar am Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden in einer international anerkannten Zeitschrift veröffentlicht und in Form eines Posters präsentiert.

Veröffentlichung:

Gabel, L., K. Glas, F. Jacob, A. Friess, und H. Parlar, *Efficient Formation of Iso-Humulones in Aqueous Hop Solutions at Low Temperatures*. Monatschrift für Brauwissenschaft, 2008. **61** (1/2): p. 25-31

Präsentation:

Gabel, L., *Naturstoffe – Upscaling-Prozess vom Labor- zum halbtechnischen Maßstab*. In: Parlar, H., R. G. Berger, K. Glas, und H. Zorn, *Zerschäumungsanalyse – Eine vielseitige Methode zur effizienten Anreicherung von wertvollen Naturstoffen, Proteinen und Enzymen*. 65. FEI-Jahrestagung "Forschung für den Wettbewerb von morgen" (5./6. September 2007), Freising-Weihenstephan.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Gasblasentrennmethode	4
2.1.1	(Gas-) Blasenfraktionierung.....	7
2.1.2	Lösungsmittelsublation.....	7
2.1.3	Schaumflotation.....	7
2.1.4	Zerschäumungsanalyse.....	7
2.2	Grundlagen der Zerschäumungsanalyse.....	9
2.3	Zerschäumungstechniken.....	18
2.3.1	Batch-Zerschäumungsverfahren.....	19
2.3.2	Kontinuierliche Zerschäumungsverfahren.....	21
2.3.3	Kolonnenzerschäumung.....	23
2.3.4	Zerschäumungstechniken an der Apparatur im halbtechnischen Maßstab.....	23
2.4	Dimensionierung der Zerschäumungsapparatur im halbtechnischen Maßstab.....	25
2.5	Apparatur und Parameter bei der Zerschäumung.....	29
2.5.1	Geometrie der Apparatur.....	29
2.5.2	Erzeugung von Schaum.....	30
2.6	Effizienz des Zerschäumungsverfahrens.....	34
2.7	Praktischer Einsatz des Zerschäumungsverfahrens.....	35
2.8	Wertgebende Inhaltsstoffe der Hopfenpflanze (<i>Humulus lupulus</i> L.).....	37
2.8.1	Substanzen.....	37
2.8.2	Industrielle Bedeutung der Hopfenbitterstoffe.....	43
2.8.3	Hopfenprodukte.....	45
2.9	Wertgebende Inhaltsstoffe der Rosmarinpflanze (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.).....	51
2.9.1	Substanzen.....	51
2.9.2	Industrielle Bedeutung von Carnosol und Carnosolsäure.....	55

3	Material und Methoden	56
3.1	Material	56
3.1.1	Verwendete Chemikalien	56
3.1.2	Kalibrierungsstandards	56
3.1.3	Untersuchungsmaterial	57
3.1.4	Messgeräte	57
3.1.5	Schaumfördernde Substanz.....	58
3.1.6	Zerschäumungsapparaturen	58
3.1.6.1	Geometrische Spezifikationen der Apparaturen im Labormaßstab	58
3.1.6.2	Geräte zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab	59
3.1.6.3	Zerschäumungsanlagen im halbtechnischen Maßstab.....	59
3.1.6.4	Geräte zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab.....	60
3.1.7	Sonstige Laborgeräte.....	60
3.2	Methoden	62
3.2.1	Durchgeführte Modi im Labormaßstab	62
3.2.1.1	Batch-Zerschäumungsverfahren	62
3.2.1.2	Kontinuierliche Zerschäumungsverfahren.....	63
3.2.2	Durchgeführte Modi im halbtechnischen Maßstab	64
3.2.2.1	Batch-Zerschäumungsverfahren	64
3.2.2.2	Kontinuierliche Verfahren mit Einspeisung in die Flüssigkeit	64
3.2.3	Analysenmethoden.....	65
3.2.3.1	Messung von pH-Wert und Temperatur.....	65
3.2.3.2	Messung der Oberflächenspannung.....	65
3.2.3.3	Mikrobiologische Untersuchungen.....	66
3.2.3.4	Nachweis von Iso- α -, α - und β - Säuren aus Hopfen.....	66

3.2.3.5	Nachweis von Carnosol und Carnosolsäure aus Rosmarin	67
3.2.4	Sensorische Beurteilung der Proben	68
3.2.5	Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren	69
3.2.5.1	Extraktion der Hopfenbitterstoffe	69
3.2.5.2	Extraktion von Carnosol und Carnosolsäure	71
3.2.6	Durchführung der Zerschäumungsverfahren	73
3.2.6.1	Durchführung der Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab	73
3.2.6.2	Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab.....	79
4	Ergebnisse.....	84
4.1	Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (Labormaßstab).....	84
4.1.1	<i>Humulus lupulus</i> L.	85
4.1.2	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	92
4.2	Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab).....	98
4.2.1	<i>Humulus lupulus</i> L.	98
4.2.2	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	104
4.3	Einfluss der Parameter auf die Effizienz (Labormaßstab)	107
4.3.1	Gasflussrate	107
4.3.2	Säuleninnendurchmesser und Säulenlänge	108
4.3.3	pH-Wert.....	112
4.3.4	Porosität der Fritte.....	114
4.3.5	Schaumfördernde Substanz.....	115
4.3.6	Vorlagevolumen	117
4.3.7	Zerschäumungsdauer	119
4.3.8	Sensorische Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand	123
4.4	Einfluss der Parameter auf die Effizienz (halbtechnischer Maßstab)	125
4.4.1	Gasflussrate.....	125

4.4.2	Säuleninnendurchmesser und Säulenlänge	127
4.4.3	pH-Wert.....	131
4.4.4	Porosität der Fritte.....	132
4.4.5	Schaumfördernde Substanz.....	134
4.4.6	Vorlagevolumen	136
4.4.7	Zerschäumungsdauer	137
4.4.8	Sensorische Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand	141
5	Diskussion	143
5.1	Beurteilung der hergestellten wässrigen Vorlagen	143
5.2	Beurteilung der durchgeführten Zerschäumungsverfahren.....	148
5.2.1	Gasflussrate.....	148
5.2.2	pH-Wert.....	149
5.2.3	Porosität der Fritte.....	150
5.2.4	Säuleninnendurchmesser und Säulenlänge	151
5.2.5	Schaumfördernde Substanz.....	155
5.2.6	Vorlagevolumen	156
5.2.7	Zerschäumungsdauer	158
5.2.8	Massenbilanz des Zerschäumungsverfahrens	159
5.2.9	Sensorische Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand	164
5.2.10	Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab	164
6	Zusammenfassung	167
	Literaturverzeichnis	170
	Abbildungsverzeichnis.....	180
	Tabellenverzeichnis.....	190
	Anhang	199

Abkürzungsverzeichnis

μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
c	Konzentration
cm	Zentimeter
CO ₂	Kohlendioxid
d	Durchmesser
d	Tag
dm ³	Kubikmeter
ER	Anreicherungsfaktor
g	Gramm
h	Höhe
h	Stunde
HTM	Halbtechnischer Maßstab
ID	Innendurchmesser
kg	Kilogramm
KW	Kongreßwürze
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunden
L	Liter
LM	Labormaßstab
m	Meter
MAX	Maximalwert
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
min	Minute
MIN	Minimalwert

mL	Milliliter
mm	Millimeter
mM	Milli-Mol
MW	Mittelwert
n	Stoffmenge
n	Versuchsanzahl; Probenanzahl
n.n.	nicht nachweisbar
N ₂	Stickstoff
nm	Nanometer
ppm	parts per million
r	Radius
R	Wiederfindung (Ausbeute)
R ²	Bestimmtheitsmaß, Determinationskoeffizient
T	Temperatur
t	Zeit
V	Volumen

1 Einleitung

In der heutigen Zeit wird eine Absatzzunahme an ökologisch hergestellten Produkten festgestellt. Daher ist der Herstellungsprozess dieser Produkte entscheidend für ihren zukünftigen Erfolg auf dem freien Markt. Schon allein die Information auf dem Etikett über die Herstellung kann bedeutend sein, ob sich ein Produkt erfolgreich am Markt etabliert oder ob es wenig bis keine Beachtung findet. Wird beispielsweise damit geworben, dass man bei der Herstellung vollständig auf Zutaten aus ökologischem Anbau zurückgreift, können dadurch Unternehmen in der heutigen Zeit, in der das Wort Lifestyle meist im gleichen Atemzug mit Naturprodukten genannt wird, einen Imagegewinn erzielen. Werden diese schonend und auf natürliche Weise produziert, so können für diese Produkte bei entsprechend hoher Qualität hohe Verkaufspreise erzielt werden [BRACKMANN 1999, DEI 2007].

Zahlreiche wertgebende Pflanzeninhaltsstoffe finden derzeit in diversen Industriezweigen bei der Herstellung von hochwertigen Produkten Verwendung. Diese (Inhaltsstoffe) werden meist in aufwendigen Verfahren aus den Pflanzen extrahiert, um sie in möglichst reiner Form zu gewinnen. Vergleicht man die Verwendung eines hochkonzentrierten, hochreinen pflanzlichen Extraktes mit dem Einsatz der entsprechenden Rohware, die lediglich mechanisch zerkleinert wurde, so liegen die verfahrenstechnischen Vorteile meist bei dem Extrakt. Hinsichtlich des Einsatzes von Hopfenextrakten im Bierherstellungsprozess können diese meist gezielt eingesetzt werden, welches sich positiv in der Beanspruchung von Arbeitskraft und Prozessparametern widerspiegelt [BAMFORTH 2006, NARZISS 1992]. Sofern Extrakte schon ein zu konsumierendes Endprodukt darstellen, aber auch wenn diese, wie das Beispiel der Bierherstellung zeigt, „nur“ als Zutat Verwendung finden, muss gewährleistet sein, dass eventuelle Rückstände, wie beispielsweise an der Extraktion beteiligte Lösungsmittel, nicht oder nur in Spuren vorhanden sind.

Bei den zurzeit gängigen Extraktionsverfahren, die zur Herstellung von Hopfenprodukten oder Rosmarinextrakten industrielle Verwendung finden, wird auf überkritisches Kohlendioxid oder Alkohol als Lösungsmittel zurückgegriffen, um die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe aus der Rohware zu extrahieren [SCHWARZ und TERNES 1993]. Diese Extraktionsverfahren sind bereits aufgrund jahrelanger Anwendung und dementsprechender Erfahrung weitestgehend optimiert. Allerdings kann der Herstellungsprozess noch immer als anlagen-

und arbeitsintensiv charakterisiert werden. Eine alternative Möglichkeit zur Herstellung von hochwertigen pflanzlichen Extrakten stellt die Zerschäumungsanalyse dar. Diese beruht auf dem Prinzip, die in Wasser gelösten Pflanzeninhaltsstoffe mittels Schaumgenerierung durch Einleiten von Gas im sogenannten Spumat separat aufzufangen und anzureichern. Als Vorteil dieser Methode kann der Verzicht auf Lösungsmittel genannt werden. Materialien wie Glas oder Kunststoff können für die bei der Durchführung von Zerschäumungsverfahren notwendige Apparatur verwendet werden. Zusätzlich ist nur ein geringer Arbeitsaufwand pro durchgeführtem Zerschäumungsverfahren erforderlich, so dass dieses Extraktionsverfahren in Zukunft nicht mehr nur im Labormaßstab, sondern auch in der Industrie als Alternative zu den bereits gängigen (Extraktionsverfahren) berücksichtigt werden muss.

Der Vollständigkeit halber soll hier auch noch erwähnt werden, dass das Prinzip der Zerschäumungsanalyse nicht nur zur Herstellung von Extrakten, sondern beispielweise auch zur Wasseraufbereitung verwendet werden kann. So können Fischteiche mittels kontinuierlichem Pumpen des Wassers im Kreislauf durch eine Zerschäumungsapparatur gereinigt werden, indem der entstehende Schaum, der Verunreinigungen in Form von Proteinen enthält, separat aufgefangen und entsorgt wird.

In zahlreichen vorherigen Arbeiten wurde gezeigt, dass die Zerschäumungsanalyse durchaus geeignet ist, um wertgebende Pflanzeninhaltsstoffe effektiv aus einer wässrigen Vorlage zu separieren und anzureichern [BACKLEH 2001, BERNER 2007, GERKEN 2005, GSCHWENDTNER 2000]. Um eine Aussage über die Zerschäumbarkeit der meist wässrigen Lösungen treffen zu können, wurden diese (Arbeiten) im Labormaßstab durchgeführt. Die darin aufgezeigten Erkenntnisse bilden, neben den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab, die Grundlage, um eine Aussage über die Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbertechnischen Maßstab am Beispiel von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L. treffen zu können. So werden diese Untersuchungen im Batch- und im kontinuierlichen Modus durchgeführt, um im Hinblick auf Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe, neben der Ermittlung der optimalen Prozessparameter, aussagekräftige Erkenntnisse aufzuzeigen. Im wesentlichen werden die Hopfenbitterstoffe im Hopfen und Carnosol und Carnosolsäure im Rosmarin betrachtet, da diesen hinsichtlich ihrer industriellen Bedeutung jeweils hohe Stellenwerte eingeräumt werden.

Die Zerschäumungsapparatur, mit der Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden, stammt von der Firma *Henderson Plastics Ltd.* (Dereham, Großbritannien), die diese Anlage für die bereits erwähnte Reinigung von Fischteichen erfolgreich vertreibt.

2 Grundlagen

2.1 Gasblasentrennmethoden

Die Zerschäumungsanalyse (kurz Zerschäumung) wird zu der Gruppe der adsorptiven Gasblasentrennmethoden (engl.: adsorptive bubble separation methods) gezählt. Allen Methoden aus dieser Gruppe ist die Ausnutzung von Vorgängen an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas gemeinsam. Hinzu kommt, dass diese Methoden als wirkungsvolle und gleichzeitig schonende Techniken zur Abtrennung und/oder Aufkonzentrierung von Substanzen aus Lösungen und Suspensionen charakterisiert werden können. Einen Überblick über die adsorptiven Gasblasentrennmethoden zeigt nachfolgende Abbildung.

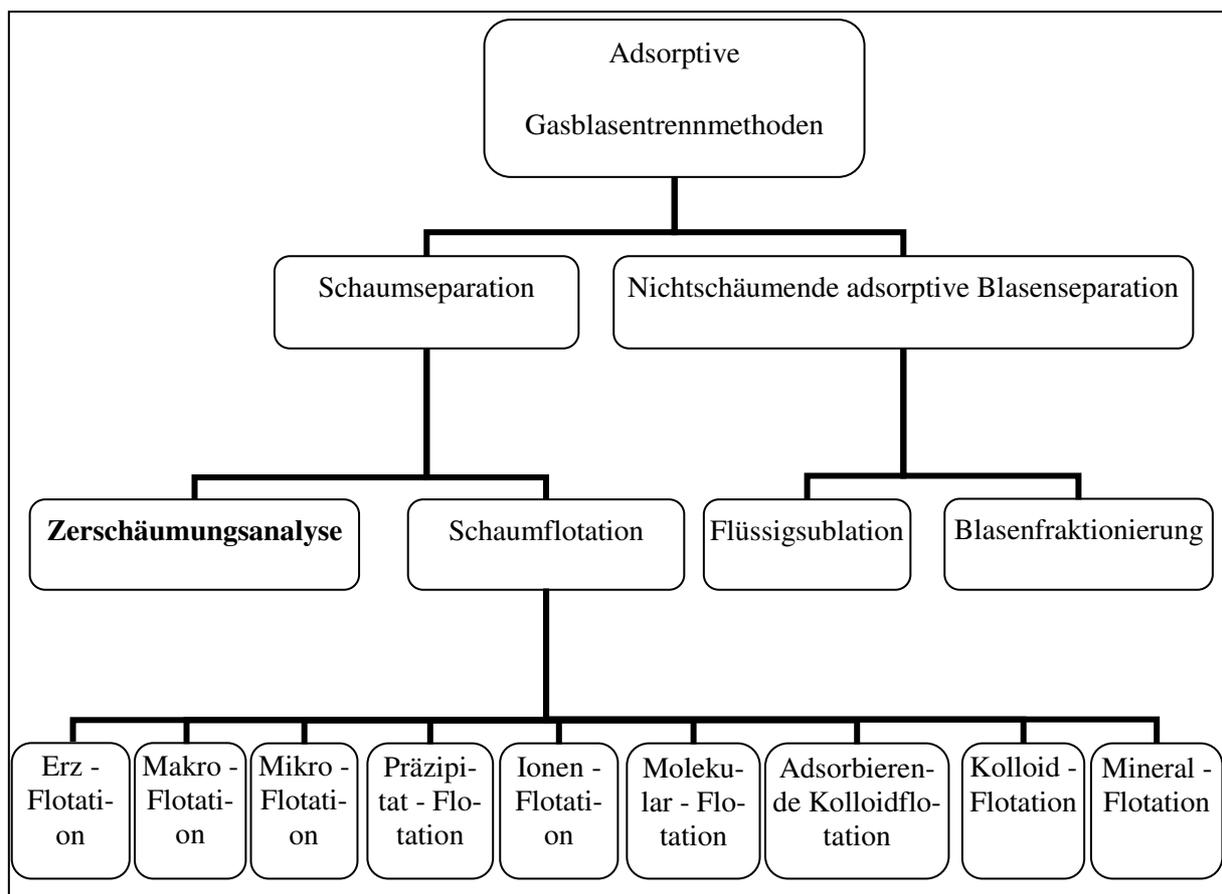


Abbildung 1: Adsorptive Gasblasentrennmethoden. Quelle: [LEMLICH 1972b].

Die beiden Methoden, Schaumseparierung und nichtschäumende adsorptive Blasenseparierung, werden je nach Art der anzureichernden Stoffe und Vorgehensweisen noch weiter unterschieden. Nichtschäumende adsorptive Methoden sind die Lösungsmittelsublation und die Blasenfraktionierung. Bei den Schaumseparierungsmethoden wird zwischen der Zerschäumung und der Schaumflotation unterschieden. Die Schaumflotation kann entsprechend ihres Verwendungszweckes in verschiedene Flotationsformen eingeteilt werden (siehe Tabelle 1). Anzumerken ist jedoch, dass die Übergänge zwischen den einzelnen Verfahren fließend sind, so dass eine eindeutige Charakterisierung meist nicht möglich ist.

Tabelle 1: Anwendungsbeispiele für die verschiedenen adsorptiven Gasblasentrennmethoden.
Quelle: [GSCHWENDTNER 2000].

Technik	Prinzip	Literaturverweis	Abzutrennende Stoffe
Schaum – Flotation (froth flotation)	Oberbegriff für die Abtrennung molekularer oder ionisierter Stoffe	[KARGER und DE VIVO 1968, MAHNE 1971]	Molekulare und ionisierte Stoffe
Flüssig – Sublation (solvent sublation)	Transport von oberflächenaktiven Stoffen in die darüberliegende Schicht nichtflüchtiger, organischer Bestandteile in der Grenzschicht der aufsteigenden Blasen in der Zerschäumungssäule	[CHENG und HUANG 1988, MAHNE 1971, SEBBA 1962, SHEU und HUANG 1987]	Organische Komponenten
Blasen – Fraktionierung (bubble fractionation)	Lösung der abzutrennenden Teilchen und Abtransport mit den Gasbläschen	[LEMLICH 1968, LEMLICH 1972a, LEMLICH 1972b, MAAS 1969]	Diverse Substanzen
Erz – Flotation (ore flotation)	Selektive Anheftung der Erzpartikel an die Schaumblasen	[LEMLICH 1968, LEMLICH 1972a, LEMLICH 1972b]	Erzpartikel

Technik	Prinzip	Literaturverweis	Abzutrennende Stoffe
Makro – Flotation (macroflotation)	Abtrennung durch Anheftung an die Schaumblasen	[LEMLICH 1968, LEMLICH 1972a, LEMLICH 1972b]	Mikroorganismen, Kolloide
Mikro – Flotation (microflotation)	Entfernung von Mikroorganismen	[PINFOLD 1970, SOMASUNDARAN 1972]	Mikroorganismen
Präzipitat – Flotation (precipitate flotation)	Ionenentfernung aus stark verdünnten Flüssigkeiten durch Überschuss an $\text{Fe}(\text{OH})_3$	[LEMLICH 1968, LEMLICH 1972a, LEMLICH 1972b]	Ionen
Molekular – Flotation (molecular flotation)	Einsatz von oberflächenaktiven Additiven zur Abtrennung von oberflächeninaktiven Substanzen	[LEMLICH 1968, LEMLICH 1972a, LEMLICH 1972b]	Oberflächeninaktive Moleküle
Adsorbierende Kolloid – Flotation (adsorbing colloid flotation)	Adsorption von gelösten Stoffen an kolloidalen Partikeln	[CHENG und HUANG 1988, SHEU und HUANG 1987]	Gelöste Mineralien
Kolloid – Flotation (colloid flotation)	Siehe auch Präzipitat – Flotation; der Unterschied liegt in der Größe der abzutrennenden Partikel	[PINFOLD 1970, SOMASUNDARAN 1972]	Ionen
Mineral – Flotation (mineral flotation)	Anheftung der Mineralien an Luftblasen durch Zugabe spezifischer Chemikalien in die Flüssigkeit	[MAHNE 1971]	Mineralische Partikel

2.1.1 (Gas-) Blasenfraktionierung

Durch Adsorption gelöster oberflächenaktiver Verbindungen an die aufsteigenden Gasblasen kommt es bei dieser Art der nichtschäumenden Blasenseparierung, der Gasblasenfraktionierung (engl.: bubble fractionation), zu einer relativ geringen Konzentrationsverschiebung [DORMAN und LEMMICH 1965]. Die Verbindungen steigen an der Phasengrenzfläche der Blasen mit zur Flüssigkeitsoberfläche auf, an welcher dann das Gas entweicht und das angereicherte Fluid aus der vormaligen Phasengrenzfläche wird dort angereichert. Aus dieser oberen Region kann dann das wenig angereicherte Fluid entnommen werden [MAAS 1974].

2.1.2 Lösungsmittelsublation

Das Prinzip der Lösungsmittelsublation (engl.: solvent sublation) beruht auf der Überlagerung der wässrigen mit einer nicht löslichen organischen Phase, in welcher die anzureichernde Substanz vorliegt. Daher können sich die Moleküle im unpolaren Medium lösen, sobald die Blasen dieses passieren und das Gas in die Atmosphäre entweicht. Selbst Substanzen, welche keine Oberflächenaktivität aufweisen, können unter Verwendung ionischer Tenside aus wässrigen Lösungen extrahiert werden.

2.1.3 Schaumflotation

Bei dieser Art der adsorptiven Gasblasentrennmethode, der Schaumflotation (engl.: froth flotation, foam flotation), werden, im Gegensatz zu den bereits genannten, nicht gelöste Partikel aus einer Suspension geschäumt. Je nach Größe und Behandlungsweise der abzutrennenden Stoffe wird diese Technik in mehrere Gruppen unterteilt [KARGER und DE VIVO 1968, MAHNE 1971]. Einen Überblick über die einzelnen Verwendungszwecke zeigt Tabelle 1.

2.1.4 Zerschäumungsanalyse

Bei der Zerschäumungsanalyse (engl.: foam fractionation) werden, im Gegensatz zur Flotation, die durch die Separation von suspendierten Partikeln charakterisiert wird, echt oder kolloidal gelöste Stoffe, die bestenfalls selber schon oberflächenaktiv sind, im Schaum angerei-

chert. Durch Zugabe von Tensiden kann die Schäumbarkeit der Flüssigkeit verbessert werden. Wie jedoch bereits angedeutet, ist mittels der aus der Literatur bekannten Nomenklatur der einzelnen Techniken keine genaue Differenzierung zwischen den einzelnen Anwendungen der adsorptiven Gasblasentrennmethoden aufgrund verschiedener Effekte möglich. Bei der Separation komplexer Gemische kann im Einzelnen meist nicht unterschieden werden, welche Komponente selbst den Schaum bildet, welche mitgetragen wird, und welche Komponenten durch ein eventuelles Zusammenwirken untereinander an der Phasengrenzfläche angereichert werden [BACKLEH 2001]. Ein weiteres Beispiel zur Erklärung der meist nicht möglichen Differenzierung kann unter Heranziehung bestimmter Techniken bei der Ionenflotation, bei der keine partikulären Bestandteile an der Separierung beteiligt sind, sondern ein in echter Lösung befindlicher Stoff abgeschäumt wird, genannt werden [DOYLE 2003].

2.2 Grundlagen der Zerschäumungsanalyse

Schaum

Schäume sind anhand ihrer Definition disperse Systeme von Gas in Flüssigkeit oder Feststoff, d. h. es sind Gasblasen, die durch dünne Schichten aus Flüssigkeit oder Feststoff getrennt sind [MANEGOLD 1953]. Hier in dieser Arbeit sind lediglich die Flüssigkeitsschäume relevant, so dass im folgenden der Feststoffschaum vernachlässigt wird.

Es wird zwischen zwei extremen Formen der Verteilung von Gas und Flüssigkeit ineinander unterschieden, wobei der Übergang zwischen den beiden fließend ist: Kugelschaum über Wabenschaum hin zum Polyederschaum.

Der Kugelschaum zeichnet sich durch eine konzentrierte Verteilung selbständiger, also voneinander unabhängiger, Blasen in einer Flüssigkeit aus. Bei der Zerschäumung findet man diese Blasenform in der Flüssigkeit sowie dort, wo die aufsteigenden Blasen sich konzentrieren und die Flüssigkeit zwischen diesen zurückläuft. Ist dieser Rückfluss (auch Drainage genannt) etwas fortgeschritten, bildet sich der sogenannte Wabenschaum. Dieser zeichnet sich durch eine nicht mehr kugelförmige, aber dennoch rundliche Form aus, jedoch mit ebenen Bereichen an den Kontaktflächen. Durch weiteren Flüssigkeitsrückfluss zwischen den Gasblasen lagern sich die einzelnen Blasen in steigendem Maße aneinander und bilden ebene Flächen. Diese Formation wird folglich als Polyederschaum bezeichnet. Hier sind die Blasen nur durch etwa 10 nm bis 1 μm dicke Flüssigkeitslamellen voneinander getrennt. Die Grenzflächen der Lamellen zur Gasphase werden von oberflächenaktiven Substanzen gebildet (siehe Abbildung 2 und Abbildung 3).

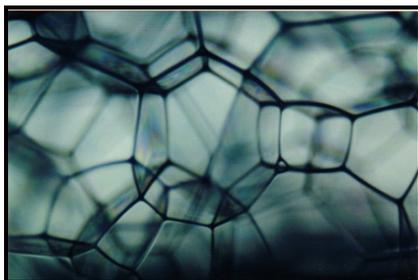


Abbildung 2: Polyederschaum mit sichtbarer Struktur der Gibbs-Kanäle. Quelle: [BERNER 2007].



Abbildung 3: Photographische Darstellung des Überganges vom Kugelschaum in den Polyederschaum. Quelle: [PAHL und MEINECKE 2002].

Mit den an den Kanten und Ecken der Polyeder aufeinandertreffenden Lamellen und der interlamellaren Flüssigkeit bilden sich zusammenhängende Dreieckskanäle, die als sogenannte Gibbs-Kanäle oder Plateau-Ränder bezeichnet werden und eine wesentliche Rolle für die Drainage im Schaum, und somit für die Anreicherung bei der Zerschäumung, spielen (siehe Abbildung 4) [BARTSCH 1926, GRIEVES 1982, PRINS 1988].

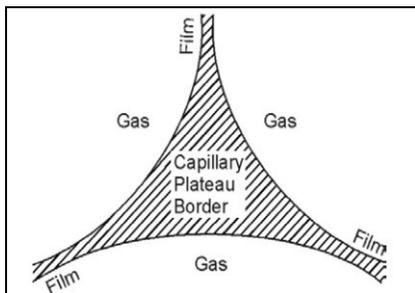


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Plateau-Ränder. Quelle: [BERNER 2007].

Ohne Vorhandensein von oberflächenaktiven Substanzen kann lediglich Kugelschaum entstehen, wohingegen sie für Waben- und Polyederschaum in der Lösung zwingend vorausgesetzt werden, um die Phasengrenzfläche zu stabilisieren [TADROS 2005].

Grenzflächenspannung

Als Grenzflächenspannung (Symbol γ oder σ) wird die Kraft bezeichnet, die an 1 m einer gedachten, in der Grenzfläche zwischen zwei Phasen befindlichen Linie wirkt. Bildet diese Linie die Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit oder Festkörper einerseits und Gas andererseits, spricht man auch von der *Oberflächenspannung*.

Sofern die Grenzflächenspannung das Bestreben hat, die Oberfläche zu verkleinern, besitzt sie ein positives Vorzeichen. Im umgekehrten Fall wird dies durch ein negatives Vorzeichen gekennzeichnet [RÖMPP-ONLINE 2005b].

In nachfolgender Abbildung sind die auf die Moleküle wirkenden Kräfte (\uparrow) in einer Flüssigkeit und an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampfphase bzw. Luft dargestellt.

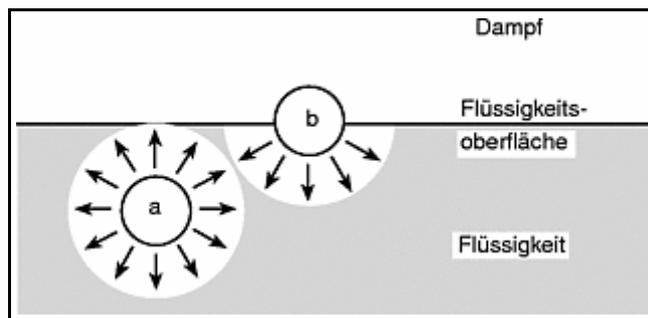


Abbildung 5: Darstellung der auf die Moleküle wirkenden Kräfte in einer Flüssigkeit (a) und an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampfphase (b). Quelle: [RÖMPP-ONLINE 2002].

Befinden sich die Moleküle in der Flüssigkeit (a), wirken aus allen Richtungen die gleichen Kräfte. An der Flüssigkeitsoberfläche jedoch sind die Kräfte nicht ausgeglichen (b). Die in die Flüssigkeit gerichteten Kräfte, die die Moleküle aus der Oberfläche in die Flüssigkeit zu treiben versuchen, bewirken eine Verkleinerung der Oberfläche von Flüssigkeit und Gas. Das Bestreben nach minimaler Ober- bzw. Grenzfläche resultiert in der kugelförmigen Ausbildung von Tröpfchen und Gasblasen [DÖRFLER 2002, RÖMPP-ONLINE 2002].

Detergenzien

Das Herabsetzen der Grenzflächenspannung charakterisiert Detergenzien (oberflächenaktive Substanzen, Tenside). Sie bestehen aus einem hydrophilen (wasserliebenden) und einem hydrophoben (wasserabstoßenden) Molekülteil und sind daher amphiphil [RÖMPP-ONLINE 2005a].

Aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaft lagern sich solche Moleküle bevorzugt an Phasengrenzflächen an und verändern deren Eigenschaften. Im Falle von Detergenzien ragt der

hydrophile Teil in die wässrige Phase, während der hydrophobe Teil sich zur Gasphase orientiert (siehe Abbildung 6) [LEMLICH 1972b].

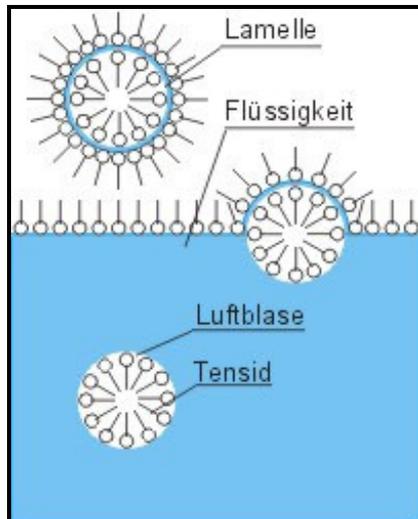


Abbildung 6: Verhalten von Tensidmolekülen außerhalb und innerhalb von Flüssigkeit. Die Tenside sind mit einem Strich (hydrophobe Molekülteil) und einem Kreis (hydrophile Molekülteil) an einem Ende des Striches gekennzeichnet. Quelle: [SITA 2007].

Weil die oberflächenaktiven Substanzen einen energieärmeren Zustand einnehmen, wenn sie mit ihrem hydrophoben Molekülteil vom Wasser weg in die Gasphase ragen, nehmen sie einen günstigeren energetischen Zustand ein. Zusätzlich erreicht die Grenzfläche der Flüssigkeit einen energieärmeren Zustand, da polare Moleküle aufgrund der Vermittlung von Tensiden nicht mehr in direktem Kontakt mit der Gasphase sind. Folglich wird die Oberflächenspannung herabgesetzt, welche einer Neubildung oder Ausdehnung der Phasengrenzfläche entgegenwirkt. Somit wird der hochenergetische Zustand von großen Oberflächen durch die vermittelnde Wirkung der oberflächenaktiven Substanzen in einen günstigeren gebracht [TADROS 2005]. In einer Flüssigkeit liegt zusätzlich das Bestreben vor, eine möglichst geringe Oberfläche zu bilden. Dies wird durch Einnehmen einer Kugelform erreicht, da diese im Vergleich zum Volumen die geringste Oberfläche (Grenzfläche) aufweist.

Durch Assoziation gebildete Aggregate aus Tensidmolekülen in einer wässrigen Lösung werden als Mizellen bezeichnet. Die Moleküle in den Mizellen (siehe auch Abbildung 6) stehen mit den monomolekular gelösten einzelnen Tensidmolekülen in der Lösung und an der Oberfläche in einem dynamischen Gleichgewicht. Die Aggregatbildung ist konzentrationsabhängig und gliedert sich in drei Bereiche. Im linearen Anfangsbereich bei geringen Konzentrationen nimmt die Äquivalentleitfähigkeit (Λ_C) ebenfalls linear ab. Im mittleren Konzentrati-

onsbereich, charakterisiert durch eine starke Abnahme des Λ_C -Werts bis zum Minimum, erfolgt die Mizellbildung. Der Knickpunkt k in der $\Lambda_C/\sqrt{C_T}$ -Kurve wird mit der *kritischen Mizellbildung* identifiziert und es bilden sich kolloide Aggregate. Die starke Abnahme ist mit der verringerten Beweglichkeit der Einzelmoleküle in der Mizelle im Vergleich zu der Beweglichkeit der freien Tensidmolekülen vor Bildung der mizellaren Aggregate erklärbar. Eine weitere Zugabe von Detergenzien resp. Tensiden hat somit keinen weiteren Einfluss auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, sofern die kritische Mizellbildungskonzentration bereits erreicht ist [DÖRFLER 2002, RÖMPP-ONLINE 2005e].

Verfahren der Zerschäumungsanalyse

Durch Einleiten von Gas in eine Flüssigkeit werden Blasen gebildet, die beim Austritt aus der Flüssigkeit als Schaum in einer Säule aufsteigen. Dies wurde bereits durch Ostwald bei der Zerschäumung beschrieben [OSTWALD und SIEHR 1937]. Der Schaum kann anschließend in einem Gefäß aufgefangen werden und zerfällt dort.

Als Voraussetzung für die Schaumbildung müssen oberflächenaktive Substanzen in der Flüssigkeit vorhanden sein. Charakteristisch für oberflächenaktive bzw. grenzflächenaktive Substanzen ist, dass sie mindestens über einen lipophilen Kohlenwasserstoffrest und über eine oder mehrere hydrophile ionische oder nichtionische funktionale Gruppen ($-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$, Polyethylenglycole und weitere Schaumbildner) verfügen [RÖMPP-ONLINE 2007]. Aufgrund ihrer hydrophoben und hydrophilen Molekülteile lagern sich diese bevorzugt an die Phasengrenzfläche zwischen Gas (-blasen) und Flüssigkeit an und setzen dort die Oberflächenspannung herab.

Bestenfalls ist die oberflächenaktive Substanz die, die es anzureichern gilt. Ist ihre Wirkung nicht stark genug oder die Konzentration zu gering für die Schaumbildung, können zusätzliche Detergenzien bzw. Schaummittel zugegeben werden. Die Anreicherung der zu separierenden Substanz wird vornehmlich durch die Grenzflächenadsorption sowie durch den Drainageeffekt, die Kollabierung und Koaleszenz der Blasen in der Schaumsäule erreicht.

Oberflächenadsorption

Oberflächenaktive Substanzen lagern sich beim Aufsteigen der Gasblasen in der Flüssigkeit in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften an der Phasengrenzfläche an, woraus ein Ansteigen der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes hin zur Grenzfläche resultiert. Bei diesem Vorgang sind im wesentlichen die zwischen den Phasen vorliegende Oberflächenspannung, die Oberflächenaktivität, die Hydrophobizität und das elektrokinetische Potential der anzureichernden Substanz(en) zu berücksichtigen [BERNER 2007]. Durch Bildung eines kohäsiven Films und aufgrund der verringerten Oberflächenspannung wird ein Zerplatzen der Blasen im oberen Teil der Flüssigkeitssäule verhindert.

Schaumgeometrie

Auf die Schaumgeometrie, also durchschnittliche Blasengröße, Blasengrößenverteilung und räumliche Verteilung der Blasengrößen, und ihr Verhalten bei Maßstabsvergrößerung wird im folgenden näher eingegangen. Zwar sind die geometrischen Eigenschaften nur schwer messbar, lassen sich jedoch durch empirische Ermittlung zufriedenstellend beschreiben. Daher können selbst Abweichungen von 15 % bei der Wiederherstellung von Ergebnissen als Erfolg angesehen werden.

Je nach Gasanteil (φ) unterscheidet man zwischen Gasdispersion ($\varphi = 0,52$), Kugelschaum ($0,52 \leq \varphi \leq 0,74$) und Polyederschaum ($\varphi > 0,74$). Der Gasanteil ist somit eine kennzeichnende Größe von Gas/Flüssigkeitssystemen und berechnet sich aus dem Quotient zwischen Gasvolumen und Gesamtvolumen (siehe Formel 1).

Formel 1: Gasanteil:
$$\varphi = \frac{V_g}{(V_g + V_l)}$$
 mit $V_g = \text{Gasvolumen}$; $V_l = \text{Flüssigkeitsvolumen}$

In Gasdispersionen überwiegt in der Regel der Flüssigkeitsanteil $\varepsilon = (1 - \varphi)$. Im Bereich zwischen $0,52 \leq \varphi \leq 0,74$ liegt der Schaum als sogenannter Kugelschaum mit dichterem ($\varphi = 0,74$) bzw. lockerer ($\varphi = 0,52$) Kugelpackung vor. Bei Gasanteilen größer als $\varphi = 0,74$ benötigen die Blasen mehr Platz als für die dichteste Kugelpackung möglich ist. Daher flachen sie an den Berührungstellen ab und es kommt zur Bildung des sogenannten Polyederschaums [PAHL und MEINECKE 2002].

Die Gaseinleitung über eine Fritte hat, aufgrund verschiedener Porositäten (P 0 – P 4), im wesentlichen einen Einfluss auf die durchschnittliche Blasengröße. Bei der Verwendung der grobporigsten Fritte (Nennweite der Poren: 160-250 μm ; P 0) werden Blasen mit einem mittleren Durchmesser von 2 mm gebildet. Wird die Fritte mit einer Nennporenweite von 40 - 100 μm (P 2) herangezogen, bilden sich Blasen mit einem mittleren Durchmesser von nur noch 1 mm. Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Fritten weisen Nennporenweiten von 16 – 40 μm (P 3) sowie 10 – 16 μm (P 4) auf und bilden daher Blasen mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 mm.

Die Blasengrößenverteilung wurde beispielsweise mit optischen Messtechniken im Bierschaum bestimmt. Hierzu wurden 40 mL Bier im Ultraschallbad vollständig zerschäumt und mittels optischer Messtechnik hinsichtlich der Blasengrößen analysiert. Im frischen Schaum, also kurz nach seiner Erzeugung, haben die Blasen ungefähr gleiche Durchmesser. Gealterter, bereits zerfallender Schaum ist durch eine multimodale Blasengrößenverteilung gekennzeichnet. Dieser enthält einige große und mittelgroße Blasen (mittlerer Blasendurchmesser: 400 - 1000 μm) sowie viele kleine Blasen (mittlerer Blasendurchmesser: < 400 μm), die sich in den Zwischenräumen befinden [HAß, et al. 2004]. Ähnliche Blasengrößenverteilungen lassen sich auch bei der Generierung von Schaum in anderen schäumbaren, flüssigen Medien feststellen [GNOTKE 2004].

Schaumerzeugung

Die Schaumerzeugung bei den im Labor- und halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren erfolgt durch das Einleiten von Gas mittels einer Fritte in die Flüssigkeit.

Insbesondere bei den in Tabelle 1 genannten Anwendungsbeispielen für die verschiedenen Gasblasentrennmethode kommen weitere Eindüsetechniken zum Einsatz. Eine in der Flotationspraxis häufig anzutreffende Funktionsweise basiert auf der Installation eines Schnellrührers oder einer Lanze im unteren Bereich des Flüssigkeitbehälters, durch welche Luft eingetragen und fein verteilt wird. Der Dispergierung von Feststoff und Luft und der Konditionierung der Trübe folgen die Annäherung und Anhaftung von Luftblase und Teilchen, die Ausbildung des Dreiphasenkontaktes (fest, flüssig, gasförmig), der Transport der Aggregate zum Schaum-

bett und die Bildung des Dreiphasenschaums, welcher am Ende des Flotationsprozess abgezogen wird [DÖRFLER 2002].

Zur Belüftung von Flüssigkeiten, bei welcher eine Schaumerzeugung nicht unbedingt erforderlich ist, wird beispielsweise in einem Rohr mit durchströmender Flüssigkeit Luft zugegeben und kurz hinter der Eindüsung ein statischer Mischer installiert. Dies bewirkt, dass die in das Rohr eingedüsten Blasen mit einem großen Gasblasendurchmesser (in diesem Fall: 5 - 6 mm) durch die hohen Scherkräfte zerrissen werden, woraus eine Vielzahl von Blasen mit kleinerem Durchmesser resultiert [GNOTKE 2004].

Aufkonzentrierung im Schaum

In der Schaumsäule sind die zur Aufkonzentrierung notwendigen Faktoren wie der Drainage-Effekt und das Kollabieren des Schaums zu nennen.

Drainage-Effekt

Der Drainage-Effekt wird sowohl durch die Gravitation als auch die Sogwirkung der Gibbs-Kanäle an den Rändern der polyhedralen Blasen bewirkt. Durch einen Unterdruck, aufgrund der Oberflächenkrümmung an den Kanten der Polyeder gegenüber den Lamellenflächen, wird die mit in den Schaum getragene Flüssigkeit, die sich zwischen den Polyederflächen befindet, in diese Kanäle gesaugt. Folglich bewirkt die Gravitation, dass die abgereicherte Flüssigkeit zurück in die Vorlage fließt, wohingegen die an der Phasengrenzfläche angelagerten Moleküle an der Phasengrenzfläche der Blasen verbleiben und daher angereichert werden [BERNER 2007, GRIEVES 1982, TADROS 2005]. Beeinflusst wird die Geschwindigkeit des Drainage-Effekts durch die Blasengröße, die Temperatur sowie die stofflichen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie beispielsweise ihre Viskosität [LANGE 1972].

Schaumzerfall

Durch die Verringerung der Oberfläche aufgrund von Koaleszenz (Zusammenschluss von kleinen Blasen zu größeren) im Schaum sowie des Kollabierens (Schaumzerfall) der Blasen

am oberen Ende der Schaumsäule kommt es zu einem Rückfluss des wässrigen Lösungsmittels, welches mit oberflächenaktivem Material angereichert ist, in den Schaum. Somit entsteht durch diesen Gegenstrom von angereicherter Flüssigkeit in der Schaumsäule erneut eine Wechselwirkung mit der Phasengrenzfläche, und es kann somit die Aufkonzentrierung verstärkt werden.

Wichtige Parameter, die den Drainage-Effekt und den Schaumzerfall wesentlich beeinflussen, sind Druck, Temperatur und Viskosität der Flüssigkeit sowie die Art und Konzentration der anzureichernden Substanz(en) als auch eventueller Zusatz von Schaumhilfsmitteln. Weiterhin ist die Blasengröße von Bedeutung, die durch die verwendete Fritte, den eingestellten Gasvolumenstrom und die Oberflächenspannung beeinflusst wird. Hinzu spielt die Dimension der Zerschäumungsapparatur eine wesentliche Rolle. Auf die hier genannten Parameter wird jedoch im folgenden näher eingegangen.

Zerschäumungsprodukte

Als Probe bzw. **Vorlage**, welche die anzureichernden Substanzen und, gegebenenfalls, zusätzliche Schaumhilfsmittel enthält, wird die Flüssigkeit, die sich vor Einleiten des Gases im unteren Teil der Zerschäumungsapparatur befindet, bezeichnet. Die während bzw. nach der Zerschäumung anfallenden Produkte sind das **Spumat** und der **Rückstand** [OSTWALD, et al. 1941]. Erstgenanntes ist der zerfallene bzw. kollabierte Schaum, der am oberen Ende der Schaumsäule gewonnen wird und die Substanzen enthält, welche sich an die Phasengrenzschicht der Schaumblasen ein- bzw. angelagert haben. Letztgenanntes ist die (bestenfalls) abgereicherte Flüssigkeit, die sich am Ende der durchgeführten Zerschäumung im unteren Teil der Apparatur befindet.

2.3 Zerschäumungstechniken

Hinsichtlich von Anreicherung und Wiederfindung (respektive Ausbeute) der mittels Zerschäumung in das Spumat überführten Substanzen, gibt es verschiedene Arten von Zerschäumungstechniken, welche im folgenden näher beschrieben werden. Hierbei spielt nicht nur das Ergebnis, charakterisiert durch die einleitend angegebenen Kriterien, sondern auch das anfangs zugrundeliegende Trennungproblem eine wesentliche Rolle für die Wahl der am geeignetsten Zerschäumungstechnik.

Zahlreiche im Labormaßstab verwendete Apparaturen sind wie in Abbildung 7 aufgebaut. Entweder befindet sich im unteren Teil des Rohres (eigentliche Zerschäumungssäule) ein Reservoir, in welchem die zu zerschäumende Flüssigkeit bereits vorliegt oder, bei dreiteiligem Apparaturaufbau, einem separaten Flüssigkeitsbehälter, an welchem das Rohr mit seinem unteren Ende angeschlossen werden kann. Im Rohr selber findet dann der eigentliche Zerschäumungsprozess statt, bei der die Schaumsäule zum oberen Rohrende hin wandert. Am oberen Ende wird zum Auffangen des Schaums ein weiterer Behälter angeschlossen. Sollte der Schaum aus recht stabilen Blasen bestehen, welches den Zerfall insoweit verzögert, dass das Volumen des Auffangbehälters nicht ausreicht oder dieser aufgrund der darin enthaltenen sensiblen Substanzen schnellstmöglich weiter verarbeitet bzw. analysiert werden muss, kann eine zusätzliche Vorrichtung zur Schaumzerstörung angebracht werden.

Auf die Modifikationen bzw. Erweiterungen dieser mit minimalem apparativen Aufwand errichteten Zerschäumungsanlagen wird im folgenden näher eingegangen.

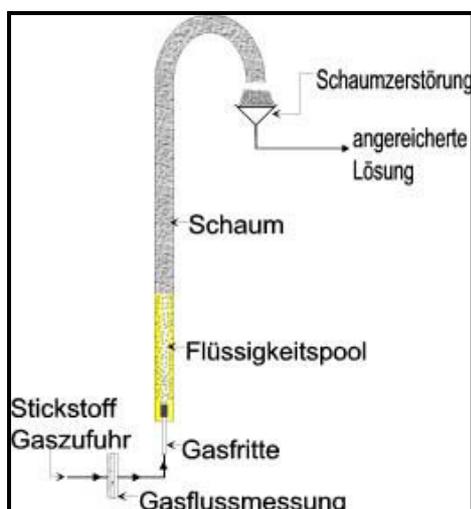


Abbildung 7: Schematischer Aufbau und Prinzip der Zerschäumungsapparatur. Quelle: [GSCHWENDTNER 2000].

2.3.1 Batch-Zerschäumungsverfahren

Im Batch-Verfahren, einer diskontinuierlichen Zerschäumungstechnik, gibt es einerseits die Möglichkeit, den entstandenen Schaum zu verflüssigen, um diesen dann ganz oder teilweise wieder dem Flüssigkeitspool zuzuführen [LEMLICH 1968]. Andererseits kann die Zerschäumung auch ohne Schaumrückführung stattfinden (siehe Abbildung 8).

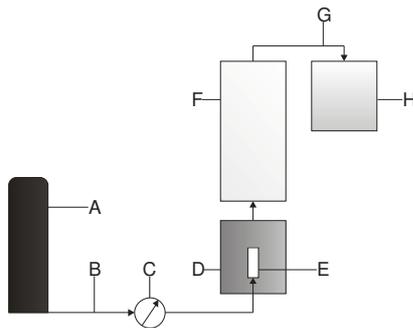


Abbildung 8: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im Batch-Betrieb ohne Schaumrückführung. A: Gas; B: Gasleitung; C: Gasvolumenstromregler; D: Flüssigkeitsbehälter; E: Fritte; F: Säule; G: Schaumüberführung; H: Behälter zur Spumat-sammlung. Quelle: Eigene Darstellung.

Batch-Verfahren ohne Schaumrückführung

Dieses Verfahren wird dann angewendet, wenn das Verhalten von oberflächenaktiven Substanzen hinsichtlich ihrer Anreicherung an Gasblasen untersucht werden soll. Es wird ein bestimmtes Volumen einer flüssigen Lösung über einen definierten Zeitraum zerschäumt.

Die Ausgangslösung wird in das dafür vorgesehene Behältnis (entweder das Flüssigkeitsreservoir am unteren Ende der Säule oder einem separaten Flüssigkeitsbehälter, an welchem das Rohr mit seinem unteren Ende angeschlossen wird) gefüllt und der Prozess zum Zeitpunkt $t = 0$ durch Einschalten des Gasvolumenstroms gestartet. Der nun sich bildende Schaum steigt in der Säule hoch, wobei durch den Einfluss des Drainage-Effektes sowie der Gravitation mitgerissene Flüssigkeit teilweise wieder zurückläuft. Um die Effizienz dieses Zerschäumungsprozesses später beurteilen zu können, bedarf es der Probenentnahme aus Vorlage, Spumat und Restflüssigkeit resp. Rückstand während bestimmten Zeitabständen resp. am Ende des Zerschäumungsprozesses. Das mit dieser Methode gewonnene Ergebnis ist aufgrund der fehlenden Gleichgewichtseinstellung zeitabhängig [GRIEVES 1982].

Batch-Verfahren mit Schaumrückführung (Abbildung 9)

Dieses Verfahren ist ähnlich dem bereits beschriebenen (siehe „Batch-Verfahren ohne Schaumrückführung“). Lediglich der am oberen Ende der Säule aufgefangene Schaum wird mittels eines Schaumzerstörers wieder verflüssigt und in die Vorlage zurück geleitet. Somit ist gewährleistet, dass bei einem ausreichenden Volumen an Vorlage die Konzentration der oberflächenaktiv(en) Substanz(en) im Schaum gleich bleibt und sich dementsprechend ein Gleichgewichtszustand einstellt. Während dieser Kreislaufzerschäumung können Proben entnommen werden, wobei bisher, für die Zeit der Entnahme, der Prozess kurzfristig gestoppt werden muss [GRIEVES 1982, OSTWALD und MISCHKE 1940a].

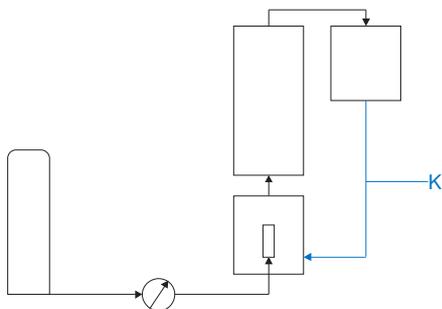


Abbildung 9: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im Batch-Betrieb mit Schaumrückführung. K: Rückführung des zerfallenden Schaums in die Flüssigkeitsvorlage. Quelle: Eigene Darstellung.

Bei einer praktischen Anwendung im halbtechnischen bzw. industriellen Maßstab ist dieses Verfahren durchaus als günstig anzusehen, da im Vergleich zum chargenweisen Arbeiten ein kontinuierlicher Betrieb meist weniger arbeitsintensiv und daher wirtschaftlicher ist. Eine genauere Aussage wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit gegeben, da diese sich wesentlich mit sogenannten Scale-Up-Prozessen beschäftigt und daher die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit selbstverständlich berücksichtigt werden muß.

2.3.2 Kontinuierliche Zerschäumungsverfahren

Bei Verwendung von größeren Volumina kann das kontinuierliche Verfahren herangezogen werden. Es gibt verschiedene Modifikationen, die im folgenden näher beschrieben werden.

Kontinuierliches Verfahren mit Einspeisung in die Flüssigkeit (Abbildung 10)

Dieses Verfahren ähnelt dem Batch-Verfahren ohne Schaumrückführung und unterscheidet sich lediglich in der kontinuierlichen Zufuhr an Ausgangslösung. Dies hat die Ausbildung eines einfachen Fließgleichgewichtes zwischen der Konzentration an oberflächenaktiver Substanz in der Grenzschicht und in der Ausgangslösung zur Folge [GRIEVES 1982].

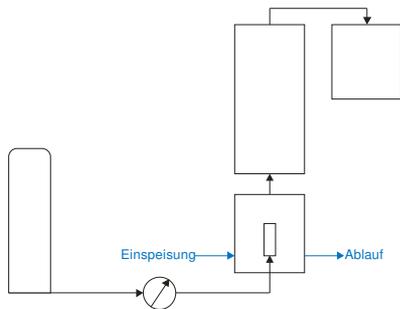


Abbildung 10: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Einspeisung in die Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.

Kontinuierliches Verfahren mit Einspeisung in den Schaum (Abbildung 11)

Aufgrund der Ausbildung von mehreren Fließgleichgewichten bei Einspeisung der Ausgangslösung in den Schaum, und nicht im Vorlagebehälter, kann eine größere Menge an oberflächenaktiver Substanz abgetrennt werden. Zwischen dem abwärtsgerichteten Flüssigkeitsstrom und dem aufsteigenden Schaumstrom mit angereicherter Flüssigkeit findet ein Transport der oberflächenaktiven Substanz statt [GRIEVES 1982]. Dieser Übergang findet hauptsächlich in der Nähe der Einspeisestelle und in bzw. kurz über der Bodenflüssigkeit statt [URAZEE und NARSIMHAN 1995].

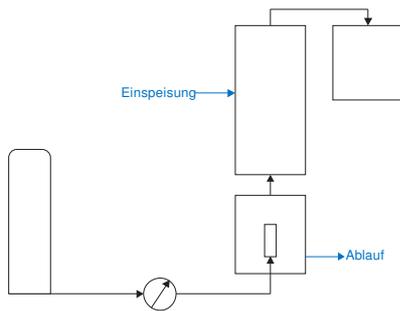


Abbildung 11: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Einspeisung in den Schaum. Quelle: Eigene Darstellung.

Kontinuierliches Verfahren mit Rückführung des Schaums und der Einspeisung in die Flüssigkeit (Abbildung 12)

Führt man das Spumat extern wieder zurück, kommt es zu einer Konzentrationserhöhung an oberflächenaktiver Substanz in der dadurch entstehenden neuen Schaumsäule. Das mit oberflächenaktiven Substanzen konzentrierte Kollabat, welches in der Schaumsäule aufgrund von Gravitation nach unten fließt, kann somit noch nicht besetzte Positionen an den Gasblasen in der Grenzschicht einnehmen. Die neben der Gravitation noch auftretenden Effekte, wie Koaleszenz und Schaumzerfall, sorgen für zusätzlichen internen Rückfluss [GRIEVES 1982].

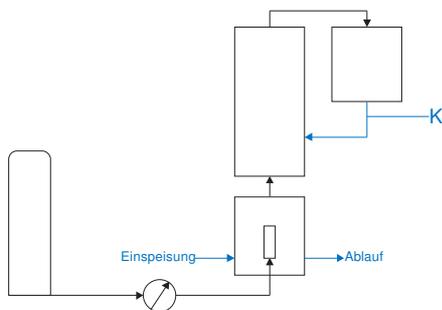


Abbildung 12: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Rückführung des Schaums (K) und der Einspeisung in die Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.

Kontinuierliches Verfahren mit Rückführung des Schaums und der Einspeisung in den Schaum (Abbildung 13)

Das gewonnene Spumat wird bei diesem Verfahren statt in die Flüssigkeit in den Schaum eingespeist, und kann aufgrund der bereits beschriebenen Effekte zu einer optimalen Fraktionierung führen [GRIEVES 1982].

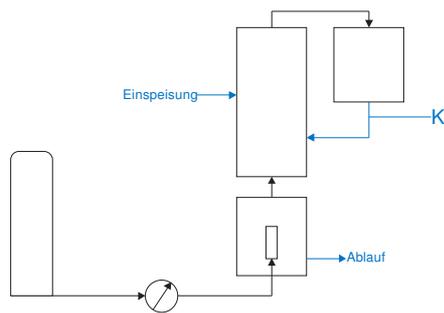


Abbildung 13: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Rückführung des Schaums (K) und der Einspeisung in den Schaum. Quelle: Eigene Darstellung.

2.3.3 Kolonnenzerschäumung

Sofern mehrere Zerschäumungsapparaturen in Reihe geschaltet werden, und das Spumat aus einer Säule jeweils als Vorlage für die nächste Säule herangezogen wird, spricht man von der sogenannten Kolonnenzerschäumung (Abbildung 14) [OSTWALD und MISCHKE 1940a]. Dies hat eine erhöhte Anreicherung der oberflächenaktiven Substanzen in der jeweils nächsten Stufe zur Folge.

Eine Weiterentwicklung bzw. Modifikation der Kolonnenzerschäumung stellt die Multistage-Zerschäumung dar. Hier wird das Verfahren auf mehreren Böden durchgeführt [DARTON, et al. 2004].

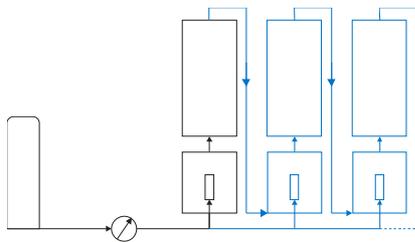


Abbildung 14: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur zur Durchführung des Kolonnenverfahrens. Quelle: Eigene Darstellung.

2.3.4 Zerschäumungstechniken an der Apparatur im halbtechnischen Maßstab

Die hier eingesetzte Apparatur ermöglicht sowohl die Zerschäumung im *Batch-Verfahren ohne Schaumrückführung* als auch das *kontinuierliche Verfahren mit Einspeisung in die Flüssigkeit*. Der detaillierte Ablauf der im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungen wird im nächsten Teil dieser Arbeit näher beschrieben (siehe Abbildung 15 und Abbildung 16).

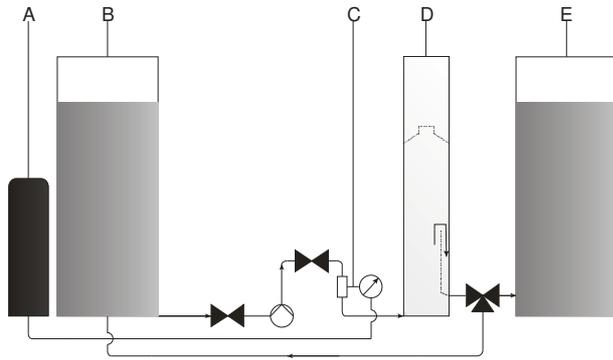


Abbildung 15: Aufbau der Zerschäumungsapparatur im halbtechnischen Maßstab. A: Gas; B: Flüssigkeitsbehälter; C: Gasvolumenstromregler; D: Säule mit integriertem separaten Spumatauffanggefäß im oberen Bereich des Zylinders; E: Behälter zur Sammlung der bereits zerschäumten Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.

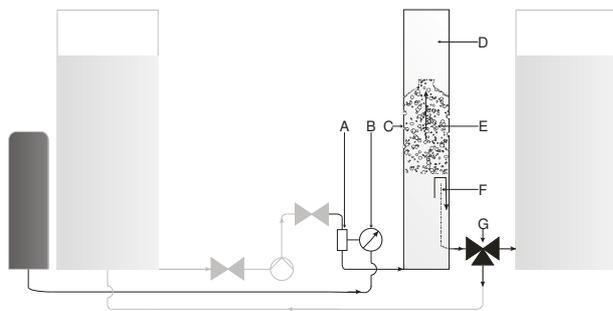


Abbildung 16: Detaillierte Darstellung der Zerschäumungssäule im halbtechnischen Maßstab. A: Gaszufuhr über Fritte; B: Gasvolumenstromregler; C: Zerschäumungssäule; D: Bereich zum separaten Auffangen des Schaums; E: Schaumsäule; F: evtl. Rückfluss der bereits zerschäumten Flüssigkeit; G: Dreiwegeventil zur Steuerung des bereits zerschäumten Flüssigkeitsstromes. Quelle: Eigene Darstellung.

2.4 Dimensionierung der Zerschäumungsapparatur im halbtechnischen Maßstab

Erstmals werden in dieser Arbeit Untersuchungen zum effektiven Scale-Up des Zerschäumungsverfahrens hinsichtlich der Herstellung pflanzlicher Extrakte durchgeführt. Als Orientierung zur Anfertigung einer für den halbtechnischen Maßstab geeigneten Apparatur stellen die folgenden Berechnungen lediglich eine Hilfestellung dar, ersetzen jedoch nicht die empirische Ermittlung der die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens beeinflussenden Faktoren resp. Parameter. Vorherige Arbeiten, die sich mit der Zerschäumungsanalyse im Labormaßstab beschäftigten, zeigten, dass im Verlauf des experimentellen Teils die jeweiligen Parameter kontinuierlich angepasst und optimiert werden mussten und nicht bereits die anfangs genutzte Zerschäumungsapparatur die erhofften Ergebnisse aufwies. Aufgrund bereits bekannter Probleme bei einer theoretischen Berechnung der optimalen Säulenform bzw. Zerschäumungsapparatur und ihrer proportionalen Vergrößerung in den halbtechnischen Maßstab ist daher im Hinblick auf die Schaumstabilität nur auf Basis von empirischen Arbeiten möglich [GSCHWENDTNER 2000]. Die Vorgehensweise erfolgt daher in 3 Schritten:

1. Verwendung von Zerschäumungsapparaturen für Volumina von bis zu 1,0 L
2. Maßstabsvergrößerung: Verwendung von Zerschäumungsapparaturen für Volumina von bis zu 5,0 L
3. Umsetzung der Erkenntnisse und erneute Optimierung der Parameter an einer Zerschäumungsapparatur für Volumina von bis zu 150,0 - 200,0 L

Die Schritte 1 und 2 erfolgen an Zerschäumungsapparaturen im Labormaßstab (Machbarkeitsstudien). Die Umsetzung der Erkenntnisse und erneute Optimierung der bereits im Labormaßstab ermittelten Parameter (Schritt 3) wird an einer Apparatur im halbtechnischen Maßstab durchgeführt.

In dieser Arbeit wird eine Apparatur gewählt, die bereits für Flotationszwecke eingesetzt wird, einige der berechenbaren Vorhersagbarkeiten erfüllt, variabel hinsichtlich notwendiger Ein- bzw. Umbauten und im Vergleich zu einer Maßanfertigung eine kostengünstige Alternative ist.

Hinsichtlich des Volumenverhältnisses von Vorlage zu Säule, werden die im Labor verwendeten Zerschäumungsapparaturen proportional vergrößert, um die Erkenntnisse hinsichtlich der Effizienz besser vergleichen zu können (siehe Abbildung 17). Die aus vorherigen Arbeiten bekannten Verhältnisse zwischen Vorlage- und Säulenvolumen von 0,4 – 2,5 werden auch in dieser Arbeit berücksichtigt und sowohl im Labor- als auch im halbtechnischen Maßstab umgesetzt [GSCHWENDTNER 2000, LINKE 2006].

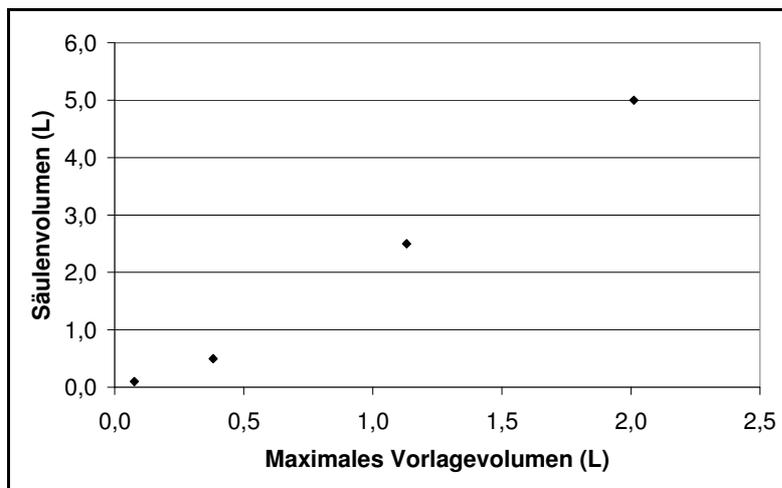


Abbildung 17: Verhältnis zwischen Vorlage- und Säulenvolumen im Labormaßstab.

Bei Verwendung einer Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer Länge von 800 mm liegt die Herausforderung in der exakten Einhaltung dieses Verhältnisses, da die zu zerschäumende Vorlage in den unteren Teil der Säule aufgegeben wird und somit das für den Schaum zur Verfügung stehende restliche Säulenvolumen abhängig von dem Füllstand der Vorlage ist (siehe auch Abbildung 18).

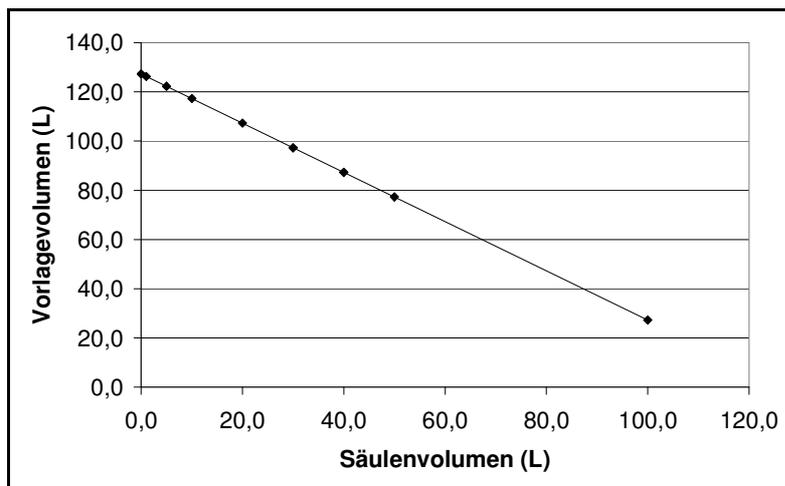


Abbildung 18: Abhängigkeit des für die Schaumbildung zur Verfügung stehenden Volumens vom Vorlagevolumen im halbtechnischen Maßstab bei Verwendung der Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer Länge von 800 mm.

So kann bei einem Vorlagevolumen von 80 – 100 L der Einfluss des maximalen Verhältnisses von 2,5 auf die Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbtechnischen Maßstab ermittelt werden. Durch die Installation einer zweiten Säule (Innendurchmesser: 55 mm; Länge: 800 mm), können kleinere Volumina im halbtechnischen Maßstab zerschäumt werden. Diese kann dem Flüssigkeitspegel der Vorlage angepasst werden, so dass bereits mit einem minimalen Füllvolumen von 10,0 L im halbtechnischen Maßstab zerschäumt werden kann.

Hinsichtlich des Verhältnisses zwischen Säulenlänge und –innendurchmesser werden Werte zwischen 10,0 und 30,0 als optimal angesehen, um oberflächenaktive Substanzen anzureichern bzw. zu separieren [GSCHWENDTNER 2000, LINKE 2006, SCHONFELD und KIBBEY 1967].

Bei Verwendung der großvolumigen Säule (Innendurchmesser: 450 mm; Länge: 800 mm) nimmt dieses Verhältnis mit zunehmendem Vorlagevolumen ab, da die Vorlage direkt in die Säule gefüllt wird und somit die Höhe für den sich bildenden Schaum verringert. Als Berechnungsgrundlage für die in Tabelle 2 dargestellten Werte dient Formel 2 (siehe S. 29). Zur besseren Unterscheidung jedoch sind die Originalmaße der großvolumigen Säule immer dann angegeben, sofern die Ergebnisse, die mit dieser erzielt wurden, mit der kleinvolumigen Säule (ID: 55 mm, Länge: 800 mm) direkt gegeneinander aufgezeigt werden.

Tabelle 2: Verhältnis zwischen Säulenlänge und –innendurchmesser in Abhängigkeit des Vorlagevolumens.

Vorlagevolumen	Füllhöhe	Säulenlänge (1)	Säulen-ID (2)	Verhältnis (1:2)
(L)	(mm)	(mm)	(mm)	(-)
0,0	0	800	450	1,8
20,0	126	674	450	1,5
30,0	189	611	450	1,4
40,0	252	548	450	1,2
50,0	314	486	450	1,1
60,0	377	423	450	0,9
70,0	440	360	450	0,8
80,0	503	297	450	0,7
90,0	566	234	450	0,5
100,0	629	171	450	0,4

Die im halbtechnischen Maßstab ebenfalls verwendete kleinvolumige Säule weist ein konstantes Verhältnis von 14,5 auf, da hier das Vorlagevolumen keinen Einfluss auf die Säulenlänge hat.

Es bleibt festzuhalten, dass die in dieser Arbeit verwendeten Säulen Werte zwischen 14,5 und 22,5 aufweisen. Zusätzlich werden jedoch auch Säulen mit einem weitaus größeren (bis zu 83,3 im Labormaßstab) sowie kleineren Verhältnis (ca. 1,5 bei einem Vorlagevolumen von mindestens 20,0 L im halbtechnischen Maßstab; siehe Tabelle 2) verwendet und diese hinsichtlich ihres Einflusses auf die Effizienz überprüft.

2.5 Apparatur und Parameter bei der Zerschäumung

Nicht nur die Art des Verfahrens und die stofflichen Gegebenheiten, sondern ebenso die geometrischen Abmessungen und die verwendeten chemisch-physikalischen Parameter spielen eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Effizienz der Zerschäumungsanalyse.

2.5.1 Geometrie der Apparatur

Vorlagegefäß

Ausschlaggebend für die Verweildauer der Blasen in der Vorlage und somit den Zeitraum, in welchem Oberflächenadsorption stattfinden kann, ist die Höhe des Vorlagegefäßes [URAZEE und NARSIMHAN 1995]. Sofern größere Volumina eingesetzt werden, kann das Vorlagegefäß eine rundlichere Form im Vergleich zum Rohr (Zerschäumungssäule) erhalten. Allerdings verkürzt sich dann die Verweildauer der Blasen in der Vorlageflüssigkeit und somit auch die Zeit für die Adsorption durch die nun geringere Höhe. Jedoch spielen hinsichtlich einer hohen Anreicherung Drainage und Koaleszenz in der Schaumsäule sowie das Kollabieren am oberen Ende der Schaumsäule eine wesentlich größere Rolle [KINOSHITA, et al. 2003].

Zerschäumungssäule

Die Höhe und der Durchmesser der Säule, die meist eine zylindrische Form aufweist, bestimmt im wesentlichen das mögliche Schaumvolumen (siehe Formel 2).

Formel 2: Zylindervolumen:
$$V_{Zylinder} = \left(\frac{d}{2}\right)^2 * \pi * h$$

Bei definiertem Gasvolumenstrom ist die Strömungsgeschwindigkeit von der Rohrquerschnittsquerfläche abhängig (siehe Formel 3).

Formel 3: Volumenstrom (laminare Strömung):
$$\bar{v} = \frac{dV}{dt} * \frac{1}{(\pi * r^2)}$$

Hinsichtlich Drainage und Koaleszenz können Einbauten mit erweitertem Querschnitt die Anreicherung verbessern, da die zurücklaufende Flüssigkeit eine bestimmte Geschwindigkeit hat, die dem aufsteigenden Schaum entgegengerichtet ist. Daher kann bei vergrößertem Querschnitt mehr Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit zurücklaufen, wohingegen sich die Geschwindigkeit, mit der sich die Schaumsäule bei vergrößertem Durchmesser aufbaut, abnimmt [BANERJEE, et al. 1993, SCHONFELD und KIBBEY 1967].

Zusätzlich ist die Säulenlänge ausschlaggebend für die Anreicherung. So werden die stärksten Anreicherungen in längeren Säulen erzielt, da der gebildete Schaum mehr Zeit erhält, die mitgerissene Flüssigkeit abfließen zu lassen [KINOSHITA, et al. 2003]. Einzig die Stabilität des gebildeten Schaums begrenzt die zu wählende Säulenlänge, da, ab einer gewissen Höhe und in Abhängigkeit von der zu zerschäumenden Vorlage, die Schaumsäule schon vor Erreichen des Spumatsammelgefäßes kollabiert.

2.5.2 Erzeugung von Schaum

Die Erzeugung von Gasblasen und somit von Schaum erfolgt durch Einleiten eines Gases in die zu zerschäumende Flüssigkeit mittels eines Verteilerrohres. Für feinere Blasen können stabförmige Glasfilterkerzen, Metallfritten oder poröse, plane Membranen, welche senkrecht im Verteilerrohr eingelassen sind, verwendet werden [LIMA und VARLEY 1996]. Somit kann die Blasengröße durch die Auswahl der Porosität der Fritte resp. Membran beeinflusst werden. Je nach Empfindlichkeit und anderen Voraussetzungen der zu zerschäumenden Flüssigkeit kommen unterschiedliche Gase zum Einsatz.

Gasart

Sterilluft eignet sich für Verfahren, bei denen oxidative Veränderungen der abzuschäumenden Substanzen keine Rolle spielen, wie beispielsweise bei der Behandlung von Abwässern, und wäre somit allein schon aus wirtschaftlicher Sicht die beste Alternative. Sind jedoch die zu separierenden Verbindungen hinsichtlich der Veränderungen des pH-Wertes oder bezüglich der Anwesenheit von Sauerstoff sensibel, so ist die geeignete Wahl des Gases nicht unbedeutend. Gasförmiges Kohlendioxid (CO₂) beispielsweise führt zu einer Verringerung des pH-

Wertes in wässrigen Lösungen. Auf die Verwendung von Sterilluft sollte bei oxidationsanfälligen Substanzen in der Vorlage verzichtet werden. Somit kämen in solchen Fällen nur inerte Gase, sogenannte Edelgase, zum Einsatz, die aber recht teuer sind. Bei Abwägung der wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Aspekte stellt die Verwendung von Stickstoff (N_2) aufgrund seines trägen reaktiven Verhaltens unter Zerschäumungsbedingungen und der Bildung von feinem, cremigen und daher auch meist stabilem Schaum eine geeignete Alternative zu den bereits genannten Gasen dar [MONTERO, et al. 1993].

Porengröße der Gasblasen

Wie bereits erwähnt, ist die Gasblasengröße im wesentlichen abhängig von der Porosität der Fritte, von der Höhe des Gasvolumenstroms sowie von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegenüber dem Gas. Kleinere Blasen werden eher durch feinere, größere durch gröbere Fritten gebildet. Hinsichtlich des Gasvolumenstroms werden größere Blasen bei hohen Volumenströmen und kleinere bei geringeren gebildet. Somit haben kleinere Blasen eine längere Verweilzeit beim Aufsteigen in der Flüssigkeitsvorlage. Das Verhältnis zwischen Gasblasenoberfläche und –volumen fällt stark zu Gunsten der Oberfläche aus. Letztlich ist bei kleinen Blasen die für die Zerschäumung entscheidende Phasengrenzfläche, konstanter Gasvolumenstrom vorausgesetzt, deutlich größer als dies der Fall bei großen Gasblasen wäre (siehe auch Schaumgeometrie und Schaumerzeugung) [BERNER 2007].

Gasvolumenstrom (Flux)

Ein niedriger Gasvolumenstrom bewirkt, gleiche Porosität der Fritte vorausgesetzt, kleinere Blasen, einen langsameren Schaumsäulenaufbau, eine längere Verweilzeit des Schaums in der Säule und somit eine erhöhte Drainage. Da weniger Flüssigkeit mit in den Schaum transportiert wird, kann eine relativ hohe Anreicherung bei geringem Flux erzielt werden.

Ein hoher Flüssigkeitstransport aufgrund der verringerten Effektivität des Rückflusses wird durch einen hohen Gasvolumenstrom erzeugt. Jedoch lässt sich die Wiederfindung im Schaum dadurch erhöhen, weil eine größere Oberfläche für die Anlagerung von oberflächenaktiven Substanzen pro Zeit gebildet wird [AHMAD 1975].

Zerschäumungsdauer

Je länger man Gas in die Flüssigkeit einleitet, desto mehr Gasblasen können erzeugt werden, die dementsprechend eine größere Oberfläche bilden. Diese ist für den Transport der oberflächenaktiven Substanzen aus der Flüssigkeit in die sich bildende Schaumsäule notwendig. Jedoch kann die Abnahme des Schaumvermögens durch zunehmende „Austreibung“ der oberflächenaktiven Substanzen aus der Flüssigkeitsvorlage in den Schaum den Zerschäumungsprozess zeitlich limitieren.

Schaumhilfsmittel

Sollten die zu separierenden Substanzen nur mühsam zerschäumbar sein oder liegen die schaumaktiven Substanzen in zu geringen Konzentrationen vor, können Schaumhilfsmittel, wie Saponine, Eiweißstoffe oder Tenside, zugegeben werden, die die Bildung von Schaum bewirken. Eine Konzentration von 10^{-3} bis 10^{-7} Mol an oberflächenaktiver Substanz kann als Richtwert angesehen werden [MAAS 1974]. Eine möglichst geringe Konzentration an Schaumhilfsmittel erweist sich im Hinblick auf eine zufriedenstellende Anreicherung als optimal [KONDURU 1992]. Die Viskosität der Flüssigkeit wird von hochmolekularen Substanzen erhöht und verzögert den Rückfluß aus den Blasenzwischenräumen. Somit verbleiben mehr Moleküle im Oberflächenfilm. Gründe hierfür liegen in einem geringeren Diffusionskoeffizient größerer Moleküle, was sich wiederum unterstützend auf die Bildung eines stabilen Schaums auswirkt. Metallionen oder Säuren können mit Proteinen Verbindungen eingehen, so dass die Schaumhaltbarkeit verlängert wird [MINDT und OTTOW 2006]. In Untersuchungen zur Gewinnung und Wiederverwendung von Schaumproteinen und anderen Wertbestandteilen mittels Cross-Flow-Ultrafiltration aus Prozessbieren und weiteren Brauereiabfallprodukten wurde deutlich, dass Biere mit einer vergleichsweise erhöhten Menge an Gesamt- und koagulierbarem Stickstoff sowie einem erhöhten β -Glucangehalt auch eine längere Schaumhaltbarkeit aufwiesen [BILGE 2005].

Schaumzerstörer

Sofern ein Teil des Schaums wieder zurück in den Zerschäumungsprozess geleitet oder dieser (Schaum) möglichst schnell zu Weiterverarbeitungs- und/oder Analysezwecken verflüssigt wird, gibt es, neben der Zugabe von schaumzerstörenden Chemikalien, wie Aceton oder Alkoholen oder der Beregnung mit artemgener Flüssigkeit, mechanische Verfahren zum Herbeiführen des forcierten Kollabierens der Blasen [IWF 2002].

Mechanische Schaumzerstörung kann entweder mittels Durchsaugen des Schaums durch eine Gaskerschicht, mittels eines in das Schaumauffanggefäß eingebrachten Rührers oder mittels eines im Schaumauffanggefäß rotierenden Drahtkorbs erfolgen [BANERJEE, et al. 1993, DE LUCENA, et al. 1996, LEMMICH 1961].

2.6 Effizienz des Zerschäumungsverfahrens

Im wesentlichen werden zur Beurteilung der Effizienz des Zerschäumungsverfahrens zwei Größen berechnet: der Anreicherungsfaktor ER und die Wiederfindung (resp. Ausbeute) R.

Die Konzentration der zu separierenden Substanzen in der Vorlage hat einen großen Einfluss auf die erzielbare Anreicherung dieser Substanzen im Schaum. Dies wird bei Betrachtung der Formel zur Ermittlung der Anreicherung deutlich.

Die Anreicherung resp. der Anreicherungsfaktor ER errechnet sich als Quotient aus der Konzentration der jeweiligen Substanz im Spumat (c_S) und deren Konzentration in der Vorlage (c_0).

Formel 4: Berechnung des Anreicherungsfaktors ER:
$$ER = \frac{c_S}{c_0}$$

Die Wiederfindung resp. Ausbeute R errechnet sich als Quotient der Stoffmenge n der jeweiligen Substanz im Spumat (n_S) und deren Stoffmenge in der Vorlage (n_0).

Formel 5: Berechnung der Wiederfindung R:
$$R = \frac{n_S}{n_0}$$

Setzt man für $n = c * V$, so ergibt sich die in Formel 6 dargestellte Berechnung ($V_S = \text{Spumatvolumen}$, $V_0 = \text{Ausgangsvolumen}$).

Formel 6: Berechnung der Wiederfindung R nach Einsetzen von $n = c * V$:
$$R = \frac{c_S * V_S}{c_0 * V_0}$$

2.7 Praktischer Einsatz des Zerschäumungsverfahrens

Da das Zerschäumungsverfahren bei verdünnten und hochverdünnten wässrigen Lösungen (z. T. Verdünnungsfaktor 1 : 10¹⁰) zur Anreicherung und Separierung der darin enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen geeignet ist, wurden diesbezüglich bereits zahlreiche Untersuchungen getätigt. Je nach Vorlagevolumen und Zielsetzung dieser Arbeiten kamen unterschiedliche Zerschäumungsverfahren zum Einsatz. Hinsichtlich der Anreicherung von wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen wurde dies in den meisten der angefertigten Arbeiten im Labormaßstab thematisiert, um prinzipiell zu zeigen, dass das Zerschäumungsverfahren geeignet ist, wertvolle Substanzen aus wässrigen Lösungen abzutrennen und im Schaum anzureichern. Ist es jedoch das Ziel, Substanzen aus einer wässrigen Lösung mittels Einleiten von Gas und Generierung von Schaum möglichst vollständig zu entfernen, so wurde dies nicht nur anhand von Untersuchungen im Labormaßstab gezeigt, sondern es finden sich dahingehend bereits industrielle Verwendungsmöglichkeiten. Einen Überblick über die jeweiligen Einsatzgebiete des Zerschäumungsverfahrens sowohl im Labormaßstab (LM) als auch im halbtechnischen bzw. industriellen Maßstab (HTM) zeigt nachfolgende Tabelle.

Tabelle 3: Einsatzgebiete des Zerschäumungsverfahrens anhand von Ergebnissen aus bis heute angefertigten Arbeiten (LM: Labormaßstab, HTM: halbtechnischer Maßstab bzw. Anwendung in der Industrie).

Einsatzgebiet	Industriezweig	Literaturquelle	Maßstab
Abwasserbehandlung	Textil	[LIN und LO 1996]	HTM
Abwasserreinigung	Allg.	[JENKINS, et al. 1972]	HTM
Anreicherung von Mikroorganismen	Lebensmittel	[GEHLE, et al. 1991]	HTM/LM
Anreicherung von Pflanzeninhaltsstoffen	-	[BACKLEH 2001]	LM
Anzüchtung von Hefezellen	-	[OSTWALD und MISCHKE 1940b]	LM
Eiweißgewinnung aus Kartoffelsaft	-	[OSTWALD und SIEHR 1937]	LM
Enzymgewinnung	-	[GERKEN 2005]	LM

Einsatzgebiet	Industriezweig	Literaturquelle	Maßstab
Enzymreinigung	-	[LOHA, et al. 1997]	LM
Proteinextraktion	Lebensmittel	[HOLLAND, et al. 1983]	HTM/LM
Proteingewinnung	-	[BERNER 2007]	LM
Proteinisolierung	-	[DAVIS, et al. 1949]	LM
Trennung von Gluten und Stärke	Lebensmittel	[RODGERS 1972]	HTM/LM
Wasserreinigung	Aquarientechnik	[HÜCKSTEDT 1965]	HTM
Wasserreinigung	Fischzucht	[HUSSENOT, et al. 1998]	HTM

Es sei noch einmal erwähnt, dass sich diese Arbeit erstmals mit der Effizienz der Zerschäumungsanalyse als Alternative zu den bereits gängigen Extraktionsmethoden im halbtechnischen Maßstab befasst und es daher keine bis wenige Vergleichsmöglichkeiten gibt.

2.8 Wertgebende Inhaltsstoffe der Hopfenpflanze (*Humulus lupulus* L.)

2.8.1 Substanzen

Nachfolgend werden die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe der Hopfenpflanze mittels Klassifizierung anhand ihrer chemischen Struktur eingeteilt und näher erläutert.

Die Hopfenpflanze

Der Kulturhopfen, *Humulus lupulus* L., zählt zu der Familie der Hanfgewächse, *Cannabina-ceae*, und wird den Nesselgewächsen, *Urticaeae*, zugeordnet. Als zweihäusige Pflanze, d. h. weibliche und männliche Blüten befinden sich nicht auf einer Pflanze, bilden nur die weiblichen Pflanzen Dolden aus, in welchen hauptsächlich die wertgebenden Inhaltsstoffe zu finden sind [NARZISS 1992].

Zur industriellen Verwendung im Brauprozess wird der Doldenhopfen in Aroma- und Bitterhopfensorten eingeteilt. Zusätzlich finden bestimmte Hopfensorten sowohl als Aroma- als auch Bitterhopfen Verwendung. Die Unterscheidung der Hopfensorten in Aroma- und Bitterhopfen erfolgt im wesentlichen nach Bestimmung der Gehalte an Humulonen und Lupulonen. Erstgenannte werden auch als alpha-Säuren, letztgenannte als beta-Säuren bezeichnet (siehe Abbildung 19 und Tabelle 4).

Tabelle 4: Einteilung der Hopfensorten. Quelle: [BARTH-HAAS-GROUP 2006].

	Ø-Alphasäuregehalt	Bezeichnung
Gruppe I	Bis 4,5 %	Feine Aromahopfen
Gruppe II	Über 4,5 %	Aromahopfen
Gruppe III	-	Bitterhopfen / Hochalphahopfen

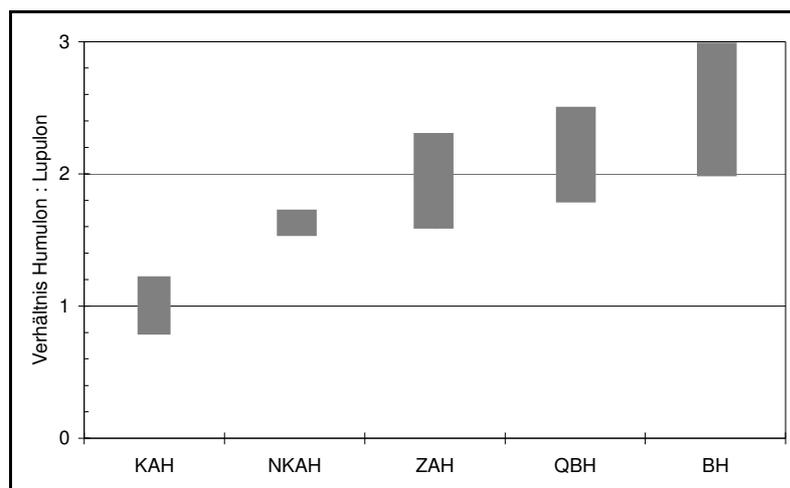


Abbildung 19: Einteilung von Hopfensorten anhand des Verhältnisses zwischen Humulon und Lupulon (KAH = Klassischer Aromahopfen; NKAH = Nachzüchtungen klassischer Aromahopfen; ZAH = Zuchtaromahopfen; QBH = Bitterhopfen, gehobene Qualität; BH = Bitterhopfen). Quelle: [HVG 2007].

Bei der Aufteilung der Welthopfenmenge in der in Tabelle 4 genannten Gruppierung ergab sich für das Jahr 2006 folgende Alphasäurenproduktion (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Aufteilung der Welthopfenmenge in diese Gruppierungen mit Angabe der Produktionsmengen an Alphasäuren im Jahr 2006. Quelle: [BARTH-HAAS-GROUP 2006].

Gruppe	Ernte			Alphasäure	
	Anteil (%)	Menge (t)	Ø-Gehalt (%)	Menge (t)	Anteil (%)
I	17,0	14.541	2,4	347	4,9
II	26,3	22.536	5,3	1.185	16,7
III	56,7	48.493	11,5	5.570	78,4
Gesamt	100,0	85.570	8,3	7.102	100,0

Die Hopfenbitterstoffe

Im folgenden werden die chemisch-physikalischen und sensorischen Eigenschaften der Hopfenbitterstoffe näher erläutert.

Humulone

Die Humulone (alpha- Säure, α - Säure), Humulon, Cohumulon, Adhumulon, Prehumulon und Posthumulon, sind optisch aktive hexacyclische Verbindungen. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der drei wichtigsten Vertreter der α -Säuren, nämlich die drei Erstgenannten, sind in nachfolgender Tabelle dargestellt [KNORR und KREMKOW 1972].

Tabelle 6: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Humulon, Co- und Adhumulon.

	Humulon	Cohumulon	Adhumulon
Summenformel:	$C_{21}H_{30}O_5$	$C_{20}H_{28}O_5$	$C_{21}H_{30}O_5$
Rest R:	$-COCH_2CH(CH)_2$	$-COCH(CH_3)_2$	$-COCH(CH_3)CH_2CH_2$
Drehungswinkel in Methanol (α)_D^{26°}:	-211,0°	-208,5°	-187,0°
Schmelzpunkt (°C):	64 – 65	64 – 65	64 – 65
pK:	5,5	5,5	5,5
UV-Adsorptionsmaxima:	330 und 360nm (in alkalischem Methanol)	330 und 360nm (in alkalischem Methanol)	330 und 360nm (in alkalischem Methanol)
Weitere Eigenschaften:	luftbeständig, mehrere Monate an der Luft bei 0°C haltbar, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser	bessere Wasserlöslichkeit als bei Humulon	-

Diese drei alpha-Säuren können aufgrund ihrer Enolgruppe polymerisieren und verharzen [KNORR und KREMKOW 1972]. Im Bierherstellungsprozess werden die α -Säuren durch den Einfluss der Kochtemperatur in die entsprechenden bitterschmeckenden Iso- α -Säuren umge-

wandelt. So resultieren aus den drei wichtigsten α -Säuren insgesamt 6 Iso- α -Säuren: trans- und cis- Isomere von Isocohumulon, Isohumulon und Isoadhumulon [JASKULA, et al. 2007].

Die chemischen Strukturen von Humulonen ist in Abbildung 20 dargestellt.

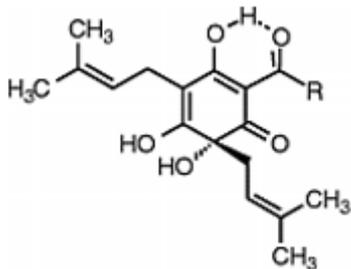


Abbildung 20: Chemische Struktur von Humulon (Cohumulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Humulon R: $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, Adhumulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$).

Es handelt sich, wie auch bei den Lupulonen, um sehr reaktionsfähige Verbindungen, die während der Trocknung, Lagerung und Verarbeitung durch Isomerisierung, Oxidation und Polymerisation eine große Zahl von Folgeprodukten liefern. Die Qualität und Intensität des Bittergeschmacks dieser verschiedenen Folgeprodukte sind jedoch unterschiedlich [BACKLEH 2001].

Im folgenden wird auf die Eigenschaften der für den Bittergeschmack des Bieres hauptsächlich verantwortlichen isomeren Verbindungen der Humulone, die sogenannten Isohumulone, eingegangen.

Isohumulone

Die Isohumulone (Iso-alpha-Säure; Iso- α -Säure), insbesondere Iso-n-humulon, Iso-cohumulon und Iso-ad-humulon, entstehen durch Umlagerung aus den jeweiligen Humulonen [RÖMPP-ONLINE 2008]. Im wesentlichen wird die Umlagerung von einem 6- zu einem 5-Ring von der Temperatur und dem pH-Wert beeinflusst [BACKLEH 2001, NARZISS 1992]. Jede α -Säure gibt mindestens zwei Iso- α -Säuren, die als cis- und trans- Verbindungen bezeichnet werden [KNORR und KREMKOW 1972]. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Iso-n-, Isoco- und Isoadhumulon.

	Iso-n-humulon	Isocohumulon	Isoadhumulon
Summenformel:	$C_{21}H_{30}O_5$	$C_{20}H_{28}O_5$	$C_{21}H_{30}O_5$
Rest R:	$-COCH_2CH(CH)_2$	$-COCH(CH_3)_2$	$-COCH(CH_3)CH_2CH_2$
Drehungswinkel in Methanol (α)γ:	$-32,0^\circ$	$-32,0^\circ$	$-32,0^\circ$
Schmelzpunkt ($^\circ C$):	64 – 65	64 – 65	64 – 65
pK:	3,4	3,4	3,4
UV-Adsorptionsmaxima:	253 und 274nm (in Ethanol)	253 und 274nm (in Ethanol)	253 und 274nm (in Ethanol)
Weitere Eigenschaften:	In Wasser gut löslich	In Wasser gut löslich	In Wasser gut löslich

Die Strukturen der Homologen sowie die Umlagerung sind in Abbildung 21 und Abbildung 22 aufgezeigt.

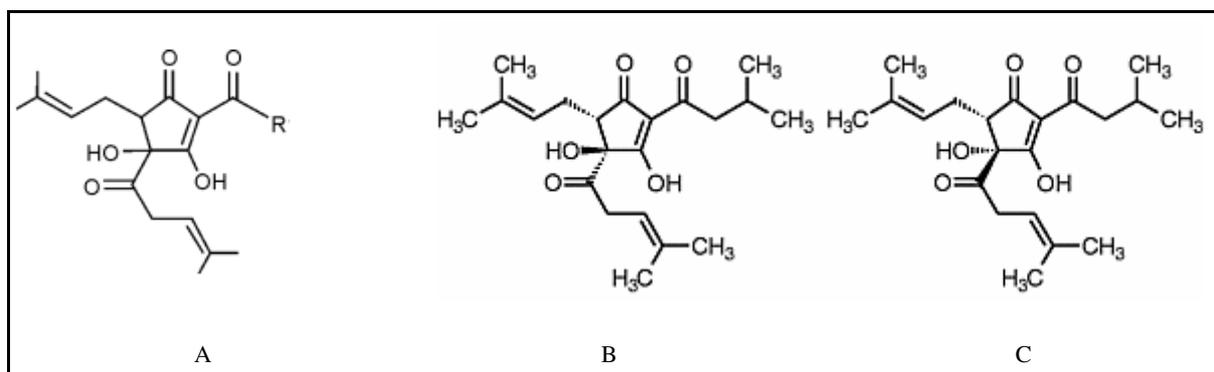
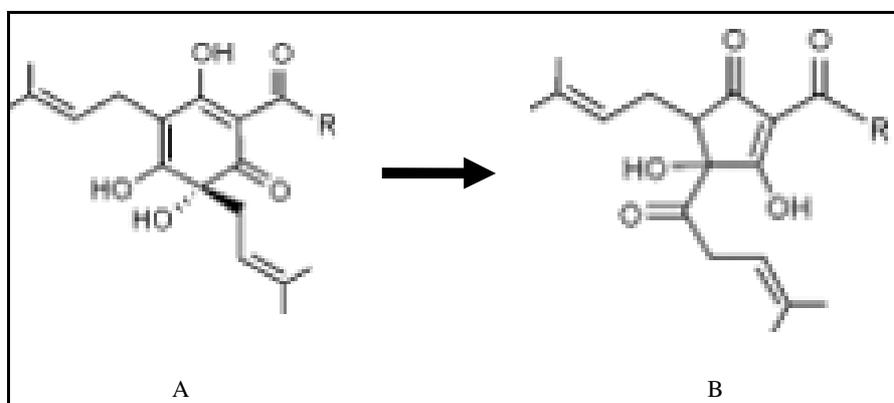
Abbildung 21: Chemische Struktur von Isohumulon (A), *cis*-Isohumulon (B) und *trans*-Isohumulon (C).

Abbildung 22: Umlagerung von Humulon (A) zu Isohumulon (B).

Während des Bierwürzekochprozesses in dem Bierherstellungsprozess beträgt das cis/trans-iso- α -Säure-Verhältnis etwa 7 : 3 [HUGHES und MARINOVA 1997, VERZELE und DE KEUKELEIRE 1991]. Dies ist auf die bessere thermodynamische Stabilität der cis-iso- α -Säuren aufgrund ihrer Seitenkette am C4 und am C5- Atom auf der gegenüberliegenden Seite des Fünferinges zurückzuführen [VERZELE und DE KEUKELEIRE 1991]. Betrachtet man die eingesetzten α -Säuren zu Beginn der Würzekochung und die Menge der daraus gebildeten Iso- α -Säuren, so wandeln sich lediglich 30-40% der eingesetzten Humulone um.

Lupulone

Die Lupulone (beta- Säure, β -Säure), sind ein Gemisch der fünf optisch inaktiven hexacyclischen Gesamtweichharze. Für ihren sauren Charakter ist die Enolgruppe verantwortlich [KNORR und KREMKOW 1972]. Genau wie bei den Humulonen werden die Gesamtweichharze mit Lupulon, Colupulon, Adlupulon, Prelupulon und Postlupulon bezeichnet. Auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der drei erstgenannten wird in nachfolgender Tabelle näher eingegangen.

Tabelle 8: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Lupulon, Co- und Adlupulon.

	Lupulon	Colupulon	Adlupulon
Summenformel:	$C_{26}H_{38}O_4$	$C_{25}H_{36}O_4$	$C_{26}H_{38}O_4$
Rest R:	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)_2$	$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
Schmelzpunkt (°C):	92	93 – 94	82 – 83
pK:	6,0	6,0	6,0
UV-Adsorptionsmaxima:	240 und 270nm (in alkalischem Methanol)	240 und 270nm (in alkalischem Methanol)	240 und 270nm (in alkalischem Methanol)
Weitere Eigenschaften:	Leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser	Ähnliche Eigenschaften wie Lupulon	-

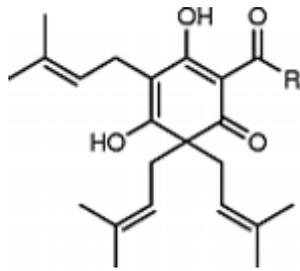


Abbildung 23: Chemische Struktur von Lupulon (Colupulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Lupulon R: $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, Adlupulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$).

Sensorische Eigenschaften der Humulone, Isohumulone und Lupulone

Die Humulone und Lupulone sind, sofern sie in ihrer reinen Form vorliegen, nahezu geruchs- und geschmacksneutral. Erst durch chemische Prozesse, ausgelöst durch Anwesenheit von Sauerstoff oder Temperatureinwirkung, entfalten sie ihre sensorischen Eigenschaften. So werden die Humulone beim pH-Wert des Biers leicht in die als Enole vorliegenden Cyclopentan-1,3-dione, z.B. *cis*- und *trans*-Isohumulon ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$, M_r 362,47) sowie in andere Derivate umgelagert (Iso- α -Säuren), die dann für den bitteren Geschmack des Biers verantwortlich sind [RÖMPP-ONLINE 2005c]. Bei längerer Lagerung des Hopfens werden die Lupulone und seine Derivate zu den sog. β -Weichharzen oxidiert, die in der Maische löslich sind und einen angenehm bitteren Geschmack erzeugen [RÖMPP-ONLINE 2005d].

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Humulonen und Lupulonen und deren isomeren Verbindungen bzw. Abbauprodukten sind als weitere wertgebende Inhaltsstoffe die im Hopfen vorkommenden *Gerbstoffe*, *Öle* und *Polyphenole* zu nennen.

2.8.2 Industrielle Bedeutung der Hopfenbitterstoffe

Die Bitterstoffe im Hopfen, im wesentlichen die α -Säuren und die daraus gebildeten Iso- α -Säuren, sind hauptsächlich an dem Bittergeschmack im Bier beteiligt [JASKULA, et al. 2007]. Daneben sind sie an der Schaum- und Geschmacksstabilität des Bieres beteiligt [HUGHES, et al. 1997]. Da sie die Entwicklung von gram-positiven Bakterien verhindern können, beeinflussen sie ebenfalls positiv die mikrobiologische Stabilität [KALTNER, et al. 2001, SAKAMOTO und KONINGS 2002, SIMPSON und SMITH 1992]. Da Bier aufgrund der verschiedensten Mengen an Inhaltsstoffen ein vergleichsweise sensibles Getränk ist, können sich die sensorischen

Eigenschaften bei ungünstigen Lagerungsbedingungen sehr schnell verschlechtern [BAMFORTH 2001]. Eine Abnahme des Bittergeschmacks resultiert aus dem oxidativen Abbau der Iso- α -Säuren, welches sich negativ in der sensorischen Beurteilung auswirkt [BAMFORTH 2000, WALTERS, et al. 1997]. Wie aktuelle Studien zeigen., können Iso- α -Säuren in der Lage sein, Elektronen in Anwesenheit von Elektronenakzeptoren abzugeben, ohne unbedingt auf die Anwesenheit von Sauerstoff angewiesen zu sein [HUVAERE, et al. 2003]. Während der Lagerung bzw. (forcierten) Alterung von Bier, nehmen im zeitlichen Verlauf die Mengen an Iso- α -Säuren ab [BAMFORTH 1999, DE COOMAN, et al. 2000, HUGHES, et al. 1997, KING und DUINEVELD 1999, WALTERS, et al. 1997].

Die Verfügbarkeit der Iso- α -Säuren ist, wie aktuelle Studien zeigen, abhängig von dem Dosiszeitpunkt des Hopfenproduktes während des Bierherstellungsprozesses. Werden die Biere reinheitsgebotskonform gebraut, dürfen nur Produkte wie naturbelassener Doldenhopfen, Hopfenpellets oder nicht-isomerisierte Hopfenextrakte verwendet werden. Brauereien, die nicht in Anlehnung an das deutsche Reinheitsgebot brauen, können auf den Einsatz von Hopfenprodukten zurückgreifen, in welchen bereits eine Isomerisierung der α -Säuren stattgefunden hat (siehe auch 2.8.3). Die Auswirkungen auf die spätere Geschmacks- und Schaumstabilität, ferner auch auf die Vermeidung von mikrobiologischem Befall, in Abhängigkeit des Dosiszeitpunktes sowie des jeweilig verwendeten Hopfenproduktes, zeigen die Erkenntnisse von Jaskula et al. (2007) [JASKULA, et al. 2007].

Dementsprechend sind die zahlreichen Erkenntnisse, die aus der Forschung von Hopfen in der Brauindustrie bekannt sind, auch für weitere Industriezweige, wie beispielsweise die Pharma- und Kosmetikindustrie, von großer Bedeutung [BR-ONLINE 2007]. So entfalten die Hopfenbitterstoffe ihre Wirkungsweise nicht nur im Bier, sondern auch durch Verwendung bzw. Einnahme von entsprechenden Präparaten am bzw. im menschlichen Organismus [BR-ONLINE 2007, ERDELMEIER und KOCH 2003, SHIN und KIM 2000, VOLODYAEV und VOLODYAEV 2006]. Selbst die für die Brauindustrie eher unrelevanteren β -Säuren sind aus medizinischer Sicht nicht unbedeutend, da sie als Antidiabetikum Verwendung finden [ONO und MAYE 2006].

2.8.3 Hopfenprodukte

Die Hopfenprodukte gewinnen zunehmend an Bedeutung. Für die Brauindustrie werden 58 % des weltweit geernteten Doldenhopfens zu Pellets, 37 % zu Extrakten weiterverarbeitet. 5 % des geernteten Doldenhopfens werden lediglich getrocknet und verpackt. Bezogen auf die Alphasäuremenge in der geernteten Rohware (7.102 t im Jahr 2006; siehe Tabelle 5), werden etwa 2.628 t an Alphasäure als Extrakte in der Industrie verwendet. Die Extrakte wiederum gliedern sich in 79 % CO₂- bzw. ethanolische Extrakte, 19 % Downstreamprodukte für die Brauindustrie und 2 % Downstreamprodukte für andere Märkte. Die Menge an Alphasäuren in den Downstreamprodukten beläuft sich somit auf etwa 552 t. Von den 79 % CO₂- bzw. ethanolische Extrakten sind 48 % Tetra-, 22 % IKE-, 20 % Rho-, 9 % Iso- und 1 % Hexa-Extrakte (Stand: 2005). Eine Übersicht über die auf dem Markt erhältlichen Hopfenprodukte zeigt Abbildung 24.

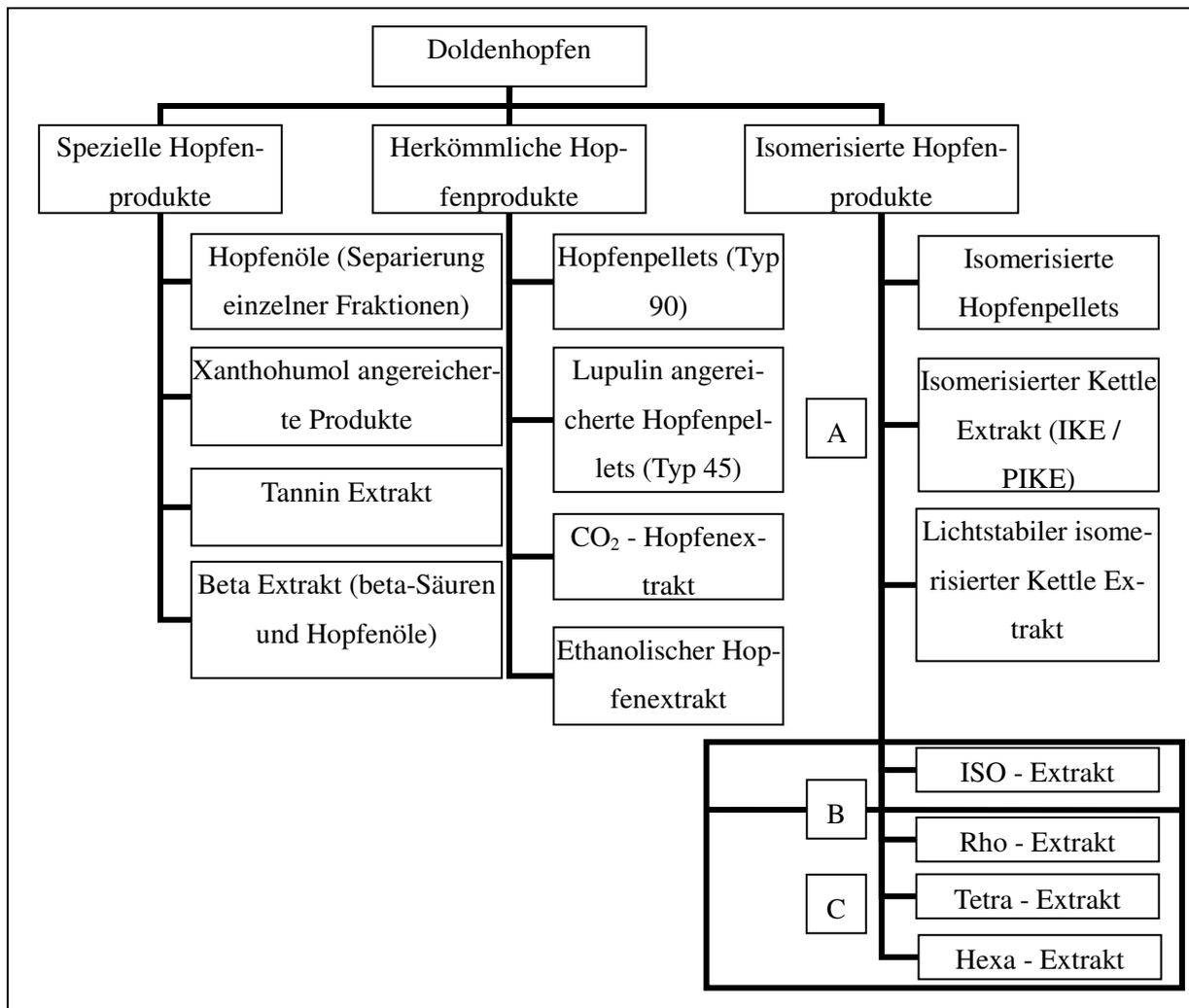


Abbildung 24: Übersicht der auf dem Markt erhältlichen Hopfenprodukte; A: Verwendung im Sudhaus, B: Verwendung als Downstream-Produkt, C: lichtstabile Produkte. Quelle: [BAMFORTH 2006].

Downstreamprodukte werden zwar während des Brauprozesses zugegeben, beeinflussen jedoch nicht den Geschmack. Sie können die Schaumstabilität im fertigen Bier positiv beeinflussen, erleichtern die Einhaltung bestimmter Bitterwerte oder erhöhen die Lichtstabilität von Bier.

Im Brauprozess werden durchschnittlich etwa 4,8 g Alphasäuren pro Hektoliter Bier benötigt. Dies ergab im Jahr 2006 einen Bedarf an Alphasäuren von 8.400 t bei einem Weltbierausstoß von 1.750 Mio. hl [Barth-Haas-Group 2006]. Die in der Phytotherapie eingesetzten Hopfen-

produkte benötigen durchaus geringere Mengen (< 100 mg Alphasäuren) pro hergestelltem, einzunehmendem Präparat [SCHILLER, et al. 2006, SCHILLER 2002].

Hopfenpellets

Bei den auf den Markt erhältlichen Hopfenpellets wird zwischen zwei Typen unterschieden, Typ 90 und Typ 45. Erstgenannter Typ ist lediglich zerkleinerter Doldenhopfen, dessen eingesetzte Gesamtmenge aufgrund von Verfahrensschritten wie Reinigung und Bearbeitung auf etwa 90 % reduziert wird. Die Nummer bei der Bezeichnung des zweitgenannten Types beschreibt die doppelte Anreicherung von Lupulin im Vergleich zu Typ 90. Aufgrund dessen, dass jedoch der alpha-Säuregehalt einen wesentlichen Einfluss auf die Anreicherung hat, und somit die exakte Verdoppelung nicht immer gewährleistet werden kann, ist diese Bezeichnung irreführend. Es empfiehlt sich, diesen Hopfenpellettyp als lupulinangereichert zu bezeichnen. Die Verfahrensschritte zur Herstellung der Hopfenpellets Typ 45 (■) und Typ 90 (■) sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Lfd. Nr.	Verfahrensschritt	Erläuterung	■	■
1	Vorbereitung	Hopfenrohware	■	■
2	Trocknung (Darre)	Restfeuchtegehalt bei etwa 8 – 10 %(w/w)	■	■
3	Säuberung	Entfernung von Metallen, Blättern, Stängeln und sonstigen Fremdkörpern	■	■
4	Tiefgefrierung	T = -30 °C bis -40 °C	■	
5	Zerkleinerung	Verwendung von Hammermühlen	■	■
6	Mehrstufige Siebung	Separierung der Lupulin- von der Vorblattfraktion zur Erhöhung der Bitterstoffkonzentration (T = -35 °C)	■	
7	Standardisierung	Einstellung eines spezifischen alpha- Säuregehaltes mittels Vermischung mit entsprechenden Blattfraktionen	■	
8	Homogenisierung	-	■	■
9	Pelletierung	-	■	■
10	Kühlung und Verpackung	-	■	■

Abbildung 25: Verfahrensschritte bei der Herstellung von Hopfenpellets Typ 45 und Typ 90. Quelle: [BAMFORTH 2006].

Hopfenextrakte

Hopfenextrakte, welche bezüglich ihrer Masse und ihres Volumens im Vergleich zu den aus der gleichen Rohware hergestellten Hopfenpellets noch geringere Werte aufweisen, ermöglichen daher Kosteneinsparungen beim Transport und bei der Lagerung. Während in der Vergangenheit noch Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol, Dichlormethan und Hexan zum Einsatz kamen, kommen heutzutage aufgrund von sicherheits-, gesundheits- und kostenrelevanten Aspekten, aber auch hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit, Kohlendioxid und Ethanol bei der Extraktion zum Einsatz. Während bei der Verwendung von Ethanol ein breiteres Spektrum an Hopfenkomponenten erfasst wird, ist Kohlendioxid selektiver im Hinblick auf die Harzfraktionen und Aromakomponenten des eingesetzten Doldenhopfens. Bis zu 99 % der im Doldenhopfen enthaltenen alpha- Säuren können extrahiert werden.

Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid

Das Löslichkeitsverhalten der Hopfeninhaltsstoffe kann mittels Kohlendioxidextraktion durch Einstellung von Temperatur und Druck gesteuert werden. Etwa 95 % der somit aus Hopfenpellets hergestellten Extrakte werden mit überkritischem Kohlendioxid ($p > 73$ bar; $T > 31$ °C) hergestellt. Sie besitzen einen alpha- Säuregehalt von 35 – 55 %, der beta- Säuregehalt variiert zwischen 15 – 40 % und die Menge an Hopfenölen beläuft sich auf 3 – 12 %, abhängig von der Hopfensorte. Als Vorteile in der Verwendung von Kohlendioxid gegenüber anderen Lösungsmitteln können folgende genannt werden:

- Kohlendioxid ist sowohl ein natürliches Lösungsmittel als auch ein Nebenprodukt bei der Bierherstellung
- Vermeidung von unerwünschten chemischen Reaktionen
- Aromaverbindungen können quantitativ extrahiert werden
- Hervorragende Lagerstabilität (bei kühler Lagerung zwischen 0 – 5 °C kann eine Haltbarkeitsdauer von 8 Jahren und bei Raumtemperatur unter 25 °C von 3 Jahren gewährleistet werden)

Extraktion mit Ethanol

Die gesamte Menge an Doldenhopfen wird mit 90 % Ethanol in einem Karussell- Extrakteur vermischt und extrahiert. Anschließend wird das eingesetzte Ethanol in einem Vakuumverdampfer entfernt. Der Rohextrakt, welcher Hopfenbitterstoffe, Hopfenöle, Hartharze und wasserlösliche Substanzen wie Polyphenole, Salze, Proteine und Kohlenhydrate enthält, wird in einen Harz- und einen Tanninextrakt separiert. Die Gehalte an alpha- Säuren liegen zwischen 20 – 50 %, der Gehalt an beta- Säuren variiert zwischen 15 – 40 %. Die Menge an Hopfenölen beträgt zwischen 15 – 40 %, abhängig von der Hopfensorte. Die Vorteile einer ethanolschen Extraktion sind:

- ☑ Geringere Produktionskosten wegen Verzicht auf vorherige Pelletierung des Doldenhopfens
- ☑ Vergleichbare Zusammensetzung wie eingesetzte Rohware, allerdings mit einem geringeren Gehalt an Polyphenolen
- ☑ Sehr gute Lagerstabilität bei kühlen Bedingungen ($T = 0 - 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Isomerisierte Hopfenprodukte

Aufgrund der besseren Handhabung und Dosierung gegenüber herkömmlichen Hopfenprodukten wurden isomerisierte Hopfenprodukte entwickelt. Da diese jedoch nicht in Brauereien verwendet werden dürfen, die nach dem deutschen Reinheitsgebot brauen, kommen sie vornehmlich auf dem internationalen Markt zum Einsatz. Ihren Namen erhalten sie aufgrund der bereits im Hopfenprodukt vorliegenden Iso-alpha-Säuren, während im Gegensatz dazu die in den herkömmlichen Hopfenprodukten enthaltenen alpha-Säuren erst im Brauprozess, während des Würzekochens, isomerisiert werden. Die Isomerisierung während der Herstellung dieser Hopfenprodukte wird durch Natrium- und Magnesiumsalze, basisches Milieu und Temperaturerhöhung beeinflusst und gesteuert [BENITEZ, et al. 1997].

Die Herstellung isomerisierter Hopfenpellets erfolgt durch die Zugabe von lebensmittelunbedenklichem Magnesiumhydroxid (1 – 5 %) zum Hopfenpulver (siehe auch „Hopfenpellets“). Im Anschluss an die Pelletierung werden diese in mit Inertgas (beispielsweise Stickstoff) vor-evakuierten Kunststoffbeuteln verpackt und über einen Zeitraum von 10 – 14 Tagen bei Temperaturen zwischen 45 und 55 °C gelagert. Somit können 90 – 95 % der alpha-Säuren isome-

risiert werden. Die im Brauprozess eingesetzten isomerisierten Hopfenpellets benötigen daher nur eine sehr kurze Würzekontaktzeit von lediglich 10 – 15 min, um eine maximale Bitterstoffausnutzung erzielen zu können. Hinzu kommt eine gute Lagerstabilität, da Verluste an Iso-alpha-Säuren von lediglich weniger als 5 % innerhalb von 2 Jahren zu verzeichnen sind.

Isomerisierte Kettle – Extrakte

Die Herstellung der Kettle – Extrakte erfolgt mittels Kohlendioxid. Die Verwendung dieser Hopfenprodukte erhöht die Bitterstoffausnutzung um 45 – 60 %. Die zurzeit auf dem Markt erhältlichen Extrakte werden gemäß ihrer Hauptcharakteristik mit IKE (Isomerised Kettle Extract), PIKE (Potassium-Form Isomerised Kettle Extract) und LIKE (Light-stable Isomerised Kettle Extract) bezeichnet. Der am meisten während der Bierherstellung Verwendung findende isomerisierte Extrakt (IKE) wird durch Vermischung und Erhitzung des reinen Harzextraktes mit Magnesiumoxid (3 – 6 %) hergestellt, so dass die isomerisierten alpha-Säuren als Magnesiumsalze vorliegen. Durch Zugabe einer starken Säure kann anschließend das Magnesium entfernt werden. Folglich liegen die Iso-alpha-Säuren nun in freier Form vor. Die Herstellung des zweitgenannten Extraktes (PIKE) erfolgt ebenfalls durch Erhitzung des reinen Harzextraktes unter Zugabe einer wässrigen Kaliumkarbonat- / Kaliumhydroxid- Lösung. Die Menge an Hopfenölen kann durch Wahl der geeigneten Prozessbedingungen niedrig gehalten werden und liegt bei etwa 5 – 10 %. Der Gehalt an Iso-alpha-Säuren liegt normalerweise bei 30 – 55 % (w/w), der an beta-Säuren beträgt zwischen 15 – 35 %. Der licht-stabile Kettle – Extrakt (LIKE) zeichnet sich, neben den bereits aus IKE und PIKE bekannten Inhaltsstoffen, durch den zusätzlichen Gehalt an reduzierten Iso-alpha-Säuren (rho-iso-alpha-Säuren) aus und wird bei Bieren, welche in Klarglasflaschen abgefüllt und somit lichtstabil sein müssen, eingesetzt. Im Allgemeinen ist jedoch die Verwendung der isomerisierten Kettle-Extrakte während der Bierherstellung vergleichbar mit der von isomerisierten Hopfenpellets. Die Extraktion der Iso-alpha-Säuren ist bereits nach 10 – 15 Minuten ab Zugabezeitpunkt zur Würze abgeschlossen [BAMFORTH 2006].

2.9 Wertgebende Inhaltsstoffe der Rosmarinpflanze (*Rosmarinus officinalis* L.)

2.9.1 Substanzen

Die Rosmarinpflanze (*Rosmarinus officinalis* L., Familie Lamiaceae) ist ein bis zu 2 m hoher, verholzender, immergrüner Strauch, welcher im Mittelmeerraum beheimatet ist. Jedoch kann er selbst in klimatisch günstigen Gegenden Deutschlands angebaut werden. Die Blätter, welche an der oberen Seite dunkelgrün und an der Blattunterseite eine weißliche Farbe aufweisen, sind etwa 2 – 2,5 cm lang und breitnadelförmig. Die Blüte der Rosmarinpflanze ist klein und blau und bildet sich im Mittelmeerraum zwischen März und September, in Deutschland in den Monaten März bis Mai, aus [TÜNNISSEN-HENDRICKS 2007, ZIMMERMANN 2004].

Auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der in der Rosmarinpflanze vorkommenden Inhaltsstoffe wird in nachfolgendem Kapitel näher eingegangen.

Chemisch-physikalische Eigenschaften der wertgebenden Inhaltsstoffe von *Rosmarinus officinalis* L.

Die antioxidative Wirkungsweise von Rosmarin begründet sich im wesentlichen aufgrund ihres Gehaltes an Carnosolsäure sowie ferner auch Carnosol. Selbst in geringen Konzentrationen sind diese antioxidativ wirkenden Inhaltsstoffe wirksam und schützen so als Radikalfänger oxidierbare Substanzen. Somit wird beispielsweise bei Lipiden mit hohem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren die Autoxidation verhindert oder gar verzögert. Nähere Erläuterungen über die antioxidative Wirkungsweise der Rosmarin- als auch der Salbeipflanze werden in zahlreichen Arbeiten gegeben [BRIESKORN und DÖMLING 1969, CUVELIER, et al. 1994, LUIS, et al. 1994, WENKERT, et al. 1964]. Die in dieser Pflanze enthaltenen phenolischen Komponenten können in drei Kategorien unterteilt werden [CUVELIER, et al. 1996]: Phenolische Säuren (Ferula-, Kaffee-, Vanillin- und Rosmarinsäure), Diterpene (Carnosol, Carnosolsäure, Carnosolsäuremethylester, Rosmanol, Epirosmanol, 7-Methyl-Epiisosmanol) und Flavonoide (Apigenin-, Cirsimaritin-, Genkwanin-, Hesperetin- sowie weitere Flavonoidglykoside).

Die in Rosmarin enthaltene Rosmarinsäure (Summenformel: $C_{18}H_{16}O_8$; Molare Masse: $360,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist etwas in Wasser löslich und besitzt antivirale, antibakterielle und antiinflammatorische Eigenschaften [PARNHAM und KESSELRING 1985]. Daher kommt sie in verschiedenen Melissepräparaten und Salben gegen Sportverletzungen zum Einsatz. Reine Rosmarinsäure kann leicht über die Haut aufgenommen werden und besitzt antioxidative Eigenschaften [RITSCHHEL, et al. 1989, VAN KESSEL, et al. 1986].

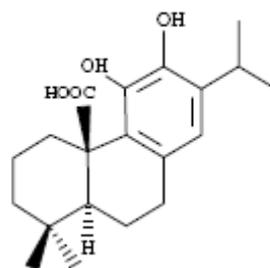
Flavonoide kommen im Rosmarin hauptsächlich als Glykoside vor. Ihnen wird ebenfalls eine antioxidative Wirkung nachgesagt [OKAMURA, HARAGUCHI, et al. 1994].

Von den im Rosmarin vorkommenden Diterpenen besitzt Carnosolsäure die höchste antioxidative Kraft [CUVELIER, et al. 1996]. Allerdings ist die Wirkung der Antioxidantien vom Medium abhängig. Am häufigsten werden diese Substanzen zum Schutz von Lipiden eingesetzt [ARUOMA, et al. 1992, BRIESKORN und DÖMLING 1969, CUVELIER, et al. 1994, CUVELIER, et al. 1996, FRANKEL und HUANG 1996, HOPIA, et al. 1996, REICHHEIMER, et al. 1996, SCHWARZ und TERNES 1992c]. Daneben wurde auch die Wirkung von Antioxidantien, insbesondere von Carnosolsäure, in Nicht-Lipidsystemen untersucht und diese mit ihrer Wirkung in Lipidsystemen verglichen. So wurde eine Effektivitätssteigerung um den Faktor 10 von Carnosolsäure in Nicht-Lipidsystemen festgestellt [ARUOMA, et al. 1992]. Des Weiteren wurden Untersuchungen hinsichtlich der antioxidativen Wirkung in pflanzlichem Öl im Vergleich zu einer Öl-Wasser-Emulsion durchgeführt. In der Öl-Wasser-Emulsion waren Carnosol, Carnosolsäure und α -Tocopherol aktiver als Rosmarinsäure, hingegen im Öl waren Carnosolsäure, Rosmarinsäure und α -Tocopherol aktiver als Carnosol. In erstgenannter Emulsion waren die einzelnen Substanzen jedoch insgesamt weniger aktiv als in der letztgenannten [FRANKEL und HUANG 1996]. Eine weitere Abhängigkeit der antioxidativen Wirkung wurde hinsichtlich des pH-Wertes festgestellt. So sind Carnosol und Carnosolsäure in einer auf pH 4-5 gepufferten Öl-Wasser-Emulsion aktiver als bei pH 7 [FRANKEL und HUANG 1996]. Begründet ist dies in der Stabilität dieser beiden Verbindungen im sauren Milieu. Durch einen synergistischen Effekt auf α -Tocopherol, wie es in Samenölen beobachtet wurde, erhöht sich die antioxidative Kraft von Carnosolsäure [HOPIA, et al. 1996]. Selbstverständlich ist die antioxidative Wirkung

auch konzentrationsabhängig, Die Untersuchung hierzu wurde mit reiner Carnosolsäure durchgeführt und die somit gewonnenen Erkenntnisse mit den Ergebnissen aus Tests mit Butylhydroxytoluol (BHT) und Butylhydrochinon (TBHQ) verglichen [REICHHEIMER, et al. 1996].

Carnosolsäure kann jedoch durch Oxidation in sauerstoffhaltigem Milieu zu Carnosol umgewandelt werden [OKAMURA,FUJIMOTO, et al. 1994]. Rosmanol, Epirosmanol und 7-Methylepirosmanol, welche zu den γ -Lactonen gezählt werden, sind Abbauprodukte von Carnosol [OKAMURA,FUJIMOTO, et al. 1994, REICHHEIMER, et al. 1996, SCHWARZ und TERNES 1992b]. Carnosolsäure hingegen ist die Hauptverbindung für phenolische Diterpene mit δ - oder γ -Lactonstruktur. Beim Erhitzen in methanolischem Milieu entstehen aus Carnosolsäure 7-Methylrosmanol und 7-Methylepirosmanol. Die Carnosolsäure kann jedoch bis zu einer Temperatur von 110°C als hitzestabil angesehen werden. Erst eine Erhöhung der Temperatur hat einen Abbau der Säure zur Folge [SCHWARZ und TERNES 1992b].

Eine weitere Hauptkomponente der Antioxidantienfraktion in Salbei und Rosmarinextrakten ist Carnosolsäuremethylester. Dieser kann ein Abbauprodukt der Carnosolsäure sein, kann aber auch bereits in der Pflanze vorliegen und ist antioxidativ wirksam [CUVELIER, et al. 1994]. Carnosolsäure kann zu Carnosol umgewandelt werden. Letztgenanntes wird weiter zu Rosmanol, Epirosmanol und 7-Methyl-Epirosmanol abgebaut [SCHWARZ und TERNES 1992b].



Carnosolsäure

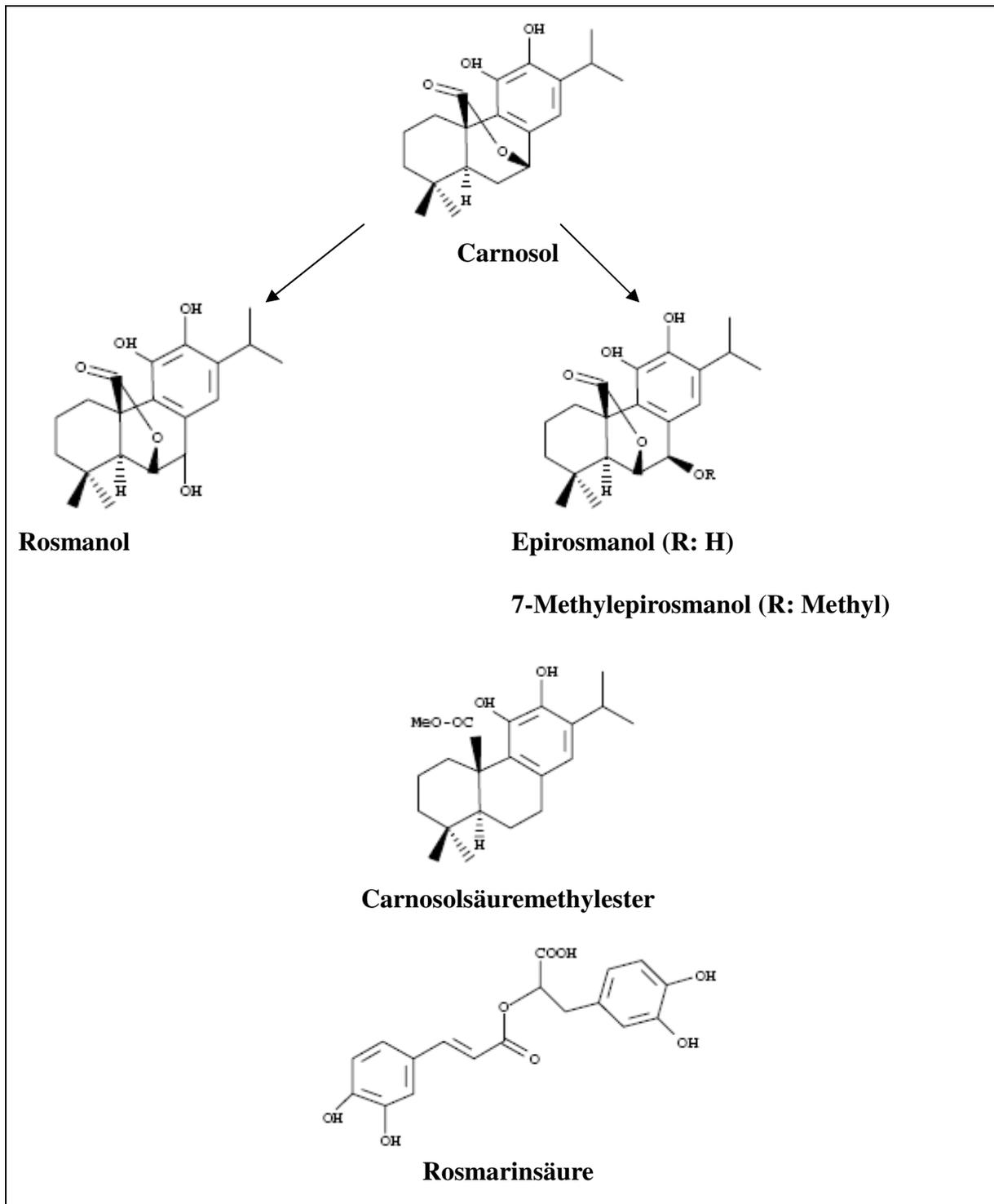


Abbildung 26: Chemische Struktur von Carnosol und seinen Abbauprodukten Rosmanol und Epirosmanol bzw. 7-Methylepirosmanol sowie von Carnosolsäure, Carnosolsäuremethylester und Rosmarinsäure. Quelle: [BACKLEH 2001].

Sensorische Eigenschaften der wertgebenden Inhaltsstoffe von *Rosmarinus officinalis* L.

Aufgrund des Gehaltes an etherischen Ölen (etwa 1 – 2 %) in den Blättern, bildet sich der typische Geruch der Rosmarinpflanze aus, welcher als angenehm und kampferartig bezeichnet wird. Die Hauptbestandteile dieser etherischen Öle sind 1,8-Cineol, D-(+)-Campher, α -Pinen, Camphen, Borneol und Bornylacetat [LIEBEREI und REISDORFF 2007].

2.9.2 Industrielle Bedeutung von Carnosol und Carnosolsäure

Industrielle Verwendung, insbesondere aufgrund der Inhaltsstoffe der Rosmarinblätter, findet man als Würzmittel in der Zubereitung von Nahrungsmitteln, wie beispielsweise bei Fleisch und Fleischspeisen. Als natürliche Antioxidans werden Rosmarinextrakte aufgrund der antioxidativen Wirkungsweise von Carnosolsäure Lebensmitteln zugesetzt. Im Vergleich zu synthetischen Antioxidantien, wie Butylhydroxyanisol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT) oder Tocopherol, bewirkt ein Zusatz von 0,01 % an Carnosolsäure und Carnosol eine vergleichsweise geringere Zunahme der Peroxid-Zahl (POZ; Kennzahl zur Erfassung des Oxidationszustandes von Fetten) [WEIDNER, et al. 2004/2005]. Der Zusatz von 250 und 500 $\mu\text{g} / \text{g}$ eines wasserlöslichen Rosmarinextraktes zu gegartem Putenfleisch verringert die Gehalte an Malondialdehyd (Indikator für Lipid-Peroxidation) nach 13 Tagen Lagerung um 16 bzw. 34 % [RANDEL 2005].

Die Inhaltsstoffe in der Likör-, Seifen- und Kosmetikindustrie besitzen eine nicht unerhebliche Bedeutung. Es kommen etwa 0,01 – 0,3 % (je nach Applikation) eines Rosmarinextraktes mit einem Carnosolsäureanteil von 40 – 50 % in Hautpflegeprodukten und Shampoos zum Einsatz [PERMCOSGMBH 2007].

In der Medizin werden Extrakte der Rosmarinpflanze, beispielsweise als Badezusatz, bei der Behandlung von rheumatischen Erkrankungen verwendet [LIEBEREI und REISDORFF 2007].

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Verwendete Chemikalien

Zur Durchführung der Analysen kamen nachfolgend aufgelistete Chemikalien zum Einsatz. Zur besseren Übersichtlichkeit werden sie in anhand ihres Aggregatzustandes unterteilt.

Flüssigkeiten:	Methanol (Rotisolv [®] HPLC Gradient Grade); CAS-RN: 67-56-1; Firma Roth
	Ortho-Phosphorsäure (85%, reinst); CAS-RN: 7664-38-2; Firma Roth
	Salzsäure (37%, reinst); CAS-RN: 7647-01-0; Firma Roth
	Natronlauge ($\geq 32\%$, reinst); CAS-RN: 1310-73-2; Firma Roth
	Destilliertes Wasser
	Diethylether ($\geq 99\%$, zur Synthese, stab.); CAS-RN: 60-29-7; Firma Roth
	Acetonitril (Rotisolv [®] HPLC Gradient Grade); CAS-RN: 75-05-8; Firma Roth
Gase:	Stickstoff 5.0 ($\geq 99,999$ Vol.-%); AirLiquide
	Sterilluft

3.1.2 Kalibrierungsstandards

Hopfen:	ICE-2 Standard; Firma Labor Veritas (Zürich, Schweiz)
	14,94%(w/w) Cohumulon
	34,94%(w/w) n- und ad-Humulone
	12,92%(w/w) Colupulon
	12,02%(w/w) n- und ad-Lupulon
	DCHA-Iso, ICS-I2; Firma Labor Veritas (Zürich, Schweiz)
	64,3%(w/w) Isohumulon
Rosmarin:	Carnosolsäure - Standard; Firma Raps (Kulmbach, Deutschland)
	41,6%(w/w) Carnosolsäure
	40,6%(w/w) Carnosolsäure

3.1.3 Untersuchungsmaterial

- Hopfen:** Vakuumverpackter **Doldenhopfen** der Firma HVG Hopfenverwertungsgenossenschaft e. G. (Wolnzach, Deutschland) mit einem durchschnittlichen **Gehalt an α -Säure** von **6 – 8 %** (w/w).
- Rosmarin:** **Rosmarinpulver** der Firma Raps (Kulmbach, Deutschland)
- Carnosolsäuregehalt: $4,0 \pm 0,5$ %**
- Carnosolgehalt: $0,4 \pm 0,05$ %**

3.1.4 Messgeräte

- pH-Wert:** pH Meter CG810 der Firma Schott (Mainz, Deutschland)
- Temperatur:** Laborthermometer
- Oberflächenspannung:** Krüss Processor Tensiometer K12
- Mikrobiologie:** siehe MEBAK, III, 10, 1996
- UV-VIS-Spektrometer:** Model: UV-2401PC (Firma Shimadzu, Columbia, USA)
- Küvetten: Optisches Glas 6030; Quarzküvetten 1.000
- Software: UVProbe Version 1.0
-
- HPLC: Pumpe:** Gynkotek High Precision Pump Model 480 (Germering, Deutschland)
- Detektoren:** LDC / Milton Roy spectroMonitor™ D variable wavelength detector (Riviera Beach, Florida, USA)
- Merck / Hitachi L-4000A UV Detector (Darmstadt, Deutschland)
- Gynkotek SP-6 (Germering, Deutschland)
- Autosampler:** Spark Holland 125 Fix
- Säule:** Nucleodur 5-100 C18 cc 125x4 (Macherey-Nagel GmbH & Co KG, Düren, Deutschland)
- Software:** Chromeleon Version 6.70

3.1.5 Schaumfördernde Substanz

Die Herstellung von Kongreßwürze, einer natürlichen, reinheitsgebotskonformen schaumfördernden Flüssigkeit, erfolgte nach MEBAK [MEBAK 1996b].

3.1.6 Zerschäumungsapparaturen

Im folgenden sind die Spezifikationen der im Labor- und halbtechnischen Maßstab verwendeten Zerschäumungsapparaturen tabellarisch aufgelistet.

3.1.6.1 Geometrische Spezifikationen der Apparaturen im Labormaßstab

Im Labormaßstab wurde zu ersten Simulierungen hinsichtlich der Durchführbarkeit des Verfahrens im halbtechnischen Maßstab an vier unterschiedlichen Apparaturen, die sich in Höhe und Durchmesser unterschieden, zerschäumt (siehe Tabelle 9). Somit war auch gewährleistet, dass eine stetige Vergrößerung des Vorlage- und des maximalen Schaumvolumens möglich war.

Tabelle 9: Geometrische Spezifikationen der Zerschäumungsapparaturen im Labormaßstab.

Bez.	Säulenabmessungen		Anschlussmöglichkeiten ^b	Schaumsäule ^c
	Innendurchmesser (mm)	Länge ^a (mm)	Maximales Behältervolumen (L)	Maximales Volumen (dm ³)
I	18	300	0,1	0,076
II	18	1500	0,5	0,382
III	40	900	2,5	1,131
IV	40	1600	5,0	2,011

^a gemessen vom Anschluss des Vorlagegefäßes bis zur Krümmung der Säule

^b basierend auf vorangegangenen Arbeiten

^c berechnet nach Formel 2: Zylindervolumen: $V_{Zylinder} = \left(\frac{d}{2}\right)^2 * \pi * h$

3.1.6.2 Geräte zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab

Glasfritte: Porosität P0 (160 – 250 μm Porenweite)
 Porosität P1 (100 – 160 μm Porenweite)
 Porosität P2 (40 – 100 μm Porenweite)
 Porosität P3 (16 – 40 μm Porenweite)
 Porosität P4 (10 – 16 μm Porenweite)

Gasvolumenstromregler: Typ V100-140.01 (Vögtlin, Bad Nauheim, Deutschland)
 Schwebekörper: Kugel
 Material: Stahl
 Durchmesser: 1,191 mm

Gasvolumenstromregler: Typ V100-140.14 (Vögtlin, Bad Nauheim, Deutschland)
 Schwebekörper: Kugel
 Material: Keramik
 Durchmesser: 6,35 mm

3.1.6.3 Zerschäumungsanlagen im halbtechnischen Maßstab

Im halbtechnischen Maßstab wurden die Zerschäumungsverfahren an der in Abbildung 15 (siehe S. 24) dargestellten Apparatur durchgeführt. Es kamen zwei Säulen zum Einsatz, so dass bereits ab einem minimalen Flüssigkeitsvolumen von 10 L, welches in die Zerschäumungssäule eingebracht wurde, zerschäumt werden konnte. Zusätzlich können Vergleiche zwischen den beiden verwendeten Säulen hinsichtlich der Anreicherung und Wiederfindung gezogen werden.

Tabelle 10: Geometrische Spezifikationen der Zerschäumungsapparaturen im halbtechnischen Maßstab.

Bezeichnung	Säulenabmessungen		Maximales Füllvolumen	Minimales Füllvolumen	Schaumvolumen (berechnet)
	Durchmesser (mm)	Länge (mm)	(L)	(L)	(dm^3)
A	450	800	100,0	50,0	127,286
B	55	800	75,0	10,0	1,901

3.1.6.4 Geräte zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren im halbtchnischen Maßstab

Glasfritte: Porosität P0 (160 – 250 µm Porenweite)
 Porosität P1 (100 – 160 µm Porenweite)
 Porosität P2 (40 – 100 µm Porenweite)
 Porosität P3 (16 – 40 µm Porenweite)
 Porosität P4 (10 – 16 µm Porenweite)

Gasvolumenstromregler: Typ V100-140.14 (Vögtlin, Bad Nauheim, Deutschland)
 Schwebekörper: Kugel
 Material: Keramik
 Durchmesser: 6,35 mm

Pumpe: Mega Pool LZ series pump 0,25hp (Henderson Plastics Ltd., Dereham, GB)
 SS Series Centrifugal Pump
 Pump 0,2kW, 7m³ pro Stunde, 230 V, 1 ¼ Zoll Eingang, 1 Zoll Ausgang

3.1.7 Sonstige Laborgeräte

Magnetrührer / IKAMAG RH	(Firma Ika Labortechnik, Janke & Kunkel GmbH & Co KG, Staufen i. Br., Deutschland)
Heizplatte:	
Schläuche: REHAU RAUALCO SK 17 – 19 7/2,5	(Firma REHAU AG & Co, Rehau, Deutschland)
Zerkleinerer: Speedy Pro G VA1 41	(Firma Krups GmbH, Offenbach am Main, Deutschland)
Spritzenvorsatzfilter: 25 mm, 0,45 µm Polypropylen Membran	(Firma VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland)
Spritze: Glasspritze mit Glaskonus und Luer-Anschluss (verschiedene Volumina)	(Firma Carl Roth GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland)

Ultraschallbad:	BANDELIN Sonorex Super RK 510H	(Firma BANDELIN electronic GmbH & Co KG, Berlin, Deutschland)
Pipetten:	Pasteurpipetten	(-)
	Vollpipetten (versch. Volumina)	(-)
	Messpipetten (versch. Volumina)	(-)
	Transferpipetten (versch. Volumina)	(Firma BRAND GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland)
Rotationsverdampfer:	Heidolph VV2000	(Firma Heidolph Instruments GmbH & Co KG, Schwabach, Deutschland)
Wasserbad:	Heidolph VV2000	(Firma Heidolph Instruments GmbH & Co KG, Schwabach, Deutschland)
Vakuumpumpe:	Membranpumpe Typ MZ 4C	(Firma Vacuubrand GmbH & Co KG, Wertheim, Deutschland)

3.2 Methoden

3.2.1 Durchgeführte Modi im Labormaßstab

Über die effektive Zerschäumbarkeit von Vorlagen, in denen die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe teilweise gelöst waren, wurden bereits in früheren Arbeiten wichtige Erkenntnisse erzielt. Daher wurden die Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab im Batch- und im kontinuierlichen Modus durchgeführt, um die hier gewonnenen Erkenntnisse mit denen im halotechnischen Maßstab vergleichen zu können. Die für den Labormaßstab ausgewählten Apparaturen zeigen nachfolgende Abbildungen. Zur Ermittlung der optimalen Zerschäumungsparameter, wie pH-Wert, Porosität der Fritte, Vorlagevolumen und Vorlagekonzentration, Gasvolumenstrom und Zerschäumungsdauer, die eine, wenn auch nur geringfügige, Modifikation der Zerschäumungsapparatur beinhalten, wird auf 3.2.6 verwiesen.

Um den Einfluss einer schaumfördernden Substanz unter gleichzeitiger Beachtung der rückstandsfreien Gewinnung von Spumat auf die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens zu untersuchen, entschied man sich hier für die Zugabe von Kongreßwürze.

Die Zusammensetzung dieser natürlichen, reinheitsgebotskonformen schaumfördernden Substanz zeigt nachfolgende Tabelle [NARZISS 1992].

Tabelle 11: Zusammensetzung der Kongreßwürze (auf 12 % Extrakt berechnet).

EVG ₁	Gesamt- N	Hochmol- N ²	FAN ₃	PP ₄	Antho. ₅	Tann. ⁶	Visk. ⁷	β-Glu ⁸	Farbe
(%)	(mg / 100mL)			(mg / L)		(mg PVP / L)	(mPas)	(mg / L)	EBC
82,4	112	20	24,3	210	100	90	1,78	132	10,0

¹ Endvergärungsgrad; ² Hochmolekularer Stickstoff; ³ Freier Aminostickstoff; ⁴ Polyphenole; ⁵ Anthocyanogene; ⁶ Tannoide; ⁷ Viskosität; ⁸ beta- Glucane

3.2.1.1 Batch-Zerschäumungsverfahren

Die Durchführung von Zerschäumungen im Batch-Modus wurde an einer Apparatur durchgeführt, deren Aufbau in Abbildung 8 dargestellt ist. Jedes Anlagenteil war flexibel, und konnte daher, je nach Anforderung, beliebig ausgetauscht werden.

Das Spumat wurde mittels Verwendung eines Messzylinders (H) aufgefangen. Wenn dieses recht stabil war, wurden schaumzerstörende Chemikalien bereits während der Spumatsammlung im Messzylinder zugegeben, oder, gemäß den entsprechenden Applikationen zur Bestimmung der Gehalte an wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen, spätestens während der Probenaufbereitung.

3.2.1.2 Kontinuierliche Zerschäumungsverfahren

Das kontinuierliche Zerschäumungsverfahren mit Einspeisung in die Flüssigkeitsvorlage wurde an einer Apparatur durchgeführt, wie sie in Abbildung 27 dargestellt ist. Sie ist ähnlich der bereits in Abbildung 10 dargestellten Apparatur, jedoch wurde hier auf einen Ablauf verzichtet.

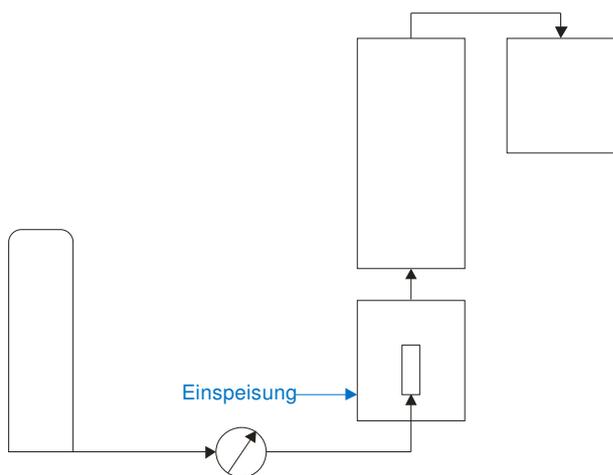


Abbildung 27: Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Einspeisung in die Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.

Zum Auffangen des Schaums kam ein Schüttelzylinder bei recht schnell kollabierendem Schaum zum Einsatz. Sofern ein recht stabiler Schaum separiert wurde, wurde dieser mechanisch zerstört [BANERJEE, et al. 1993]. Ein Ablauf der bereits zerschäumten Vorlage erübrigt sich aufgrund der geringen Flüssigkeitsvolumina.

3.2.2 Durchgeführte Modi im halbtechnischen Maßstab

Die Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab erfolgten mit der bereits in Abbildung 15 (siehe S. 24) dargestellten Apparatur der Firma *Henderson Plastics Ltd.*

Die Zerschäumungssäule (D) konnte je nach Flüssigkeitsvolumina und Zerschäumungsmodi in Durchmesser und Höhe variiert werden. Durch Wahl der jeweiligen Ventilstellung (G) konnten sowohl Zerschäumungsverfahren im Batch- als auch im kontinuierlichen Modus durchgeführt werden (siehe auch Abbildung 16, S. 24).

3.2.2.1 Batch-Zerschäumungsverfahren

Zur Durchführung des Batch-Zerschäumungsverfahrens wurde die zu zerschäumende Flüssigkeit zu Beginn des Verfahrens in die Säule aufgegeben. Nach Abschluss des Verfahrens wurde die zerschäumte Flüssigkeit, nach Entnahme einer Probe zu Analysezwecken, über entsprechende Ventilstellung entsorgt und, im Anschluss daran, die Säule neu befüllt.

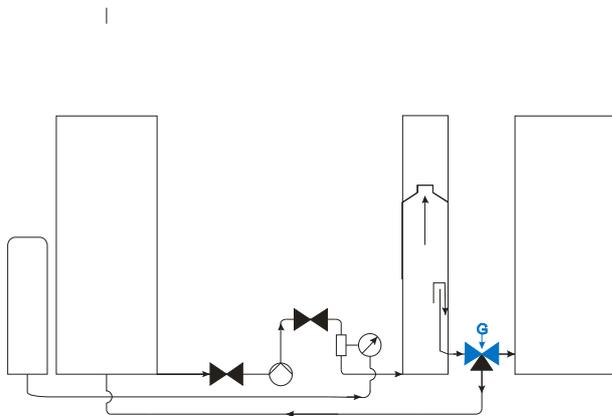


Abbildung 28: Ventilstellung (G) im Batch-Zerschäumungsverfahren. Quelle: Eigene Darstellung.

3.2.2.2 Kontinuierliche Verfahren mit Einspeisung in die Flüssigkeit

Je nach Vorlagevolumen sowie Durchmesser und Länge der Säule wurde die zu zerschäumende Flüssigkeit kontinuierlich in die Säule gepumpt. Bereits zerschäumte Flüssigkeit konnte in einem separaten Behälter gesammelt werden.

Eine weitere Möglichkeit des kontinuierlichen Verfahrens erfolgte durch Zurückleiten der bereits zerschäumten Flüssigkeit in den Vorlagebehälter, so dass die darin gelösten, zu sepa-

rierenden oberflächenaktiven Substanzen kontinuierlich in die Schaumphase übergehen können und sich daher ihre Konzentrationen in der Vorlage permanent verringern.

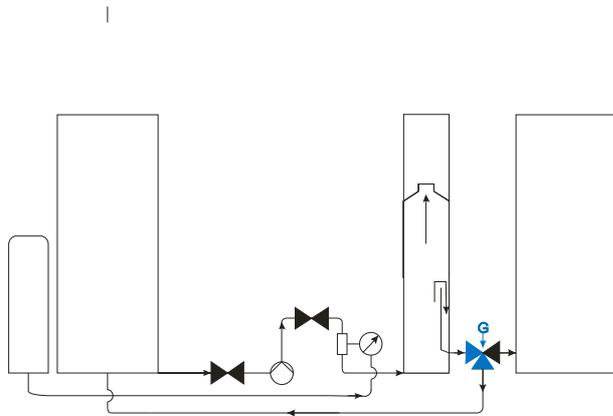


Abbildung 29: Ventilstellung (G) im kontinuierlichen Zerschäumungsbetrieb.
Quelle: Eigene Darstellung.

3.2.3 Analysenmethoden

Nachfolgend sind die Arbeitsabläufe der Analysenmethoden, die den in dieser Arbeit aufgeführten Ergebnissen zugrunde liegen, beschrieben. Sofern ein bereits veröffentlichter Arbeitsablauf zur Durchführung einer Analysenmethode nicht modifiziert wurde, wird auf eine detaillierte Ausführung verzichtet.

3.2.3.1 Messung von pH-Wert und Temperatur

Die Messung des pH-Wertes erfolgte durch Eintauchen der pH-Elektrode und des Thermometers in das flüssige Medium, das mittels eines Magnetrührers (LM) oder mittels Pumpenbetrieb (HTM) umgewälzt wurde.

3.2.3.2 Messung der Oberflächenspannung

Die Messung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Plattenmethode von Wilhelmy [GLAS 1999, WILHELMY 1863].

3.2.3.3 Mikrobiologische Untersuchungen

Der Nachweis von Fremdhefen und Schimmelpilzen sowie die Bestimmung der Gesamtkeimzahl von Kurz- und Langstäbchen erfolgte nach MEBAK [MEBAK 1996a].

3.2.3.4 Nachweis von Iso- α -, α - und β - Säuren aus Hopfen

Um die α -, β - und Iso- α -Säuren in der jeweiligen Probe (Doldenhopfen, Hopfenpellet, Hopfensud, Spumat, Rückstand) nachzuweisen, mussten diese vor der chromatographischen Messung aufbereitet werden: Die Messung mittels HPLC erfolgte nach der modifizierten EBC – Methode 7.8. Die Parameter sind im Folgenden dargestellt:

Säule:	Nucleodur 5 – 100 C18 cc 125 x 4 (Macherey – Nagel)		
Flussrate:	1,4 mL / min		
Temperatur:	25 °C		
Detektion:	270 nm / 314 nm		
Eluent A:	Methanol		
Eluent B:	750 mL Methanol / 240 mL H ₂ O / 10 mL Orthophosphorsäure		
Programm:	0 – 12 min	100 % B	270 nm
	12 – 25 min	100 % B	314 nm
	25 – 40 min	65 % B	314 nm
	40 – 44 min	100 % B	314 nm

Die Messung der Iso- α -Säuren erfolgte bei 270 nm, die α - und β -Säuren wurden bei 314 nm erfasst [BIENDL und ANDEREGG 2005, BIENDL und SOERENSEN 2004].

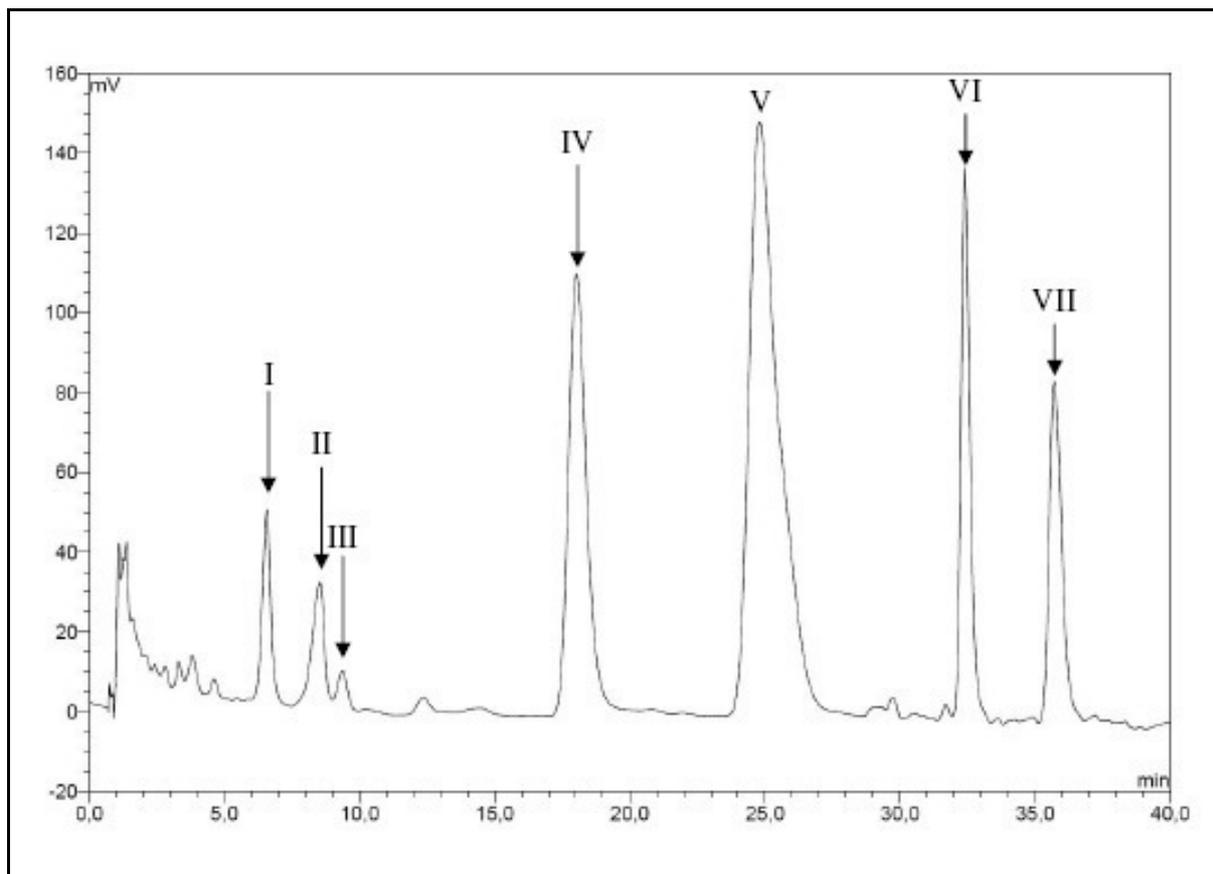


Abbildung 30: HPLC-Chromatogramm zum Nachweis von Isocohumulon (I), Iso-n-humulon (II), Isoadhumulon (III), Cohumulon (IV), n-/ad-Humulon (V), Colupulon (VI) und n-/ad-Lupulon (VII).

3.2.3.5 Nachweis von Carnosol und Carnosolsäure aus Rosmarin

Um Carnosol und Carnosolsäure in der jeweiligen Probe (Rosmarinpulver, Rosmarinpellets, Rosmarinlösung, Spumat, Rückstand) nachzuweisen, mussten diese vor der chromatographischen Messung aufbereitet werden: Die Messung mittels HPLC erfolgte nach der vom Adalbert-Raps Forschungszentrum (Kulmbach, Deutschland) entwickelten, jedoch modifizierten, Methode [RAPS 2008]. Die Parameter sind im Folgenden dargestellt:

Säule:	Nucleodur 5 – 100 C18 cc 125 x 4 (Macherey – Nagel)
Flussrate:	0,8 mL / min
Temperatur:	25 °C
Detektion:	230 nm / 280 nm
Eluent A:	Methanol : H ₂ O (50 : 50)
Eluent B:	Phosphatpuffer (600 mL Acetonitril; 0,3 mL Orthophosphorsäure; 7 g Natriumdihydrogenphosphat x Monohydrat; 400 mL H ₂ O)
Programm:	0 – 20 min 100 % B 230 nm / 280 nm

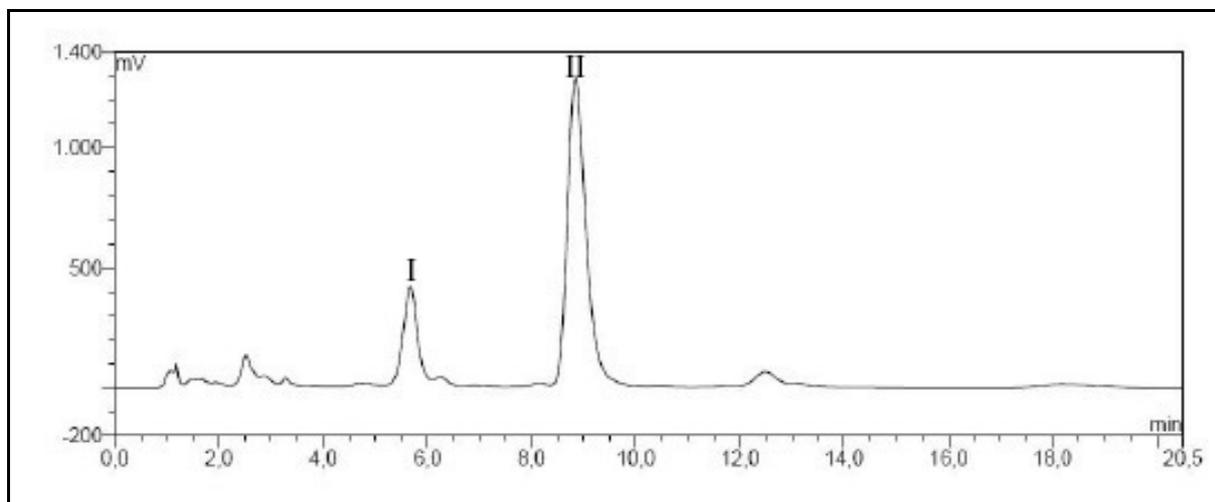


Abbildung 31: HPLC-Chromatogramm zum Nachweis von Carnosol (I) und Carnosolsäure (II).

3.2.4 Sensorische Beurteilung der Proben

Die wässrigen Hopfen- und Rosmarinlösungen wurden hinsichtlich Farbe, Aussehen und Geruch beurteilt. Allerdings wurden keine gängigen Beurteilungsmethoden angewandt, sondern lediglich die oben beschriebenen sensorischen Eigenschaften notiert.

3.2.5 Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren

3.2.5.1 Extraktion der Hopfenbitterstoffe

Um für anschließende Zerschäumungsanalysen die wertgebenden Hopfeninhaltsstoffe in Lösung zu bringen, wurden verschiedene Ansätze hergestellt, die im folgenden näher beschrieben werden.

Zur Herstellung der flüssigen Lösungen für anschließende Zerschäumungsanalysen, kam vakuumverpackter Doldenhopfen zum Einsatz. Die definierten Mengen an Rohware wurden mittels eines Zerkleinerers homogen vermahlen. Diese mechanische Beanspruchung des Doldenhopfens führten zum teilweisen Aufschluss der Lupulindrüsen, in welchen sich ein Großteil der Hopfenbitterstoffe und weitere wertgebende Inhaltsstoffe befinden.

Anschließend wurden verschieden hohe Mengen an Doldenhopfentrockenmasse zu verschiedenen großen Volumina an Lösungsmittel gegeben. Als Lösungsmittel kam entweder pures Leitungswasser zum Einsatz oder es wurde ein Gemisch aus Leitungswasser und Ethanol bzw. Methanol verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit wird das Verhältnis zwischen eingewogener Doldenhopfentrockenmasse und zugegebener Menge an Lösungsmittel der in dieser Arbeit verwendeten Extraktionsansätze aufgezeigt und berücksichtigt.

Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab

Nachfolgend werden die für die im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsanalysen hergestellten Extraktionen tabellarisch aufgeführt (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im Labormaßstab.

Bez.	Einwaage Hopfen-trockenmasse (A)	Volumen Lei-tungswasser (B)	Maximale Ex-traktionsdauer	Verhältnis A : B	Zusatz	pH-Bereich
	(g)	(mL)	(d)	(%)	(-)	(-)
H-LM-1	5,0	1000	5	0,5	Nein	5 – 8
H-LM-2	10,0	1000	5	1,0	Nein	5 – 8
H-LM-3	20,0	1000	7	2,0	Nein	5 – 8
H-LM-4	30,0	1000	14	3,0	Nein	5 – 8
H-LM-5	40,0	1000	7	4,0	Nein	5 – 8
H-LM-6	40,0	500	7	8,0	Nein	5 – 8
H-LM-7	40,0	350	7	11,4	Nein	5 – 8
H-LM-8	80,0	4000	7	2,0	Nein	5 – 8
H-LM-9	5000,0	50000	10	10,0	Nein	5 – 8
H-LM-10	5000,0	50000	10	10,0	Ja*	5 – 8

* 2,0 g Monoiodessigsäure

Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab

Nachfolgend werden die für die im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsanalysen hergestellten Extrakte tabellarisch aufgeführt (siehe Tabelle 13). Da die Herstellung der wässrigen Lösungen erst nach der Evaluierung der im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse erfolgte, liegt das hier gewählte Verhältnis in den Bereichen, in welchen bereits im Labormaßstab zufriedenstellende Ergebnisse erzielt wurden.

Tabelle 13: Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab.

Bez.	Einwaage Hopfen-	Volumen Lei-	Maximale Ex-	Verhältnis Zusatz pH-Bereich		
	trockenmasse (A)	tungswasser		A : B	(-)	(-)
	(kg)	(L)	(d)	(%)	(-)	(-)
H-HTM-1	1,7	20,0	11	8,5	Nein	5 – 8
H-HTM-2	2,7	50,0	12	5,4	Nein	5 – 8
H-HTM-3	5,0	100,0	7	5,0	Nein	5 – 8
H-HTM-4	10,0	200,0	9	5,0	Nein	5 – 8

3.2.5.2 Extraktion von Carnosol und Carnosolsäure

Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab

Nachfolgend werden die für die im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren hergestellten Extraktionen tabellarisch aufgeführt (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im Labormaßstab.

Bez.	Einwaage Ros- marinpulver (A)	Volumen Lei- tungswasser (B)	Maximale Extrakti- onsdauer	Zusatz	pH-Bereich
	(g)	(mL)	(min)	(-)	(-)
R-LM-1	2,0	250	60	Nein	2 – 11
R-LM-2	1,0	100	1590	EtOH (max. 10%)	2 – 11
R-LM-3	4,0	250	60	H ₂ O (100°C)	2 – 11
R-LM-4	64,0	4000	60	Nein	2 – 11
R-LM-5	1,0	50	60	Nein	2 – 11
R-LM-6	1,0	20	60	Nein	2 – 11
R-LM-7	1,0	10	60	Nein	2 – 11

Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab

Nachfolgend werden die für die im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren hergestellten wässrigen Lösungen tabellarisch aufgeführt (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab.

Bez.	Einwaage Ros- marinpulver (A)	Volumen Lei- tungswasser (B)	Maximale Extrakti- onsdauer	Zusatz	pH-Bereich
	(kg)	(L)	(min)	(-)	(-)
R-HTM-1	1,0	50,0	360	Nein	2 – 11
R-HTM-2	1,0	100,0	360	Nein	2 – 11
R-HTM-3	2,0	200,0	360	Nein	2 – 11

3.2.6 Durchführung der Zerschäumungsverfahren

Die Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab hatten als Ziel, die optimalen Parameter für die im Anschluss stattfindenden Verfahren im halbtechnischen Maßstab zu ermitteln. Daher wurde immer jeweils ein Parameter variiert, während die übrigen konstant gehalten wurden.

3.2.6.1 Durchführung der Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab

Die Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab zielten darauf ab, die optimalen Parameter im Hinblick auf die Effizienz zu bestimmen. Die getesteten Parameter waren Gasflussrate (A), pH-Wert (B), Porosität der Fritte (C), Säuleninnendurchmesser (D), Säulenlänge (E), Schaumfördernde Substanz (F), Vorlagevolumen (G) und Zerschäumungsdauer (H) (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Variabel und konstant gehaltene Parameter bei der Durchführung der Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab.

	A	B	C	D	E	F	G	H
A	Variabel	Konstant						
B	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant
C	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant
D	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant
E	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant
F	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant
G	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant
H	Konstant	Variabel						

Gasflussrate (A)

Die Gasflussrate wurde zwischen 0,5 und 3,0 L / h variiert (Skalenwert 5,0 – 80,0; Typ V100-140.01).

Tabelle 17: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Gasflussrate (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	Variabel	3,0	P4	18	300	-	100,0	30,0
Einstellung „Rosmarin“	Variabel	4,0	P4	18	300	-	100,0	30,0

pH-Wert (B)

Der pH-Wert wurde durch Zugabe von NaOH oder HCl zur Vorlage variiert. Es wurden pH-Werte von 2,0 bis 11,0, jeweils in Schritten von 1,0 resp. 0,5, eingestellt.

Tabelle 18: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation des pH-Wertes (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	V	P4	18	300	-	100,0	30,0
Einstellung „Rosmarin“	0,5	V	P4	18	300	-	100,0	30,0

Porosität der Fritte (C)

Es kamen Fritten mit den Porositäten P0, P1, P2, P3 und P4 zum Einsatz.

Tabelle 19: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Porosität der Fritte (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).

Parameter	Gasflussrate (L/h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	3,0	V	18	300	-	100,0	30,0
Einstellung „Rosmarin“	0,5	4,0	V	18	300	-	100,0	30,0

Säuleninnendurchmesser (D)

Bei geringeren Vorlagevolumina kamen aufgrund der daraus resultierenden geringen Schaumvolumina die Säulen zum Einsatz, die einen kleinen Durchmesser hatten. Die mit größerem Durchmesser kamen dann zum Einsatz, wenn größere Vorlagevolumina zerschäumt wurden.

Tabelle 20: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation des Säuleninnendurchmessers (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L/h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	3,0	P4	18	300	-	<100,0	30,0
	1,0		P4	18	1500		<500,0	
	1,8		P3	40	900		<2000,0	
	2,9		P3	40	1600		<4500,0	
Einstellung „Rosmarin“	0,5	4,0	P4	18	300	-	<100,0	30,0
	1,8		P3	40	900		<4000,0	

Säulenlänge (E)

Die Säulenlänge wurde, wie auch der Säuleninnendurchmesser, in Abhängigkeit vom Vorlagevolumen ausgewählt. Dabei kamen bei der Durchführung der Zerschäumungsverfahren von wässrigen Hopfenlösungen (bis zu 200 mL) kurze, dünne Säulen zum Einsatz. Lange, dünne Säulen wurden bei Volumina von bis zu 1,0 L und lange, breite Säulen bei Volumina von bis zu 4,0 L herangezogen.

Für Volumina bis maximal 100 mL wurde eine kurze (dünne) Säule für die Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen gewählt. Für Volumina bis maximal 4,0 L kam eine lange (breite) Säule zum Einsatz.

Tabelle 21: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Säulenlänge (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	3,0	P4	18	300	-	100,0	30,0
	1,0		P4	18	1500		500,0	
	1,8		P3	40	900		2000,0	
	2,9		P3	40	1600		4500,0	
Einstellung „Rosmarin“	0,5	4,0	P4	18	300	-	<100,0	30,0
	1,8		P3	40	900		<4000,0	

Schaumfördernde Substanz (F)

Um die Schäumbarkeit bei Vorlagen, sofern notwendig, zu erhöhen, kam bei den Zerschäumungsverfahren, die mit den in Wasser gelösten wertgebenden Hopfeninhaltsstoffen durchgeführt wurden, Kongreßwürze zum Einsatz.

Tabelle 22: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Zugabe von unterschiedlichen Volumina an Kongreßwürze zur Vorlage (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	3,0	P3	40	1600	V	4500,0	30,0

Die wässrigen Lösungen, die Carnosol und Carnosolsäure enthielten, wurden ohne Zugabe einer schaumfördernden Substanz zerschäumt.

Vorlagevolumen (G)

Die Vorlagevolumina variierten zwischen 0,04 bis 4,5 L. Je nach verwendetem Vorlagevolumen kam eine entsprechend dimensionierte Säule zum Einsatz.

Tabelle 23: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation des Vorlagevolumens (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	3,0	P4	18	300	-	Variabel	30,0
	1,0		P4	18	1500			
	1,8		P3	40	900			
	2,9		P3	40	1600			
Einstellung „Rosmarin“	0,5	4,0	P4	18	300	-	Variabel	30,0
	1,8		P3	40	900			

Zerschäumungsdauer (H)

Die Zerschäumungsdauer variierte zwischen 5,0 und 120,0 min. Es wurden, in Abhängigkeit von der Dauer, Spumatproben zu definierten Zeitpunkten gezogen, mindestens aber am Ende des jeweiligen Zerschäumungsverfahrens.

Tabelle 24: Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Zerschäumungsdauer (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (mL)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	0,5	3,0	P4	18	300	-	100,0	Variabel
	1,0		P4	18	1500		500,0	
	1,8		P3	40	900		2000,0	
	2,9		P3	40	1600		4500,0	
Einstellung „Rosmarin“	0,5	4,0	P4	18	300	-	100,0	Variabel
	1,8		P3	40	900		4000,0	

3.2.6.2 Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab

Die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der am Zerschäumungsprozess beteiligten Parameter waren Grundlage für die im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren. Dennoch wurden die ermittelten Parameter, wie Gasflussrate (A), pH-Wert (B), Porosität der Fritte (C), Säuleninnendurchmesser (D), Säulenlänge (E), Schaumfördernde Substanz (F), Vorlagevolumen (G) und Zerschäumungsdauer (H), erneut im Hinblick auf die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens überprüft und optimiert.

Tabelle 25: Variabel und konstant gehaltene Parameter bei der Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab.

	A	B	C	D	E	F	G	H
A	Variabel	Konstant						
B	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant
C	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant
D	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant
E	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant	Konstant
F	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant	Konstant
G	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Konstant	Variabel	Konstant
H	Konstant	Variabel						

Gasflussrate (A)

Die Gasflussrate wurde zwischen 50,0 und 400,0 L/h variiert (Skalenwert 5,0 – 80,0; Typ V100-140.14).

Tabelle 26: Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Gasflussrate (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	Variabel	6,0	P3	55	800	-	100	60,0
Einstellung „Rosmarin“	Variabel	4,0	P3	55	800	-	50	40,0

pH-Wert (B)

Der pH-Wert wurde durch Zugabe von NaOH oder HCl zur Vorlage variiert. Es wurden pH-Werte von 2,0 bis 11,0, jeweils in Schritten von 1,0 resp. 0,5, eingestellt.

Tabelle 27: Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation des pH-Wertes (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	200,0	V	P3	55	800	-	100	60,0
Einstellung „Rosmarin“	200,0	V	P3	55	800	-	50	40,0

Porosität der Fritte (C)

Es kamen Fritten mit den Porositäten P0, P1, P2, P3 und P4 zum Einsatz.

Tabelle 28: Zerschäumungsparameter im halbertechnischen Maßstab bei der Variation der Porosität der Fritte (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	200,0	6,0	V	55	800	-	100	60,0
Einstellung „Rosmarin“	200,0	4,0	V	55	800	-	50	40,0

Säuleninnendurchmesser (D)

Bei geringeren Vorlagevolumina kamen aufgrund der daraus resultierenden, geringen Schaumvolumina die Säulen zum Einsatz, die einen kleinen Durchmesser hatten. Die mit größerem Durchmesser kamen dann zum Einsatz, wenn größere Vorlagevolumina zerschäumt wurden.

Tabelle 29: Zerschäumungsparameter im halbertechnischen Maßstab bei der Variation des Säuleninnendurchmessers (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	250,0	6,0	P3	450	800	-	<100	60,0
	200,0		P3	55	800		<50	
Einstellung „Rosmarin“	280,0	4,0	P3	450	800	-	<100	40,0
	200,0		P3	55	800		<50	

Säulenlänge (E)

Die Säulenlänge wurde, wie auch der Säuleninnendurchmesser, in Abhängigkeit vom Vorlagevolumen ausgewählt. Dabei kam die kürzere, dünnere Säule bei Volumina von bis zu 50 L zum Einsatz. Die längere, breitere Säule wurde bei Volumina von bis zu 100 L verwendet.

Tabelle 30: Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Säulenlänge (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L/h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	250,0	6,0	P3	450	800	-	<100	60,0
	200,0		P3	55	800		<50	
Einstellung „Rosmarin“	280,0	4,0	P3	450	800	-	<100	40,0
	200,0		P3	550	800		<50	

Schaumfördernde Substanz (F)

Um die Schäumbarkeit bei Vorlagen, sofern notwendig, zu erhöhen, kam bei den Zerschäumungsverfahren, die mit den in Wasser gelösten wertgebenden Hopfeninhaltsstoffen durchgeführt wurden, auch im halbtechnischen Maßstab Kongreßwürze zum Einsatz.

Tabelle 31: Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Zugabe von unterschiedlichen Volumina an Kongreßwürze zur Vorlage (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).

Parameter	Gasflussrate (L/h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	200,0	6,0	P3	450	800	V	100	30,0

Vorlagevolumen (G)

Die Vorlagevolumina variierten zwischen 20,0 und 100,0 L. Je nach verwendetem Vorlagevolumen kam eine entsprechend dimensionierte Säule zum Einsatz.

Tabelle 32: Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation des Vorlagevolumens (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	250,0	6,0	P3	450	800	-	Variabel	60,0
	200,0		P3	55	800			
Einstellung „Rosmarin“	280,0	4,0	P3	450	800	-	Variabel	40,0
	200,0		P3	55	800			

Zerschäumungsdauer (H)

Die Zerschäumungsdauer variierte zwischen 10,0 und 120,0 min. Es wurden, in Abhängigkeit von der Dauer, Spumatproben zu definierten Zeitpunkten gezogen, mindestens aber am Ende des jeweiligen Zerschäumungsverfahrens.

Tabelle 33: Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Zerschäumungsdauer (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).

Parameter	Gasflussrate (L / h)	pH	P	Säule		SF	Vorlage Volumen (L)	Zerschäumung Dauer (min)
				ID (mm)	Länge (mm)			
Einstellung „Hopfen“	250,0	6,0	P3	450	800	-	100	Variabel
	200,0		P3	55	800		50	
Einstellung „Rosmarin“	280,0	4,0	P3	450	800	-	100	Variabel
	200,0		P3	55	800		50	

4 Ergebnisse

Bei der Strukturierung dieses Kapitels ist jeweils eine separate Darstellung der im entsprechenden Maßstab erzielten Untersuchungsergebnisse sinnvoll. Erst in einem weiteren Gliederungspunkt werden die im Labormaßstab mit den im halbtechnischen Maßstab gewonnenen Erkenntnisse verglichen. Um dem Leser direkt einen Eindruck über die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens hinsichtlich der Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute von wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen zu ermöglichen, werden diese gemeinsam im entsprechenden Abschnitt dargestellt.

4.1 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (Labormaßstab)

Sowohl bei der Herstellung der wässrigen Zerschäumungsvorlagen zur Extraktion der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe aus *Humulus lupulus* L. als auch aus *Rosmarinus officinalis* L. werden, wie bereits im Methodenteil beschrieben, die Pflanzenteile vor dem Kontakt mit Lösungsmittel (Wasser) mechanisch zerkleinert. Zur Ermittlung eines optimalen Verhältnisses zwischen der eingebrachten Menge an pflanzlicher Rohware und dem zugegebenen Volumen an Wasser, werden diese variiert. Zum besseren Verständnis hinsichtlich der Angabe von Löslichkeitswerten der wässrigen Hopfen- und Rosmarinlösungen ist zu erwähnen, dass sich diese immer auf diese auf die maximal in Lösung gehende Menge an jeweiliger Substanz in Abhängigkeit von der Menge an eingewogener Trockenmasse beziehen, wie anhand nachfolgender Rechenbeispiele (Hopfen und Rosmarin) zu sehen ist:

Tabelle 34: Rechenbeispiel zur Nachvollziehbarkeit der ermittelten Löslichkeitswerte.

Pflanze	Einwaagemenge Rohware (g)	Humulon- bzw. Carnosolsäuregehalt (%)	Maximal in Lösung gehende Menge (g)	Gelöste Menge nach definierter Extraktionsdauer (g)
Hopfen	5,0	7,0	0,35 (= 100,0 %)	0,23 (= 65,7 %)
Rosmarin	2,0	1,0	0,02 (= 100,0 %)	0,01 (= 50,0 %)

Die Löslichkeit an Humulon betrage somit 65,7 % und die an Carnosolsäure 50,0 %.

4.1.1 *Humulus lupulus* L.

Die in Lösung gehenden wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe, die als Vorlage für die im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren dienen, sind in nachfolgenden Abbildungen in Abhängigkeit von Verhältnis A : B (siehe Methodenteil), Extraktionsdauer, pH-Wert, und Extraktionstemperatur dargestellt.

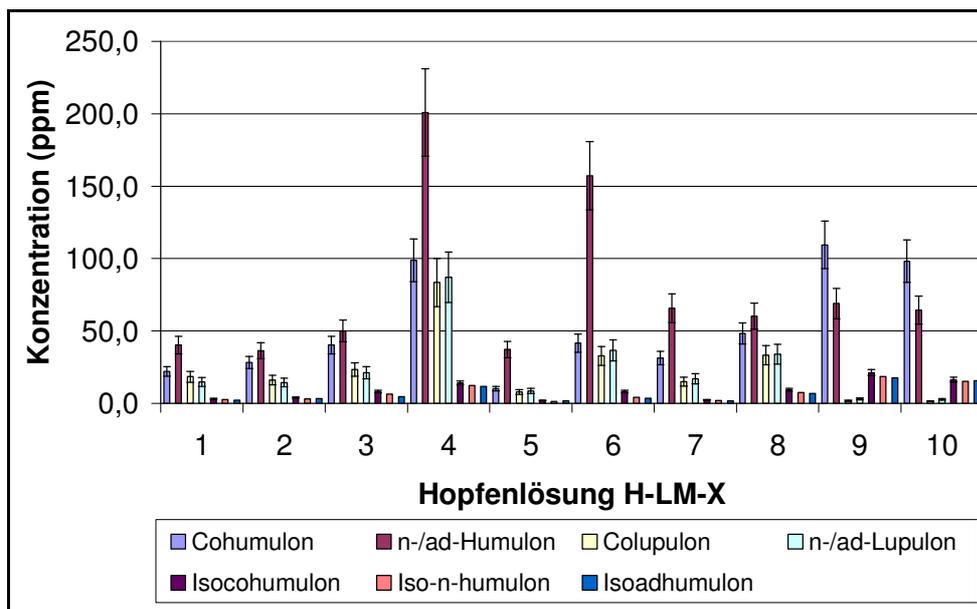


Abbildung 32: Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 5,5 (n = 10). H-LM-1 – H-LM-5: 5,0 / 10,0 / 20,0 / 30,0 / 40,0 g, 1000,0 mL, 5 / 5 / 7 / 14 / 7 d; H-LM-6 und H-LM-7: 40,0 g, 500,0 / 350,0 mL, 7 d; H-LM-8: 80,0 g, 4000,0 mL, 7 d; H-LM-9 und H-LM-10: 5000,0 g, 50000 mL, 10 d, Zusatz von 2,0 g Monoiodessigsäure zu H-LM-10.

Anhand dieser Abbildung ist zu erkennen, dass sich bereits unter diesen Bedingungen geringe Mengen an Isohumulonen nachweisen lassen. Die Isomerisierung der Humulone wurde bisher nur unter Bedingungen, wie sie während der Bierbereitung oder während der Herstellung von isomerisierten Hopfenprodukten herrschen, beschrieben. Daher wird auf diese Beobachtung im Diskussionsteil näher eingegangen.

Da unterschiedlich große Mengen an Rohware zu unterschiedlich großen Volumina an Wasser zugegeben wurden, empfiehlt sich die Darstellung der prozentualen Werte der in Lösung gehenden Mengen an Hopfenbitterstoffen.

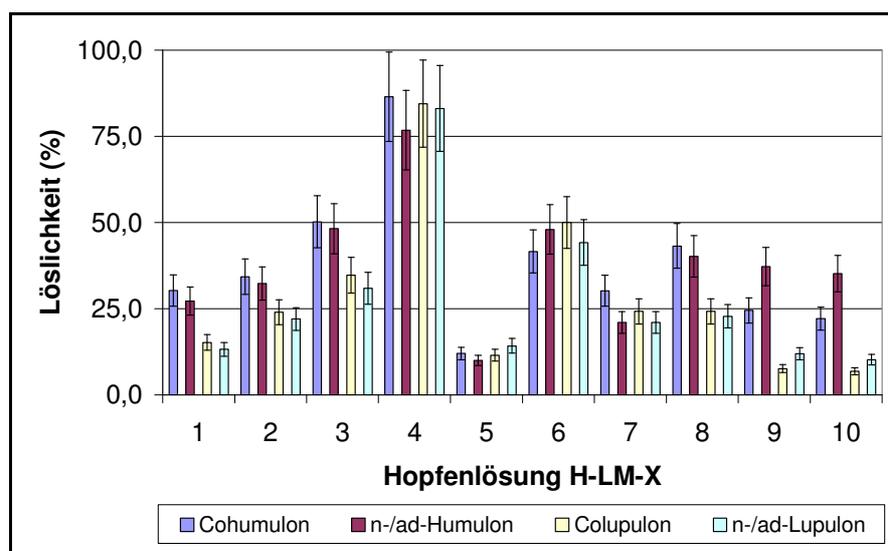


Abbildung 33: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $5,5 \pm 0,5$ (n = 10).

Es ist zu erkennen, dass bei den wässrigen Hopfenlösungen mit einem geringen Verhältnis zwischen eingewogener Menge an Rohware und zugesetztem Wasser als Lösungsmittel höhere Löslichkeitswerte (bis über 75 % in H-LM-4) erreicht werden. Dies verdeutlicht nachfolgende Abbildung, welche einen Vergleich zwischen einem hohen (H-LM-9: 100,0 g in 1000,0 mL), einem mittleren (H-LM-4: 30,0 g in 1000 mL) und einem niedrigen (H-LM-1: 5,0 g in 1000 mL) Einwaage-Volumen-Verhältnis aufzeigt.

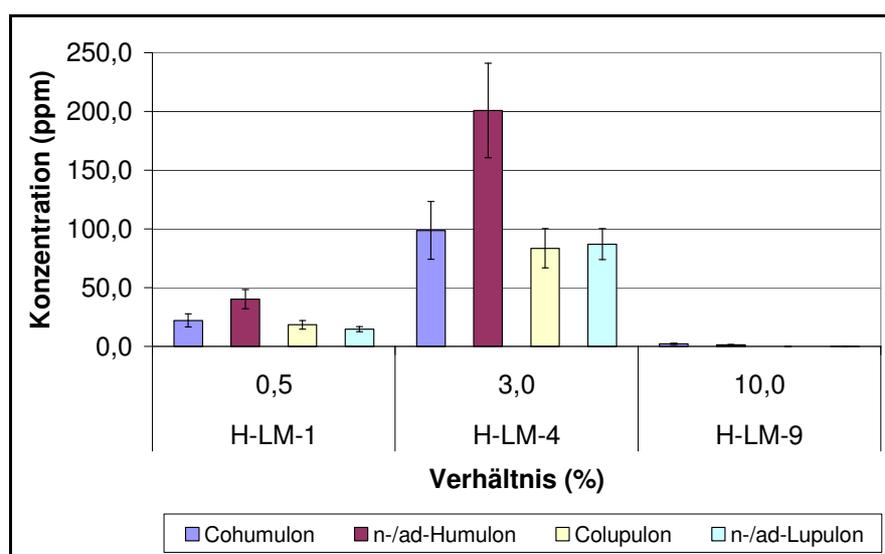


Abbildung 34: Vergleich der Konzentrationen (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).

Der anfänglich eingestellte pH-Wert nimmt aufgrund der in Lösung gehenden Bitterstoffe leicht ab. Nach 5 Tagen beispielsweise ist eine Abnahme um etwa 0,5 - 1,0 Einheiten zu verzeichnen.

Eine Dauer von 5 Tagen ist ausreichend, um zufriedenstellende Mengen an Hopfenbitterstoffen in Lösung zu bringen, wie nachfolgende Abbildung anhand des Löslichkeitsverlaufs der Hopfenbitterstoffe in H-LM-4 zeigt. Wird über einen längeren Zeitraum als 5 Tage extrahiert, steigt die Konzentration zwar noch an, flacht dann aber spätestens nach einer Dauer von 8 Tagen wieder etwas ab.

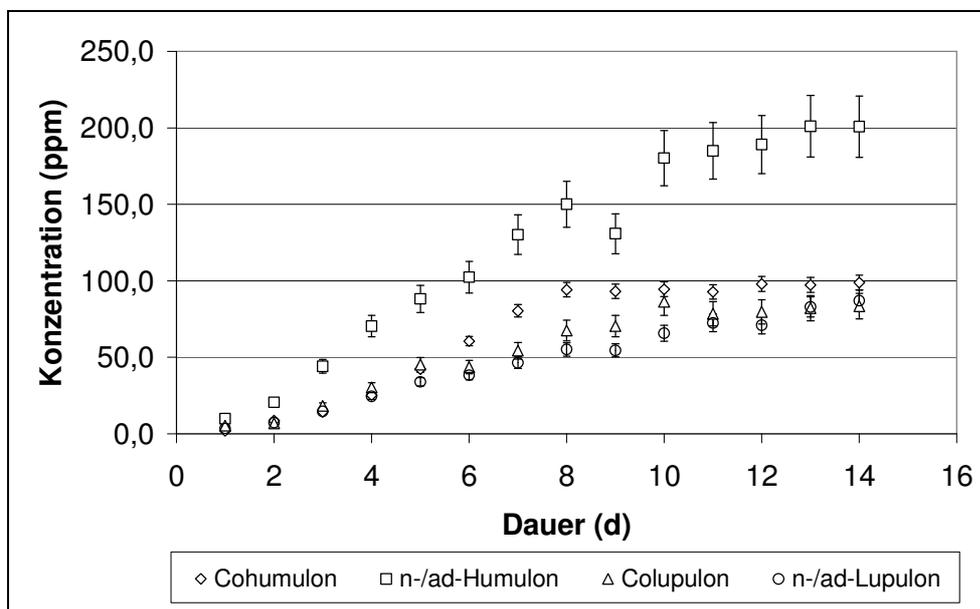


Abbildung 35: Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH $5,5 \pm 0,5$) (n = 10).

Die oben genannte und als ausreichend definierte Dauer von 5 Tagen begründet sich aufgrund der Tatsache, dass nahezu 40 % der im Hopfen enthaltenen Bitterstoffe bei einem pH-Wert von etwa $5,5 \pm 0,5$ in Lösung gehen, wie anhand nachfolgender Abbildung am Beispiel von H-LM-4 zu erkennen ist.

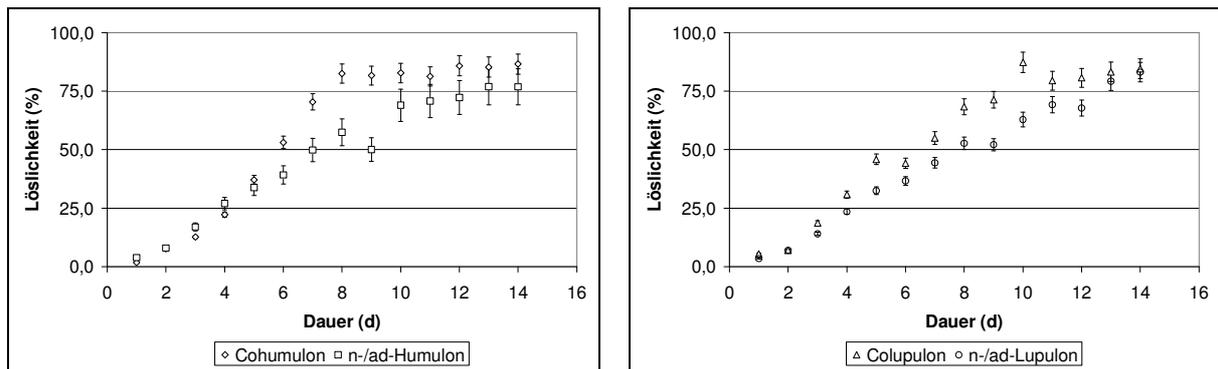


Abbildung 36: Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).

Dass vor und während der Extraktionsdauer der pH-Wert lediglich zu kontrollieren ist, jedoch auf eine Ansäuerung oder Anbasung der wässrigen Lösungen verzichtet werden konnte, zeigt Abbildung 37 unter Verwendung der Daten von H-LM-4.

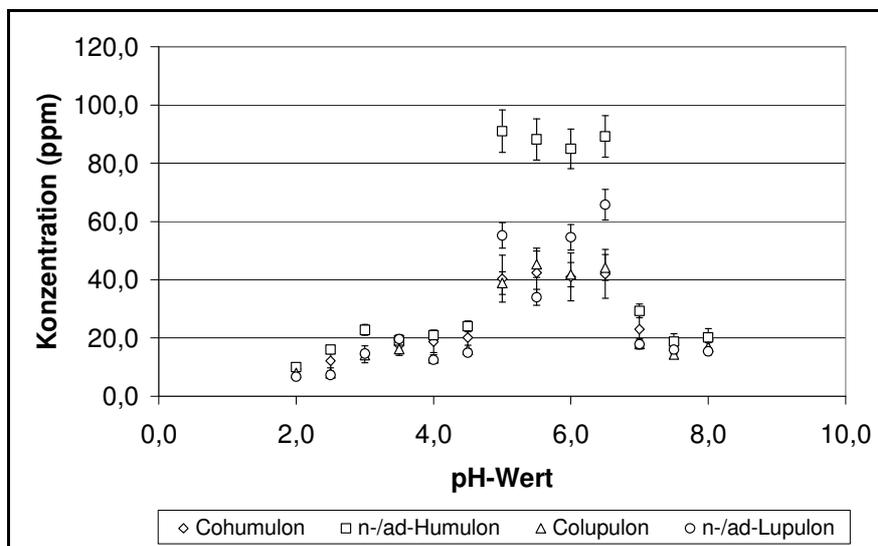


Abbildung 37: Konzentration (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).

So ist eine deutlich erhöhte Löslichkeit bei pH-Werten von 5,5 bis 6,5 zu verzeichnen unter Berücksichtigung des gleichen Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen.

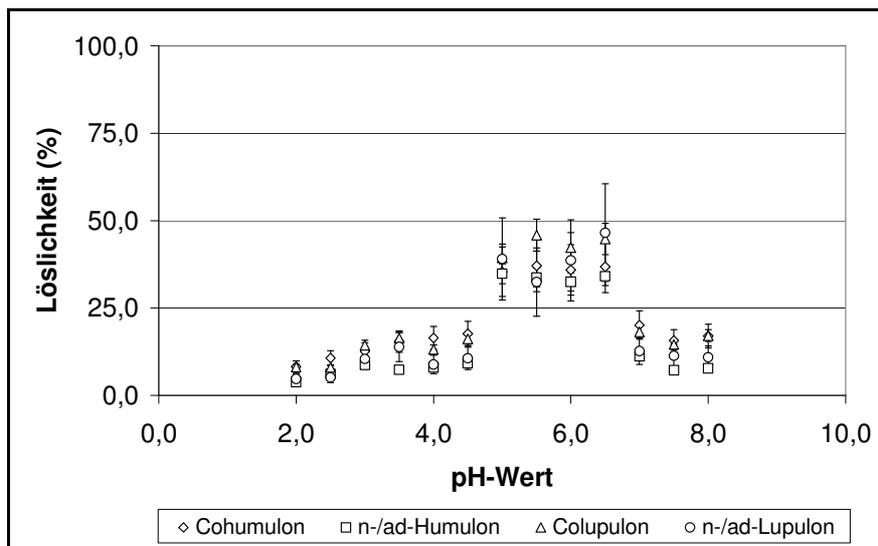


Abbildung 38: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).

Die in Lösung gehenden Humulone können, wie aus dem Herstellungsprozess von Bier oder aus der Produktion von Hopfenextrakten bekannt ist, während des jeweiligen Prozesses zu den eigentlich bitter schmeckenden Isohumulonen umgewandelt werden. Die die Isomerisierung beeinflussenden Parameter, wie insbesondere pH-Wert, Temperatur und Humulonkonzentration, unterscheiden sich im Allgemeinen deutlich von den in dieser Arbeit vorgestellten Extraktions- und Isomerisierungsbedingungen. Hier im Ergebnisteil soll jedoch lediglich anhand einer wässrigen Hopfenlösung der Verlauf der Bildung von Isohumulon, Isocohumulon und Isoadhumulon während einer Extraktionsdauer von etwa 10 Tagen (240 Stunden) aufgezeigt werden. Erst im Anschluss wird die Bildung unter diesen „milden“ Bedingungen diskutiert, wobei hier auch schon auf die im Verlauf dieser Arbeit entstandene Publikation hingewiesen wird, die sich mit diesen Erkenntnissen detaillierter auseinandersetzt.

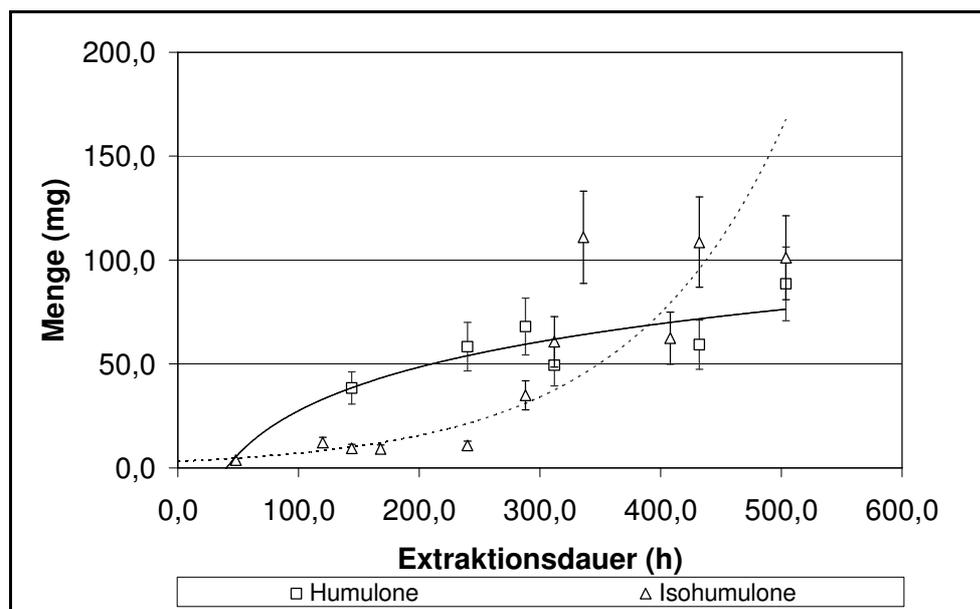


Abbildung 39: Verlauf der in Lösung gehenden Mengen an Humulonen und Isohumulonen in Abhängigkeit der Extraktionsdauer in H-LM-9 (5,0 kg; 50,0 L; pH $5,0 \pm 0,5$; $T = 10,0 \pm 2,0$ °C; Normaldruck). Eingefügt sind die Trendlinien mit $R^2 = 0,67$ (Humulone) und $R^2 = 0,86$ (Isohumulone) ($n = 10$).

Dies ermöglicht, dass in den anschließend durchgeführten Zerschäumungsverfahren nicht nur die Humulone und Lupulone, sondern auch die Isohumulone, unter Beurteilung von Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute berücksichtigt werden müssen. Somit ergäbe sich die Herstellungsmöglichkeit von hochkonzentrierten Isohumulonextrakten bei effizienter Zerschäumung dieser wässrigen Vorlagen im halbtechnischen Maßstab.

Da mit Doldenhopfen ein natürliches Produkt verwendet wird, ist mikrobieller Befall nicht auszuschließen, welches aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist. Um jedoch für die anschließenden Zerschäumungsverfahren eine möglichst additivfreie Vorlage zu bekommen, ist lediglich einer Extraktionsreihe ein Desinfektionsmittel (Monoiodessigsäure) zugesetzt worden, um mikrobielles Wachstum zu verhindern. Die Konzentration des eingesetzten Additivs erwies sich jedoch als zu gering (siehe Tabelle 35).

Tabelle 35: Nachweis von Mikroorganismen in H-LM-9 & H-LM-10.

Bez.	Dauer (d)	pH-Wert	Temperatur (°C)	Koloniezahl			
				Wilde Hefen	Schimmelpilze	Kurzstäbchen	Langstäbchen
H-LM-9	2	6,0	6,0	3	2	Unzählbar	Unzählbar
	6	5,7	6,0	1	7	Unzählbar	n.n.
	14	5,8	6,0	0	3	1000	n.n.
H-LM-10	2	6,0	6,0	1	2	Unzählbar	n.n.
	6	5,7	6,0	7	9	Unzählbar	n.n.
	14	5,8	6,0	0	6	1500	n.n.

Die Oberflächenspannung ist ein nicht unbedeutender Parameter, um eine Vorhersage über das Schaumvermögen treffen zu können. Daher wird in nachfolgender Abbildung der Verlauf der Oberflächenspannung während der gesamten maximalen Extraktionsdauer von 14 Tagen (H9 und H10) aufgezeigt.

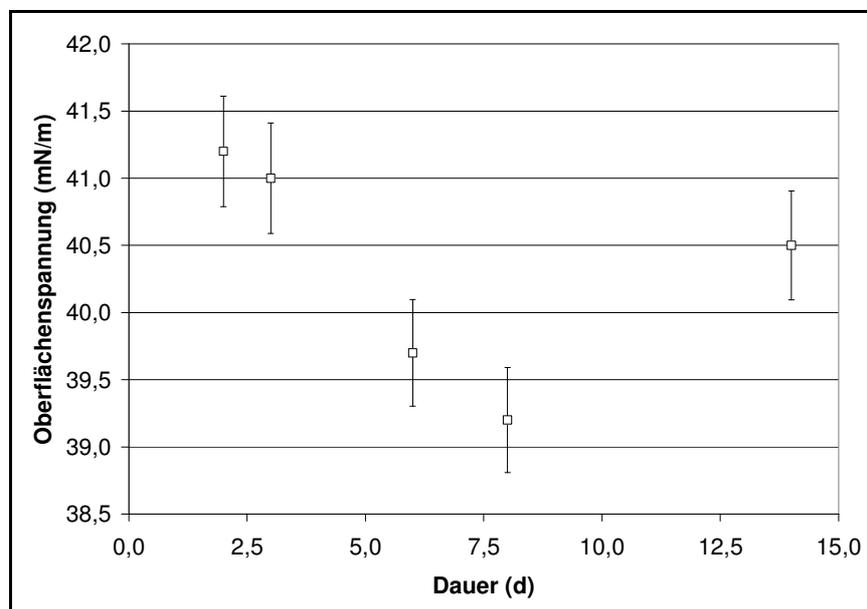


Abbildung 40: Oberflächenspannung (mN / m) in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (Mittelwert aus H-LM-9 und H-LM-10; pH 5,0 ± 0,5) (n = 10).

Die Oberflächenspannung von Wasser bei 20 °C beträgt 72,75 mN / m und wird aufgrund der in Lösung gehenden Mengen an Hopfenbitterstoffen erniedrigt. Dies hat zur Folge, dass die wässrigen Lösungen auch ohne Zugabe von schaumfördernden Substanzen schäumbar sind.

Die hier aufgezeigten und mittels chemisch-technischer Analysen gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage, um die späteren Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab besser beurteilen und diskutieren zu können.

Sensorische Beurteilung der wässrigen Lösungen unter Verwendung von *Humulus lupulus* L.

Die wässrigen Lösungen, die als Vorlage für die anschließenden Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab Verwendung finden, sind hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch beurteilt worden. Die Intensität und Ausprägung dieser sensorischen Merkmale ist abhängig von der Konzentration an gelösten Hopfenbitterstoffen. So sind die niedrig konzentrierten Lösungen als schwach grünlich und leicht hopfig beurteilt worden, wohingegen die höher konzentrierten (Lösungen) eine intensivere Ausprägung der Farbe und des Geruchs aufweisen.

4.1.2 Rosmarinus officinalis L.

Die Erkenntnisse hinsichtlich der Extraktionsausbeute von Carnosol und Carnosolsäure der für die Durchführung der Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab notwendigen wässrigen Lösungen, die durch Einwaage von definierten Mengen an gemahlener pflanzlicher Rohware und Zugabe von definierten Volumina an Wasser hergestellt wurden (siehe Methodenteil), sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Die Konzentrationen von Carnosol und Carnosolsäure der wässrigen Lösungen R-LM-1 bis R-LM-7, die jeweils in 10-facher Wiederholung hergestellt wurden, zeigt Abbildung 41 nach einer Extraktionsdauer von 60 min.

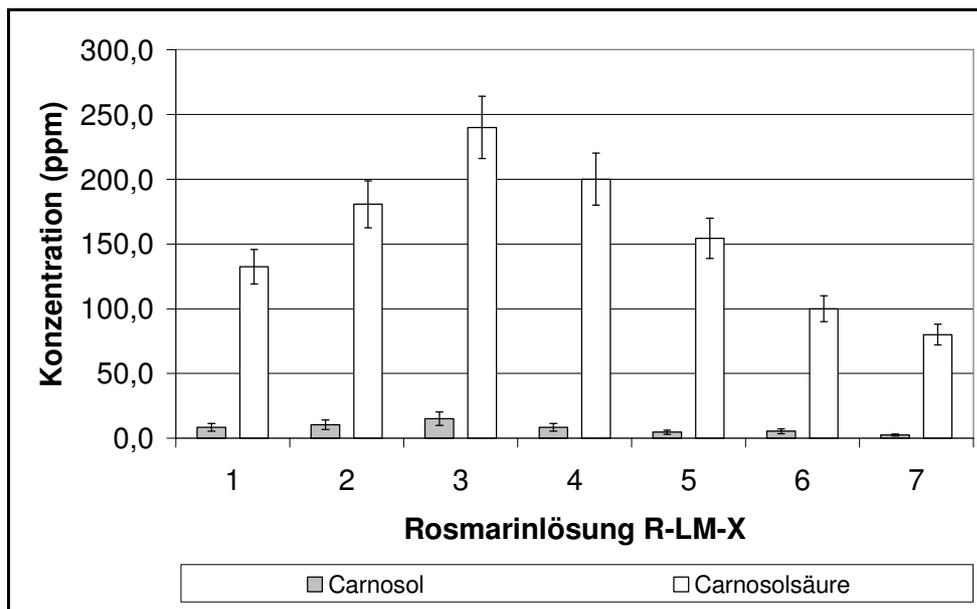


Abbildung 41: Konzentration (ppm) an Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$ ($n = 10$). R-LM-1: 2,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-2: 1,0 g, 100,0 mL, 1590 min; R-LM-3: 4,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-4: 64,0 g, 4000,0 mL, 60 min; R-LM-5 – R-LM-7: 1,0 g, 50,0 / 20,0 / 10,0 mL, 60 min.

So weisen die wässrigen Lösungen, die ein geringes Verhältnis zwischen eingesetzter Rohwarenmenge und Lösungsmittelvolumen besitzen (R-LM-1 bis R-LM-4), höhere Konzentrationen an Carnosol und insbesondere Carnosolsäure auf als die Lösungen, bei denen ein höheres Verhältnis gewählt wurde. Eine Zugabe von Ethanol wie auch die Extraktion bei einer Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (R-LM-3) wirkt sich nur unwesentlich auf die Extraktionsausbeute aus. Deutlich wird dies bei Betrachtung der prozentualen Löslichkeitswerte (siehe Abbildung 42).

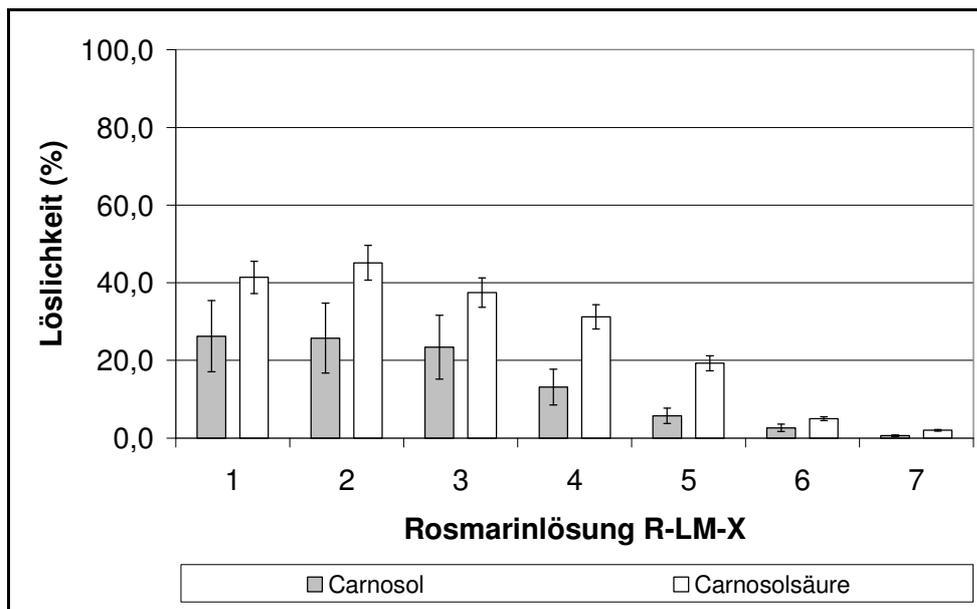
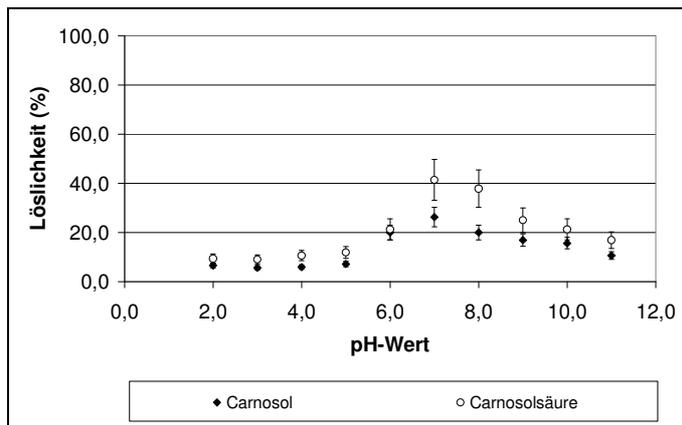
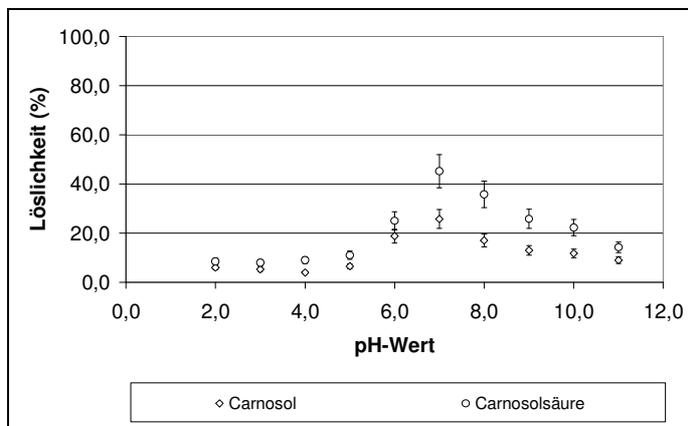


Abbildung 42: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$ ($n = 10$). R-LM-1: 2,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-2: 1,0 g, 100,0 mL, 1590 min; R-LM-3: 4,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-4: 64,0 g, 4000,0 mL, 60 min; R-LM-5 – R-LM-7: 1,0 g, 50,0 / 20,0 / 10,0 mL, 60 min.

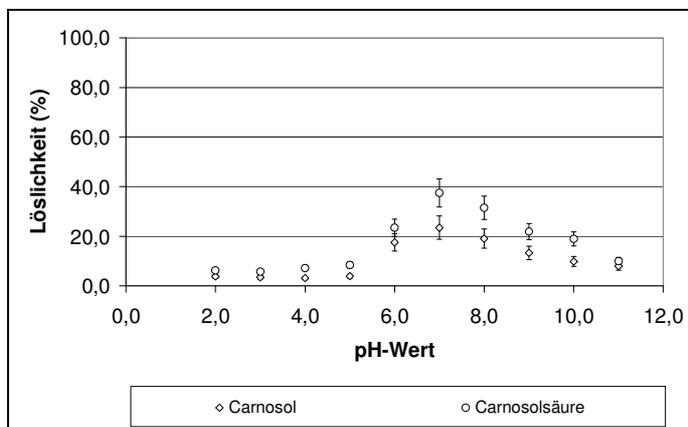
Die in Lösung gehenden wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe liegen in den wässrigen Lösungen bei maximal 50 % ($\text{pH } 7,0 \pm 0,5$; $t = 60$ min). Die höchsten Konzentrations- und Löslichkeitswerte werden im neutralen Milieu und bei einer Extraktionsdauer von 60 min erzielt werden, wie aus nachfolgenden Abbildungen ersichtlich. Sowohl im sauren als auch alkalischen Milieu werden die maximalen Löslichkeitswerte von 50 % nicht erreicht. Vergleichsweise höhere Löslichkeitswerte werden bei einem geringen Verhältnis zwischen Einwaagemenge und zugegebenem Lösungsmittelvolumen erreicht (R-LM-1 und R-LM-2).



R-LM-1: 2,0 g
250,0 mL



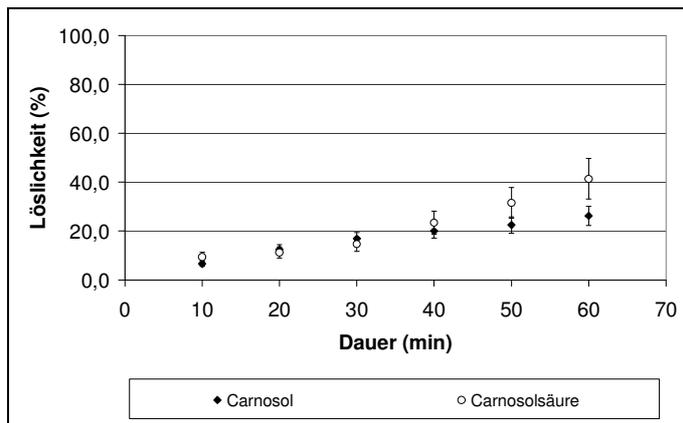
R-LM-2: 1,0 g
100,0 mL



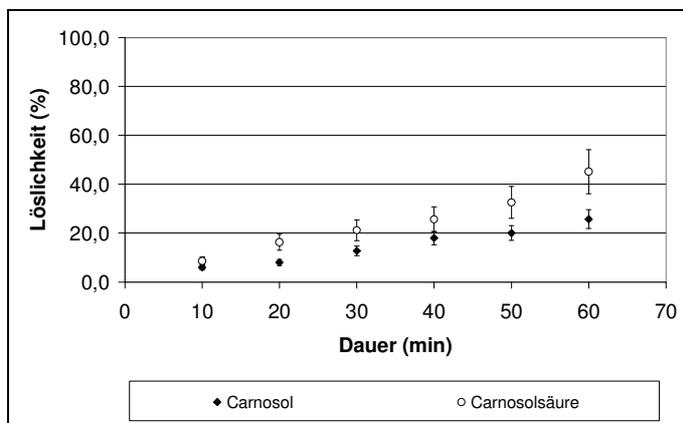
R-LM-3: 4,0 g
250,0 mL

Abbildung 43: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-LM-1 – R-LM-3; t = 60 min; n = 10).

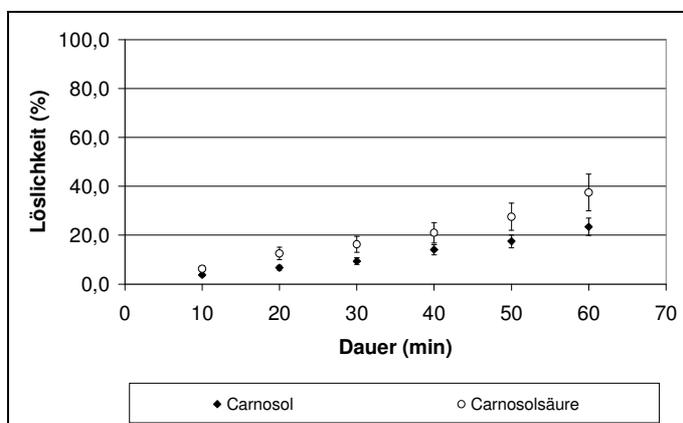
Die Zeitabhängigkeit der in Lösung gehenden Mengen an Carnosol und Carnosolsäure ist Abbildung 44 zu entnehmen.



R-LM-1: 2,0 g
250,0 mL



R-LM-2: 1,0 g
100,0 mL



R-LM-3: 4,0 g
250,0 mL

Abbildung 44: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-LM-1 – R-LM-3; pH 7,0 ± 0,5; n = 10).

Eine Dauer von mehr als 60 min (1 h) ist nicht notwendig, wie die nachfolgende Abbildung verdeutlicht. Die eingewogenen Mengen an Rosmarinpulver wurden bis zu einer Dauer von 1590 min (26,5 h) in wässriger, neutraler Lösung extrahiert (R-LM-2). Innerhalb von 60 min

nach Extraktionsbeginn wurde im Mittel eine Carnosolsäure-Konzentration von bis zu 180,6 mg/L erreicht, was einer Löslichkeit von etwa 45,2 % entsprach.

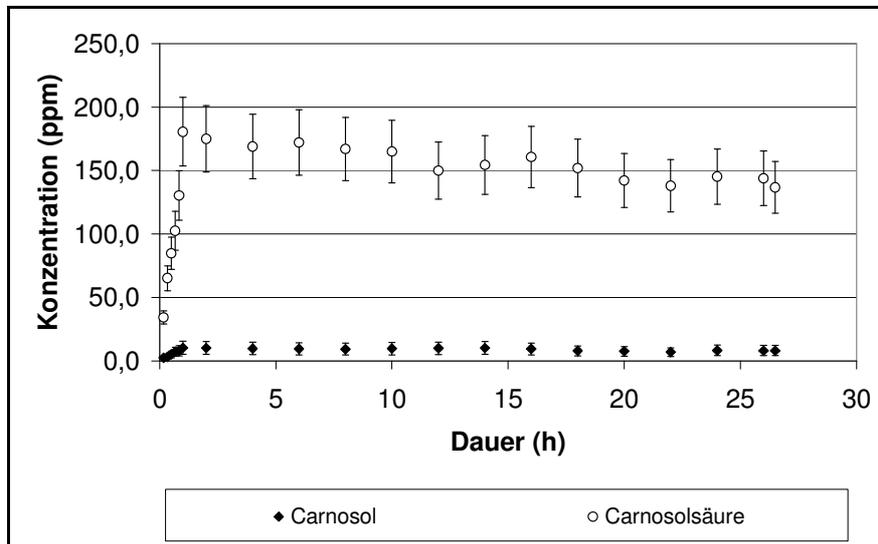


Abbildung 45: Konzentrationsverlauf (ppm) von Carnosol und Carnosolsäure in R-LM-2 (1,0 g, 100,0 mL, 1590 min, pH $7,0 \pm 0,5$; n = 10).

Die hier gewonnenen Erkenntnisse werden bei der Herstellung der wässrigen Lösungen für die Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab berücksichtigt.

Sensorische Beurteilung der wässrigen Lösungen unter Verwendung von *Rosmarinus officinalis* L.

Diese Lösungen, die als Vorlage für die anschließenden Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab Verwendung finden, sind hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch beurteilt worden. Ähnlich wie bei der Beurteilung der wässrigen Hopfenlösungen sind die niedrig konzentrierten Rosmarinlösungen als schwach bräunlich und leicht würzig beurteilt worden, wohingegen die höher konzentrierten Lösungen eine intensivere Ausprägung der Farbe und des Geruchs aufweisen.

4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

Die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der an der Effizienz der in Lösung gehenden wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L. beteiligten Parameter dienen als Orientierung für die Extraktionsversuche zur Herstellung der wässrigen Lösungen zur Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab. Da diese Arbeit als Ziel hat, eine Aussage über die Effizienz der Zerschäumungsanalyse hinsichtlich der Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute von Isohumulonen, Humulonen und Lupulonen (*Humulus lupulus* L.) bzw. Carnosol und Carnosolsäure (*Rosmarinus officinalis* L.) im halbtechnischen Maßstab zu treffen, konzentriert sich die folgende Darstellung der Extraktionsergebnisse lediglich auf diese wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe.

4.2.1 *Humulus lupulus* L.

Um eine Aussage machen zu können, in wieweit die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der als optimal bewerteten Extraktionsbedingungen auch für die Herstellung der wässrigen Lösungen im halbtechnischen Maßstab zutreffen, werden sie anhand der im Labormaßstab zugrunde gelegten Kriterien erneut beurteilt. Es gilt zu überprüfen, ob sich die im Labormaßstab ermittelten Extraktionsbedingungen bei einer Maßstabsvergrößerung auch noch bestätigen lassen, oder ob sich neue Abhängigkeiten ergeben.

Die Mittelwerte der Konzentration und Löslichkeit der einzelnen Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Lösungen H-HTM-1 bis H-HTM-4 zeigen die nachfolgenden Abbildungen.

Ergebnisse 4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

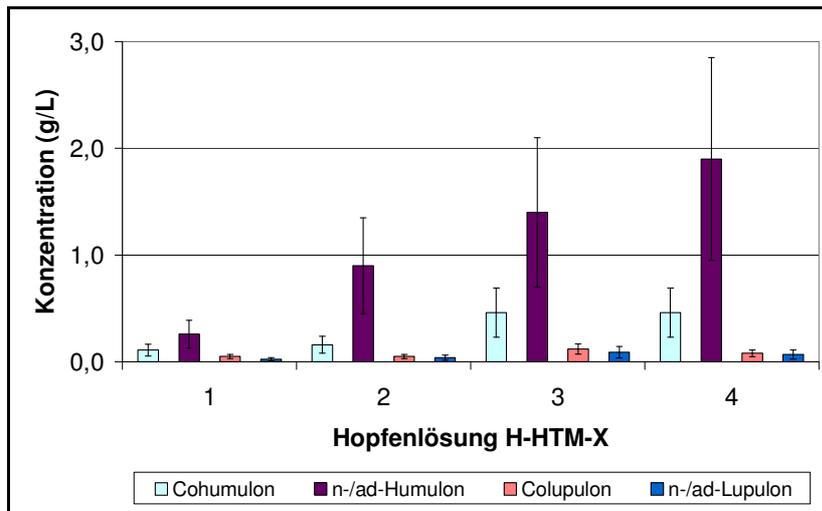


Abbildung 46: Konzentration (g/L) an Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ ($n = 10$). H-STM-1: 1,7 kg, 20,0 L, 11 d; H-STM-2: 2,7 kg, 50,0 L, 12 d; H-STM-3: 5,0 kg, 100,0 L, 7 d; H-STM-4: 10,0 kg, 200,0 L, 9 d.

Da auch hier die in Lösung gehenden Humulone teilweise isomerisieren, können in den wässrigen Vorlagen geringe Mengen an Isoco-, Iso-n- und Isoadhumulon nachgewiesen werden.

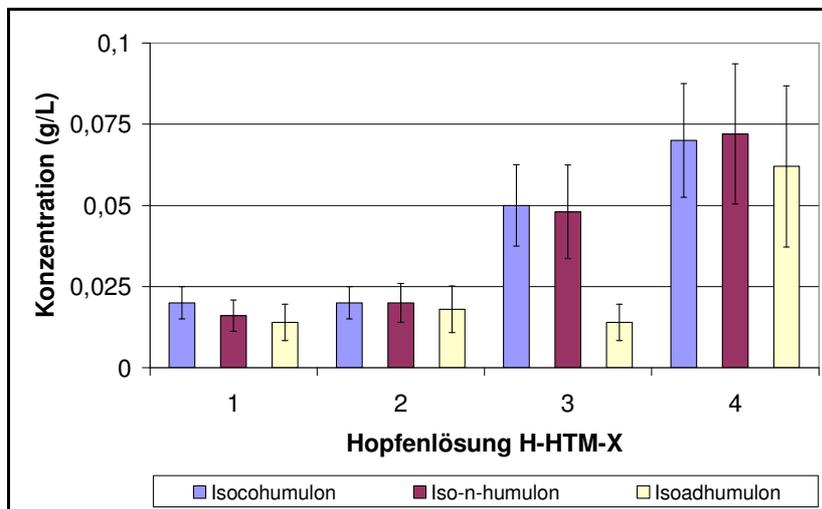


Abbildung 47: Konzentration (g/L) an Isocohumulon, Iso-n-humulone und Isoadhumulon in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ ($n = 10$). H-STM-1: 1,7 kg, 20,0 L; H-STM-2: 2,7 kg, 50,0 L; H-STM-3: 5,0 kg, 100,0 L; H-STM-4: 10,0 kg, 200,0 L.

Ergebnisse 4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

Da unterschiedliche Verhältnisse zwischen der Einwaage an Rohware und dem zugesetzten Volumen an Lösungsmittel eingestellt wurden, empfiehlt sich für die Humulone und Lupulone die prozentuale Darstellung der in Lösung gehenden wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe. Da in der Rohware anfänglich keine Isohumulone nachweisbar waren, wird auf eine prozentuale Darstellung (Löslichkeit) in nachfolgender Abbildung verzichtet.

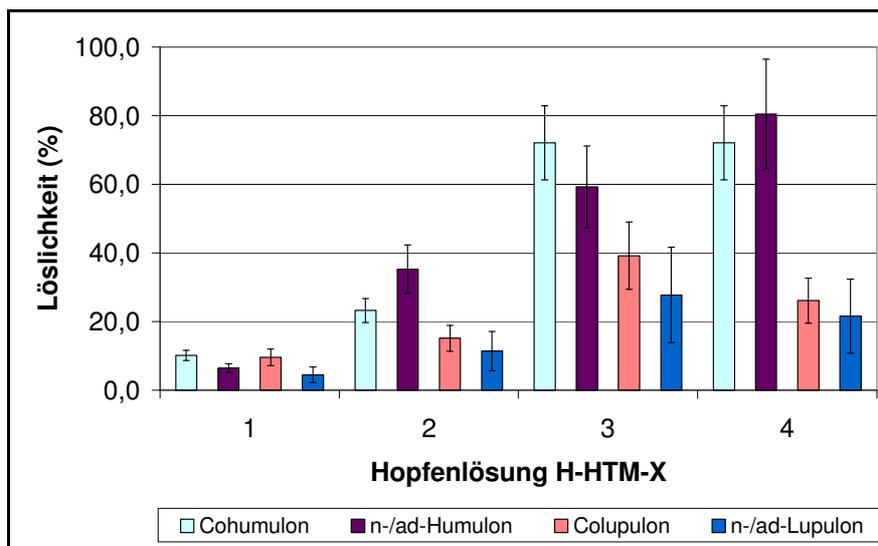


Abbildung 48: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ ($n = 10$). H-HTM-1: 1,7 kg, 20,0 L; H-HTM-2: 2,7 kg, 50,0 L; H-HTM-3: 5,0 kg, 100,0 L; H-HTM-4: 10,0 kg, 200,0 L.

Es ist zu erkennen, dass, ähnlich wie im Labormaßstab, auch hier die Lösungen mit einem geringen Verhältnis zwischen eingewogener Rohware und zugesetztem Wasser höhere Löslichkeitswerte nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen aufweisen ($>70\%$ in H-HTM-3) als dies bei Lösungen mit einem hohen Verhältnis zu beobachten ist (siehe auch Abbildung 49).

Ergebnisse 4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

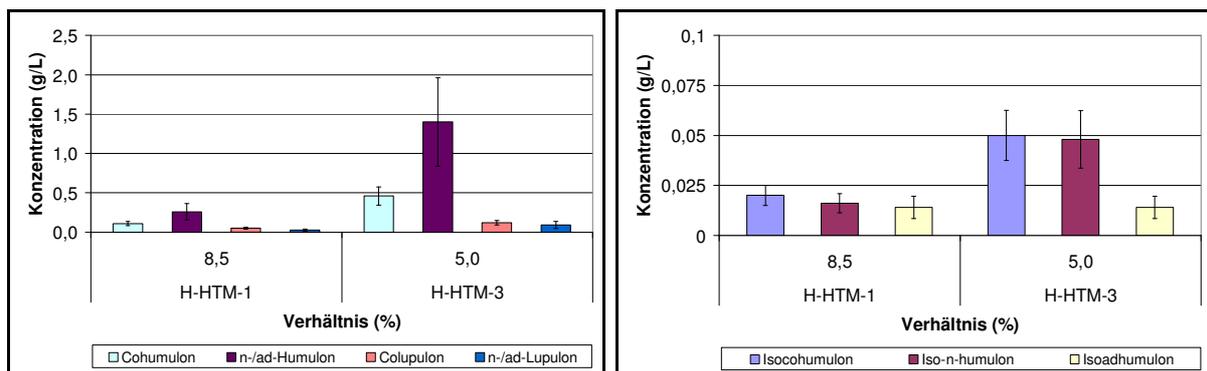


Abbildung 49: Vergleich der Konzentrationen (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).

Die bereits erwähnte Zeitabhängigkeit der in Lösung gehenden Hopfenbitterstoffe kann auch bei den im halbtechnischen Maßstab angesetzten Lösungen beobachtet werden. So liefert eine Dauer von 5 Tagen zufriedenstellende Extraktionsergebnisse, wie aus nachfolgender Abbildung ersichtlich.

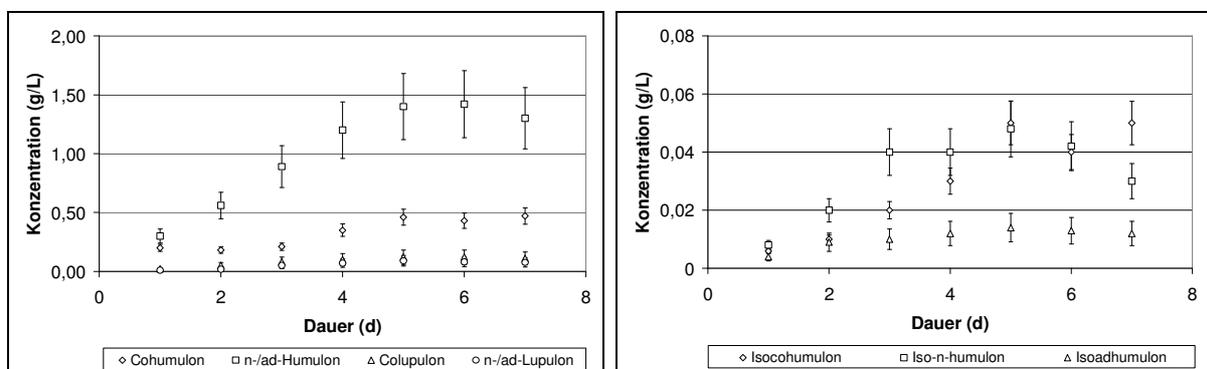


Abbildung 50: Konzentration (g/L) an Hopfenbitterstoffen in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH 6,5 ± 0,5) (n = 10).

Der auch im halbtechnischen Maßstab ausreichende Zeitraum von 5 Tagen begründet sich aufgrund der Tatsache, dass bis zu 75 % der Hopfenbitterstoffe in Lösung gehen. Eine weitere Zunahme ist im weiteren Extraktionsverlauf (bis zu 12 Tage) nicht zu verzeichnen. So ist der Löslichkeitsverlauf von H-HTM-3 in nachfolgender Abbildung über einen Zeitraum von 7 Tagen dokumentiert.

Ergebnisse 4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

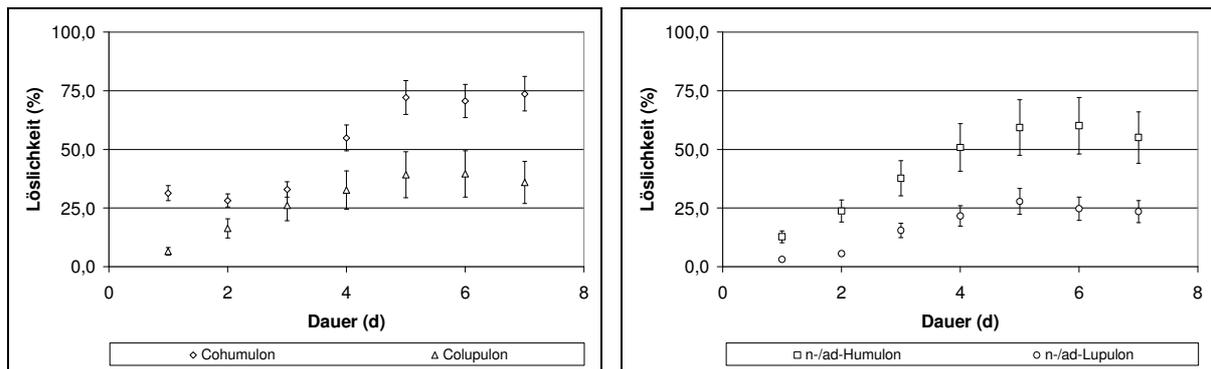


Abbildung 51: Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH 6,5 ± 0,5) (n = 10).

Hinsichtlich einer pH-Abhängigkeit der in Lösung gehenden Hopfenbitterstoffe im halbtechnischen Maßstab lassen sich Parallelen zum Labormaßstab ziehen. So liefert ein neutrales Milieu gute Ergebnisse, wie aus nachfolgenden Abbildungen zu entnehmen. Die Konzentrationen im leicht sauren und leicht basischem Milieu erreichen nicht die Werte, die bei einem pH-Wert von 6,0 ± 0,5 erreicht werden.

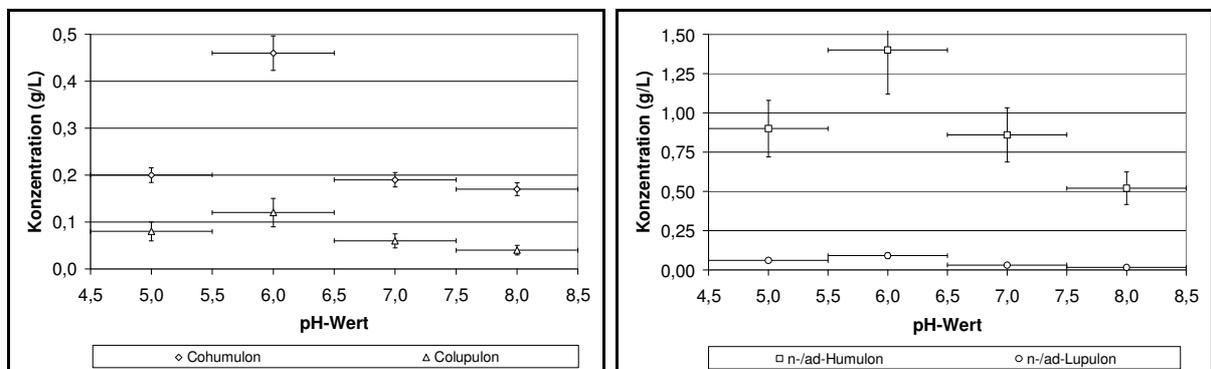


Abbildung 52: Konzentration (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).

Bei Betrachtung der Löslichkeitswerte werden daher auch die höchsten Werte im neutralen Milieu erreicht. Im Sudhaus hingegen kann die Hopfenbitterstoffausbeute bei einem etwas höheren pH-Wert (pH 6,0 ± 0,5) im Vergleich zum eigentlichen Würze-pH von pH 5,5 leicht

Ergebnisse 4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

gesteigert werden, was auch aus den hier aufgezeigten Ergebnissen der wässrigen Hopfenlösungen ersichtlich ist.

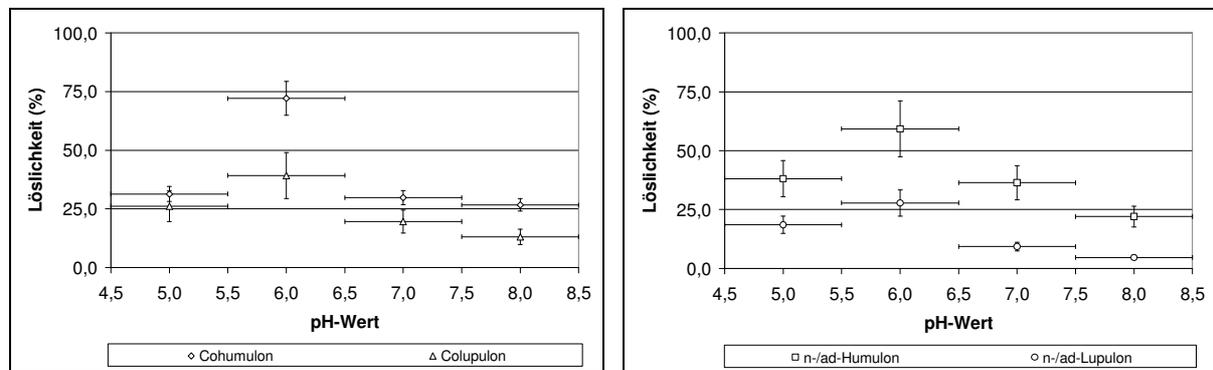


Abbildung 53: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).

Die Bildung von Isohumulonen erfolgt, wie auch im Labormaßstab, während der Herstellung der wässrigen Lösungen im halbtechnischen Maßstab (siehe Abbildung 50). Es können diese somit auch bei der Beurteilung der Zerschäumungsverfahren berücksichtigt werden.

Sensorische Beurteilung der wässrigen Lösungen unter Verwendung von *Humulus lupulus* L.

Die wässrigen Lösungen, die als Vorlage für die anschließenden Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab Verwendung finden, sind hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch beurteilt worden. Die Intensität und Ausprägung dieser sensorischen Merkmale ist jedoch nicht zwingend abhängig von der Konzentration an gelösten Hopfenbitterstoffen. Allerdings sind ähnliche Tendenzen (niedrig konzentrierte Lösung: schwach grünlich und leicht hopfig; höher konzentrierte Lösung: intensivere Ausprägung von Farbe und Geruch), wie im Labormaßstab zu verzeichnen. Störend jedoch wirkt sich die Verwendung von Kunststoffbehältern zur Herstellung der wässrigen Lösungen im halbtechnischen Maßstab auf die sensorische Beurteilung aus, da diese nicht 100%ig sensorisch neutral sind.

4.2.2 *Rosmarinus officinalis* L.

Die Extraktionsansätze im halbtechnischen Maßstab orientieren sich auch hier an den im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnissen. Da im letztgenannten Maßstab bei einem Zusatz von Ethanol bzw. der Verwendung von temperiertem Wasser ($T = 100\text{ °C}$) keine wesentlichen Verbesserungen hinsichtlich der in Lösung gehenden Mengen an Carnosol und Carnosolsäure zu verzeichnen sind, sind im halbtechnischen Maßstab Lösungen mit raumtemperiertem Wasser als Lösungsmittel hergestellt worden. Hinzu kommt, dass die Behälter, die zur Herstellung dieser Lösungen eingesetzt wurden, keine Möglichkeit bieten, die Lösungen hinsichtlich ihrer Temperatur zu beeinflussen.

Im folgenden sind daher die Extraktionsergebnisse der wässrigen Rosmarinlösungen R-HTM-1 bis R-HTM-3 unter Verwendung von raumtemperiertem Wasser ohne Zusätze, die in mindestens 3-facher Wiederholung angesetzt wurden, dargestellt.

Die höchsten Löslichkeitswerte werden bei den wässrigen Lösungen verzeichnet, die ein geringes Verhältnis zwischen eingesetzter Rohwarenmenge und Lösungsmittelvolumen aufweisen (R-HTM-2 und R-HTM-3). Allen gemeinsam ist, dass die Löslichkeitswerte von Carnosol und Carnosolsäure unter 10 % (90 min bei $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$) liegen (siehe Abbildung 54). Die sich einstellenden Konzentrationen liegen zwischen 0,25 – 0,60 mg/L bei Carnosol und 19,0 – 30,0 mg/L bei Carnosolsäure.

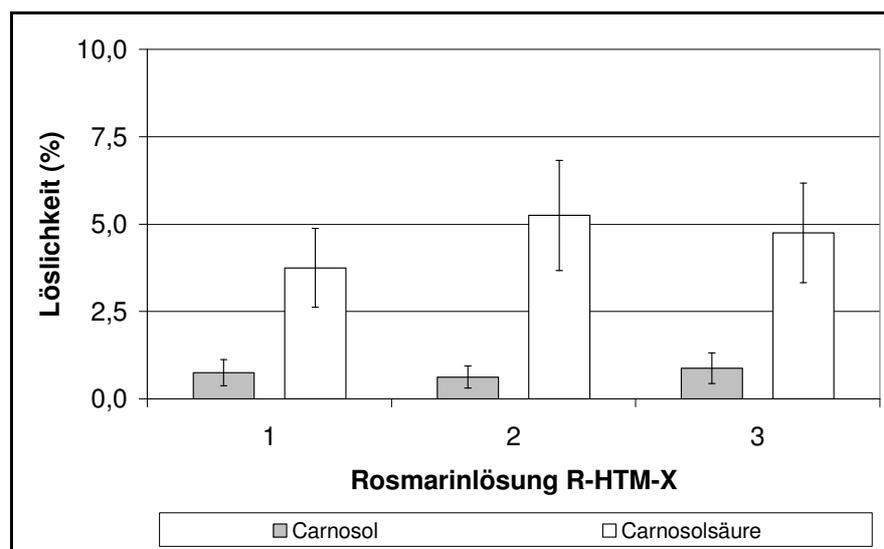


Abbildung 54: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 90 min bei $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$ ($n = 5$).

Ergebnisse 4.2 Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (halbtechnischer Maßstab)

Die höchsten Konzentrations- und Löslichkeitswerte werden im halbtechnischen Maßstab bei $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$ (siehe Abbildung 55) und bei einer Extraktionsdauer von 90 min (siehe Abbildung 56) erreicht.

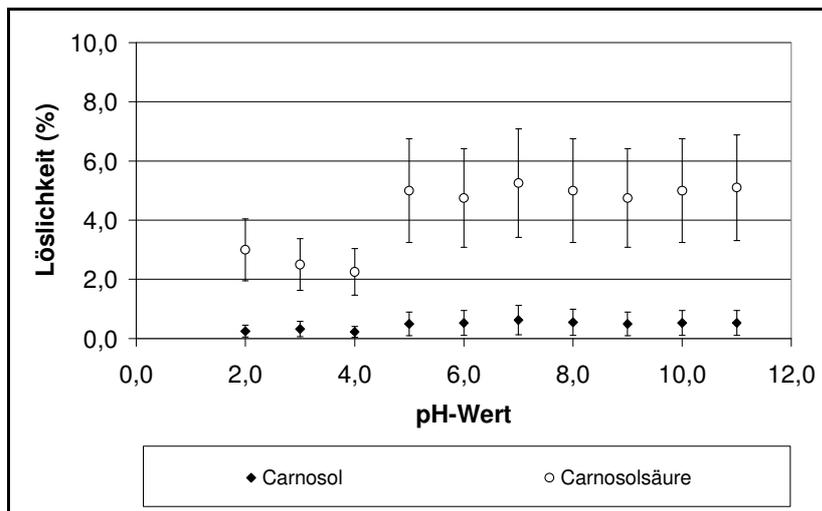


Abbildung 55: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-HTM-2; 90 min; $n = 3$)

Es ist zu erkennen, dass sich Carnosol und Carnosolsäure im neutralen und alkalischen Milieu besser in Lösung bringen lassen als im sauren Milieu.

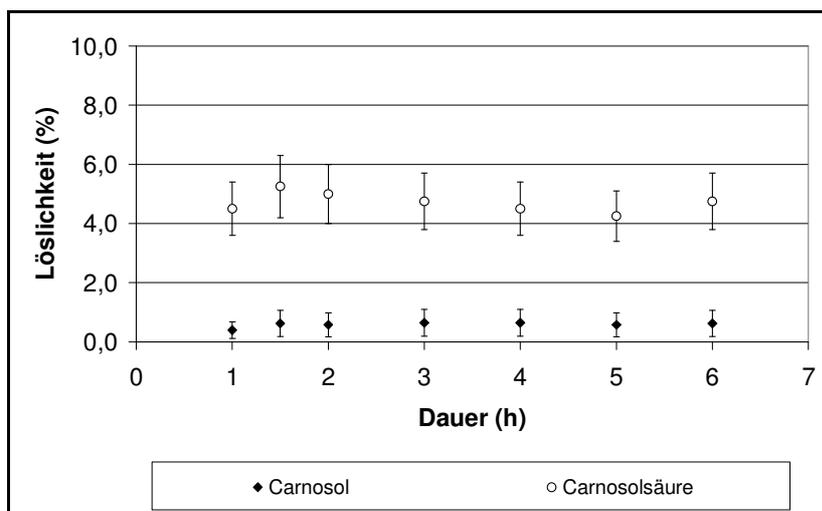


Abbildung 56: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-HTM-2; $\text{pH } 7,0 \pm 0,5$; $n = 3$).

Vergleichbar mit den im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnissen führt eine längere Extraktionsdauer (bis zu 6 h) zu keiner weiteren Erhöhung der Extraktionsausbeute.

Weder im Verlauf der Extraktionen im Labor- noch im halbtechnischen Maßstab können statistisch abgesicherte Aussagen bezüglich der Umwandlung von Carnosolsäure zu Carnosol getroffen werden. Es ist lediglich auffällig, dass, während die Gehalte an Carnosolsäure ab einer gewissen Extraktionsdauer geringfügig abnehmen, die Mengen an Carnosol ansteigen (siehe Abbildung 56).

Sensorische Beurteilung der wässrigen Lösungen unter Verwendung von *Rosmarinus officinalis* L.

Die wässrigen Lösungen, die als Vorlage für die anschließenden Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab Verwendung finden, sind hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch beurteilt worden. Die Intensität und Ausprägung dieser sensorischen Merkmale ist jedoch nicht zwingend abhängig von der Carnosol- und Carnosolsäurekonzentration. Störend jedoch wirkt sich, wie bei der Beurteilung der wässrigen Hopfenlösungen, die Verwendung von sensorisch nicht neutralen Kunststoffbehältern zur Herstellung der wässrigen Lösungen im halbtechnischen Maßstab auf die sensorische Beurteilung aus.

4.3 Einfluss der Parameter auf die Effizienz (Labormaßstab)

Die im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren dienen der Ermittlung der optimalen Parameter für die anschließenden Zerschäumungen im halbtechnischen Maßstab. Die Vorgehensweise erfolgt, wie bereits im Methodenteil erwähnt, durch Variation eines Parameters, während die weiteren Parameter konstant gehalten werden.

4.3.1 Gasflussrate

Die Gasflussrate, die zwischen 0,5 und 3,0 L/h variiert wurde, hat einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens. Dass durch den Zerfall des Schaums entstehende Spumatvolumen und dessen Abhängigkeit von der Gasflussrate ist in Abbildung 57 und Abbildung 58 dargestellt.

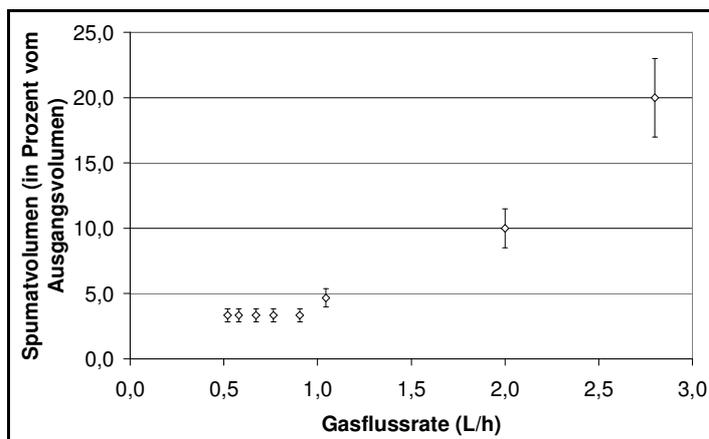


Abbildung 57: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH $3,0 \pm 0,5$, Porosität: P4, 18 mm Säulennendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).

Mit einer Erhöhung der Gasflussrate lässt sich also mehr Spumatvolumen erzeugen. So werden bei den Zerschäumungsverfahren mit wässrigen Hopfenlösungen im Mittel bis zu 20 % des eingesetzten Vorlagevolumens bei einer Gasflussrate von $2,8 \pm 0,1$ L/h als Spumat erhalten. Bei der Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen werden, aufgrund der besseren Schäumbarkeit im Vergleich zu den Hopfenlösungen, im Mittel bis zu 54 % an Spumatvolumen bei gleicher Gasflussrate gewonnen.

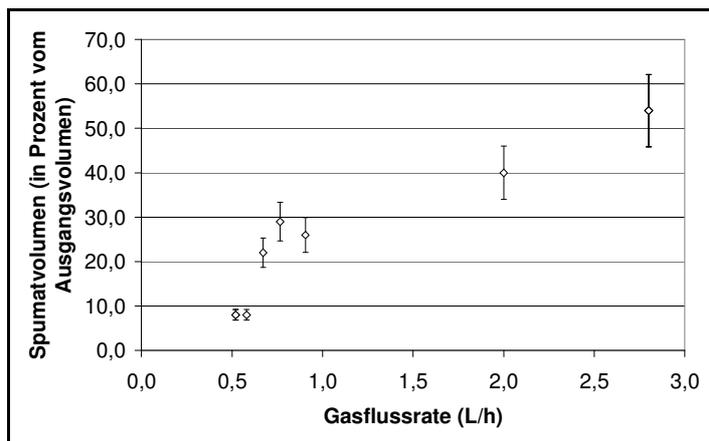


Abbildung 58: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).

4.3.2 Säuleninnendurchmesser und Säulenlänge

Die Durchführung von Zerschäumungsverfahren unter Verwendung von größeren Apparaturen (Säuleninnendurchmesser: 18 – 40 mm; Säulenlänge: 300 – 1600 mm), und die Abhängigkeit der Gasflussrate auf die entstehenden Schaumvolumina (Einstellung „Hopfen“ und „Rosmarin“) zeigen nachfolgende Abbildungen.

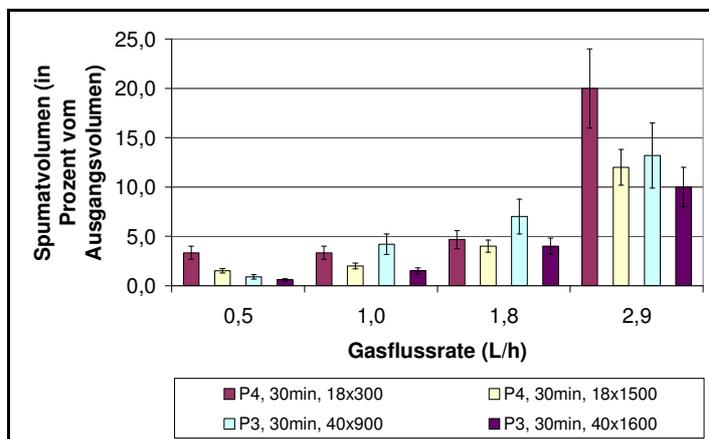


Abbildung 59: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH $3,0 \pm 0,5$).

Bei Vergrößerung des Säuleninnendurchmessers und der Säulenlänge muß die Gasflussrate angepasst werden. Dies wiederum hat einen Einfluss auf die Spumatmenge, die mit zuneh-

mender Gasflussrate ebenfalls ansteigt. Bei Verwendung der Säule mit dem geringsten Volumen (Säulen-ID: 18 mm, Säulenlänge: 300 mm) steigt, bei einer Erhöhung der Gasflussrate um das 6fache, das Spumatvolumen im Mittel um das 4fache (Hopfen) resp. um das 5fache (Rosmarin). Werden Säulen mit einem größeren Volumen zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren verwendet, lassen sich ähnliche Tendenzen beobachten.

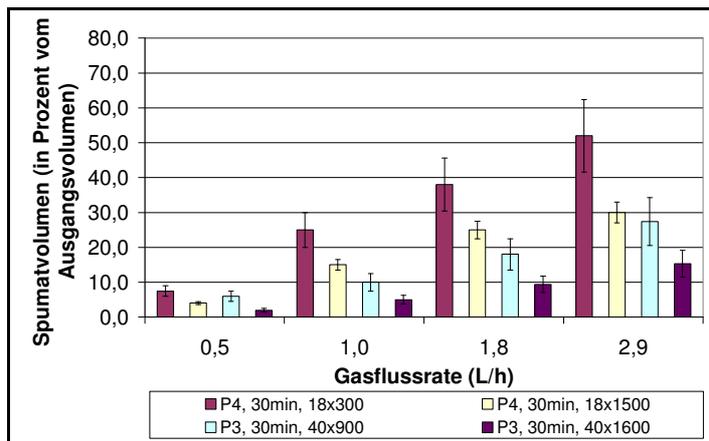
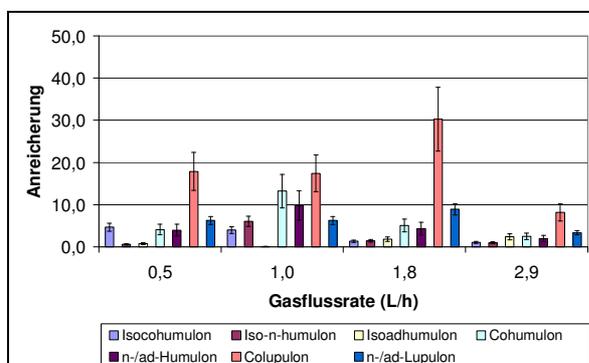
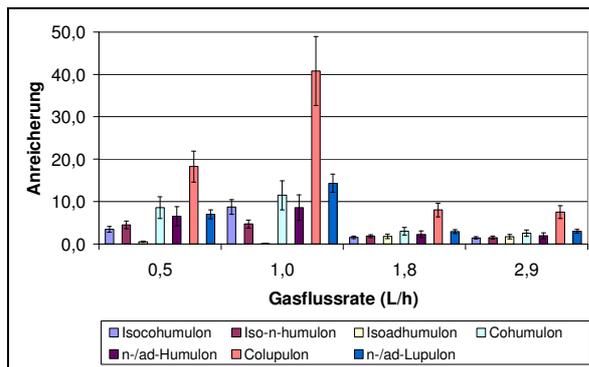


Abbildung 60: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Rosmarin“: pH 4,0 ± 0,5).

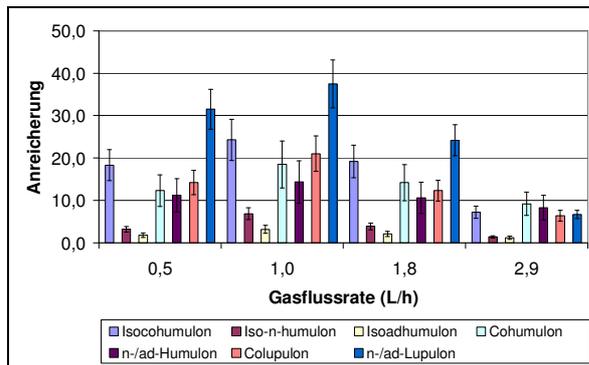
Die Anreicherungen der einzelnen Substanzen nehmen jedoch mit zunehmendem Spumatvolumen ab, da sich die Konzentrationen an wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen im Spumat verringern (siehe Abbildung 61 und Abbildung 62).



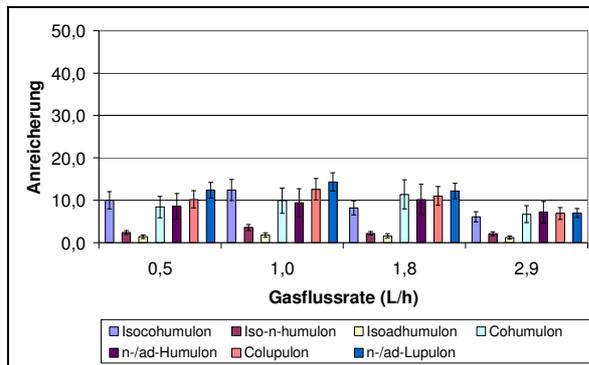
Porosität der Fritte: P4
 Säuleninnendurchmesser: 18 mm
 Säulenlänge: 300 mm



Porosität der Fritte: P4
 Säuleninnendurchmesser: 18 mm
 Säulenlänge: 1500 mm



Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 40 mm
 Säulenlänge: 900 mm



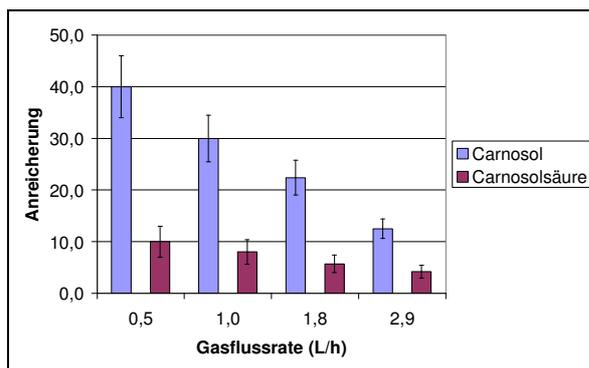
Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 40 mm
 Säulenlänge: 1600 mm

Abbildung 61: Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.

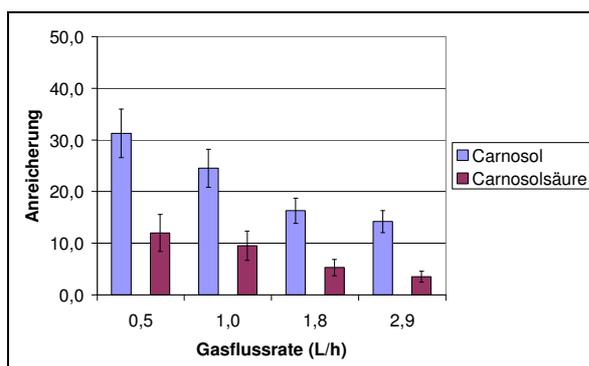
Aus Abbildung 61 ist ersichtlich, dass sich Humulone und Lupulone bei Gasflussraten von 1,0 – 1,8 L/h um mindestens das 10fache anreichern lassen, sofern die Säulen mit einem größeren Volumen (Säulen-ID: 40 mm, Säulenlänge: 900 bzw. 1600 mm) herangezogen werden. Bei der Verwendung der Säulen mit einem kleineren Volumen (Säulen-ID: 18 mm, Säulenlänge: 300 bzw. 1500 mm) sind geringere Gasflussraten ($\leq 1,0$ L/h) vorteilhaft, um zweistellige Anreicherungsfaktoren zu erreichen.

Die während der Herstellung von wässrigen Hopfenlösungen entstehenden Isohumulone lassen sich ebenfalls anreichern, jedoch im Mittel nur maximal um das 10fache. Auch hier liefern größer dimensionierte Säulen (ID: 40 mm, Länge: 900 bzw. 1600 mm) höhere Anreicherungen als Säulen mit einem kleinen Volumen (ID: 18 mm, Länge: 300 bzw. 1500 mm).

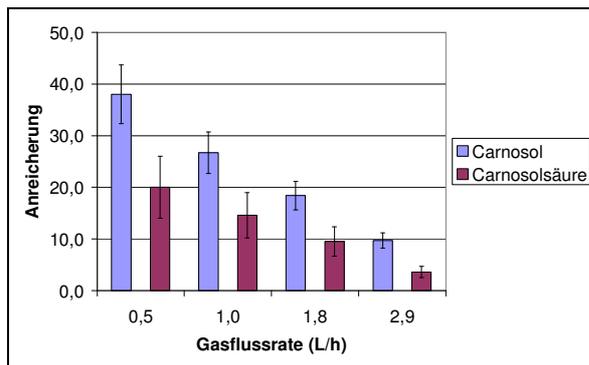
Vergleichsweise deutlichere Tendenzen lassen sich aus den durchgeführten Zerschäumungsverfahren der wässrigen Rosmarinlösungen erkennen (siehe Abbildung 62). So nehmen die Anreicherungsfaktoren von Carnosol und Carnosolsäure mit zunehmender Gasflussrate ab. Mit Vergrößerung des Säulenvolumens nehmen die Anreicherungsfaktoren zu, liegen aber bereits bei Verwendung der Säule mit dem geringsten Volumen (ID: 18 mm, Länge: 300 mm) im zweistelligen Bereich (10fache Anreicherung von Carnosolsäure bei einer Gasflussrate von 0,5 L/h).



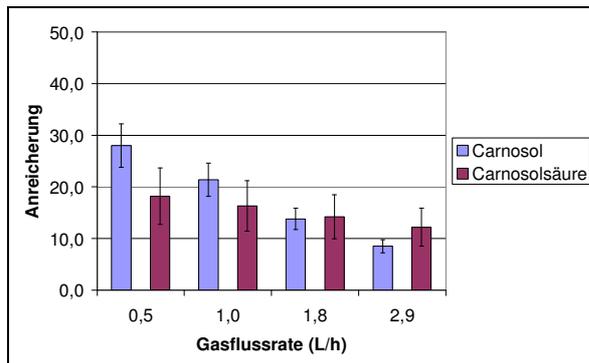
Porosität der Fritte: P4
 Säuleninnendurchmesser: 18 mm
 Säulenlänge: 300 mm



Porosität der Fritte: P4
 Säuleninnendurchmesser: 18 mm
 Säulenlänge: 1500 mm



Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 40 mm
 Säulenlänge: 900 mm



Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 40 mm
 Säulenlänge: 1600 mm

Abbildung 62: Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.

4.3.3 pH-Wert

Die Effizienz, messbar durch Bestimmung von Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute der Zerschäumungsverfahren, ist im wesentlichen abhängig vom pH-Wert. Aufgrund der erhöhten Instabilität der Hopfenbitterstoffe sowie der geringen Hydrophobizität der Rosmarininhaltsstoffe im alkalischen Milieu sind die höchsten Anreicherungswerte im leicht sauren bis neutralen Bereich zu erwarten.

Die exemplarische Darstellung der pH-Abhängigkeit ist für die Hopfenbitterstoffe aus Abbildung 63, die für Carnosol und Carnosolsäure aus Abbildung 64 ersichtlich. Die höchsten Anreicherungen von Isohumulonen, Humulonen und Lupulonen nach 30 minütiger Zerschäumung werden im leicht sauren Milieu (pH 3 – 4) erzielt (im Mittel bis zu 36,6fache Anreicherung von Cohumulon).

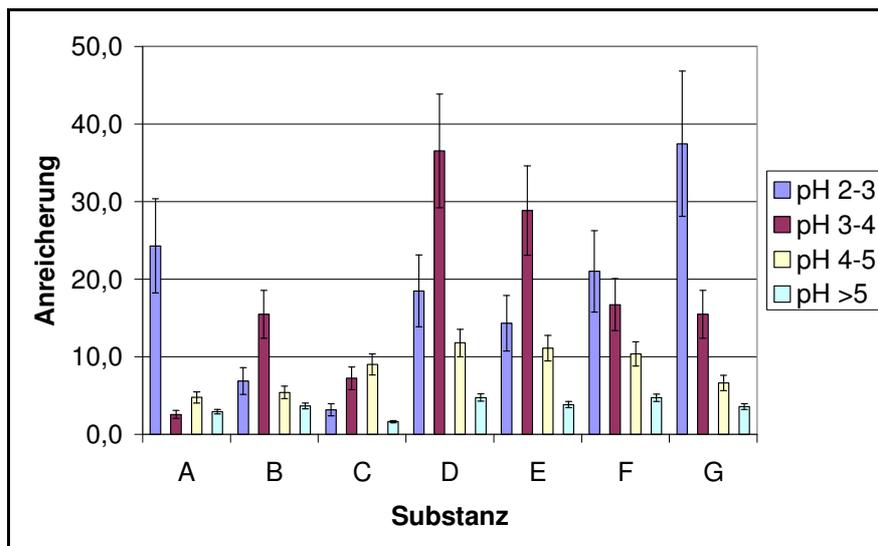


Abbildung 63: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).

Die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure ist ebenfalls pH-abhängig. Auch hier werden die besten Werte im leicht sauren Milieu erzielt (im Mittel bis zu 13fache Anreicherung von Carnosol bzw. 7,4fache Anreicherung von Carnosolsäure).

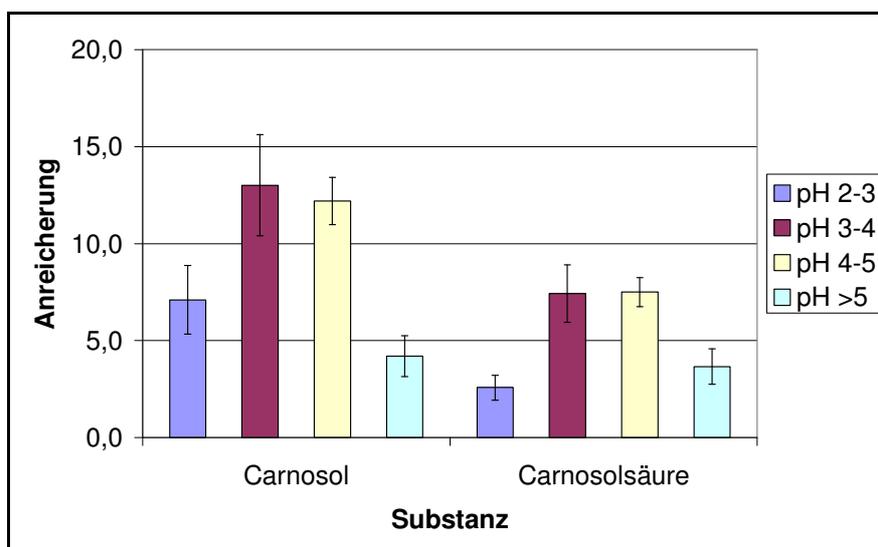


Abbildung 64: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).

4.3.4 Porosität der Fritte

In den nachfolgenden Abbildungen sind der Einfluss der Porosität der Fritte auf die Zerschäumbarkeit der wässrigen Lösungen und somit auf die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens bei konstantem Gasvolumenstrom dargestellt. Die Verwendung von Fritten mit unterschiedlichen Porenweiten (P0: 160-250 μm , P1: 100-160 μm , P2: 40-100 μm , P3: 16-40 μm , P4: 10-16 μm) hat einen Einfluss auf die Gasblasengröße und damit auf die daraus resultierende Gasblasenoberfläche. Je größer die Gasblasenoberfläche ist, desto mehr Platz steht den oberflächenaktiven Substanzen zur Verfügung, sich dort anzulagern, um dann, an der Gasblase haftend, in der Flüssigkeits- und Schaumsäule nach oben transportiert werden zu können. Feinporigere Fritten, wie beispielsweise P4, liefern erwartungsgemäß die höchsten Anreicherungen. Sie bilden im Vergleich zu grobporigeren Fritten die kleinsten Gasblasen und stellen somit die größte Oberfläche zur Anlagerung der oberflächenaktiven Substanzen zur Verfügung.

So werden die Isohumulone, Humulone und Lupulone am effektivsten bei Verwendung der Fritte P4 (Porenweite: 10-16 μm , konstante Gasflussrate: 0,5 L/h) angereichert (siehe Abbildung 65).

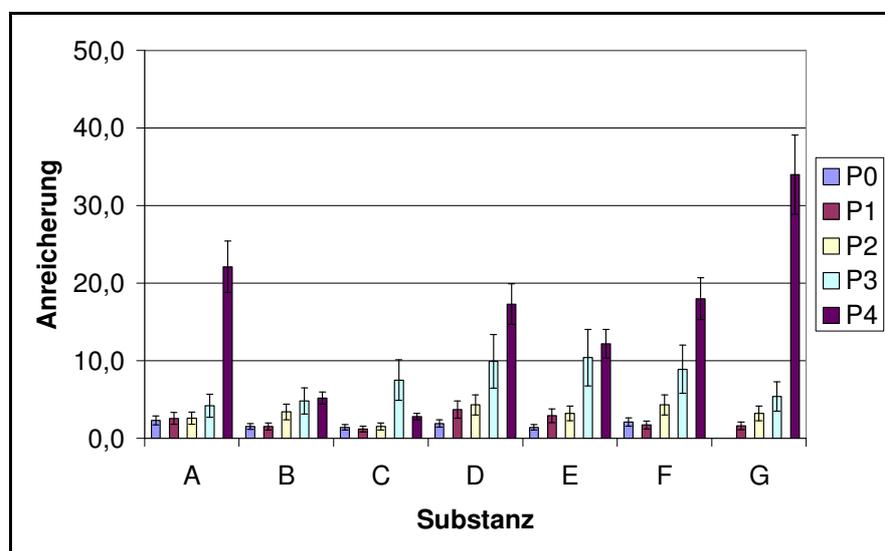


Abbildung 65: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Iso-co- (A), Iso-n- (B), Iso-adhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH $3,0 \pm 0,5$; 30 min, 18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).

Auch hinsichtlich der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nehmen die Anreicherungsfaktoren mit kleiner werdenden Porenweiten der Fritten zu. Carnosol lässt sich im Mittel bis zu 13fach, Carnosolsäure bis zu 7,4fach bei konstanter Gasflussrate von 0,5 L/h anreichern (siehe Abbildung 66).

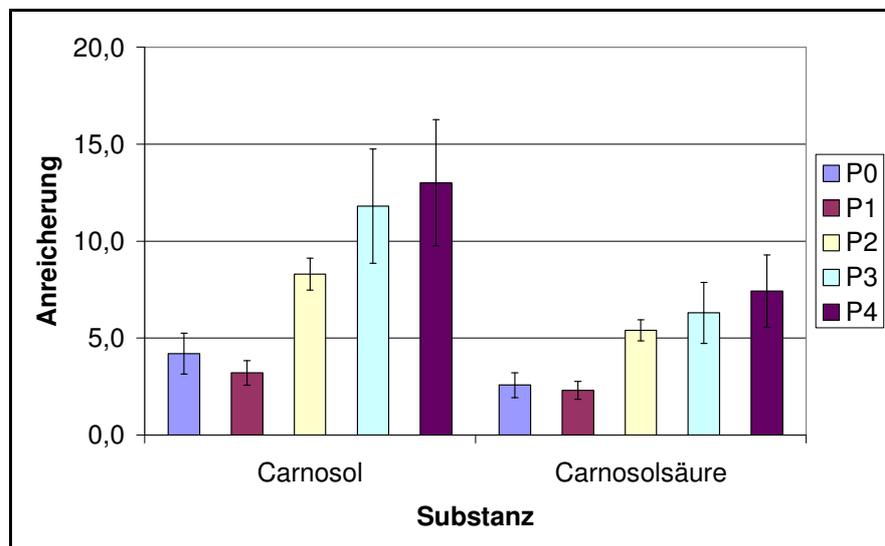


Abbildung 66: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 30 min, 18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).

4.3.5 Schaumfördernde Substanz

Der Zusatz von verschiedenen Volumina an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) als schaumfördernde Substanz erhöht sowohl die Anreicherung als auch die Wiederfindung resp. Ausbeute der wertgebenden Hopfeninhaltsstoffe (siehe Abbildung 67). Die in der Kongreßwürze enthaltenen Substanzen bewirken eine Verbesserung der Schaumstabilität, so dass den in den wässrigen Hopfenlösungen enthaltenen Hopfenbitterstoffen über einen vergleichsweise längeren Zeitraum die Möglichkeit gegeben wird, sich an die Gasblasen anzuhängen. Setzt sich das Vorlagevolumen beispielsweise aus 1000,0 mL wässriger Hopfenlösung und 200,0 mL Kongreßwürze zusammen (KW 20 %), werden die Anreicherungsfaktoren, im Vergleich zu einem Zusatz von „nur“ 100,0 mL Kongreßwürze zu 1000,0 mL Vorlage, deutlich erhöht. Eine Verdoppelung bzw. Vervierfachung des zugebenen Volumens an Kongreßwürze (400,0 mL) führt jedoch nicht zu einer weiteren Erhöhung der Anreicherungsfaktoren von Isohumulonen, Humulonen und Lupulonen.

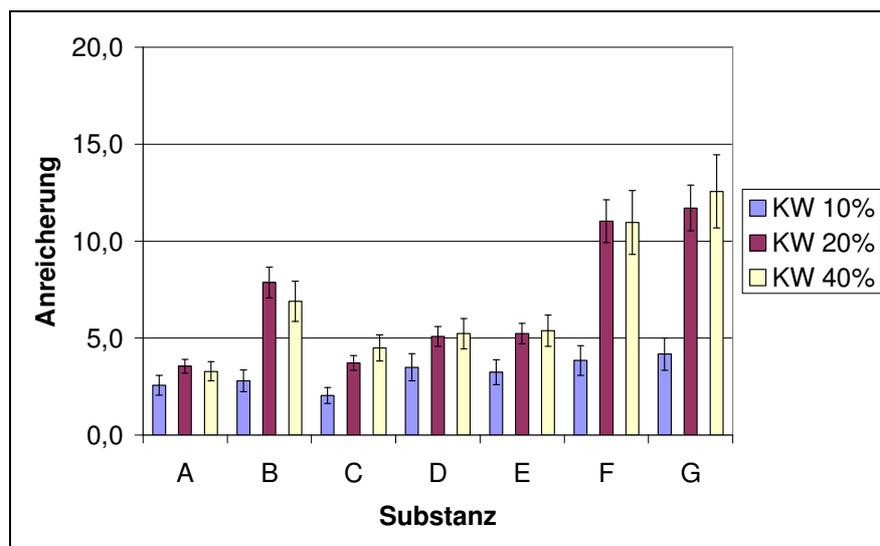


Abbildung 67: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH $3,0 \pm 0,5$; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).

Hinsichtlich der Ausbeute resp. der überführten Masse an Substanz im Spumat kann diese durch den Kongreßwürzezusatz von 20 % ebenfalls gesteigert werden.

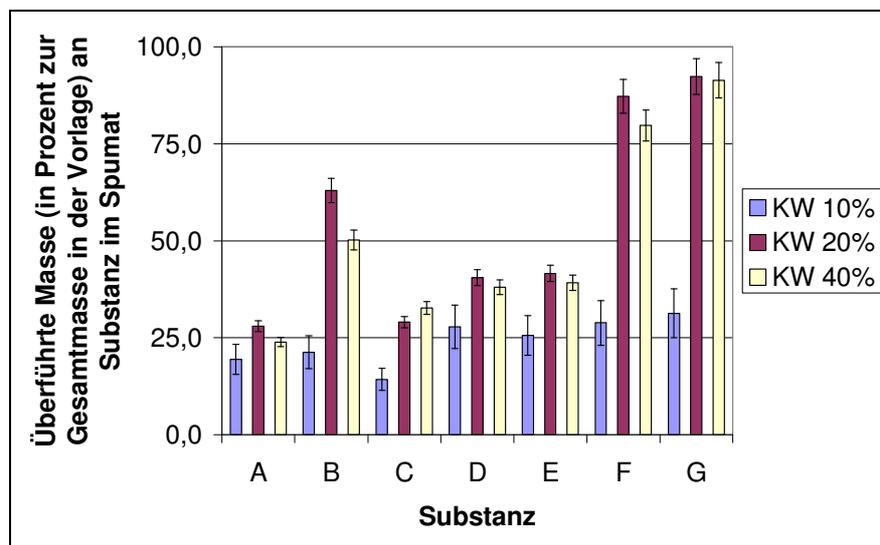
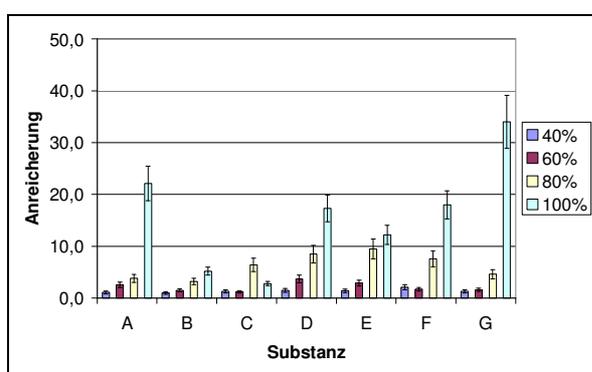


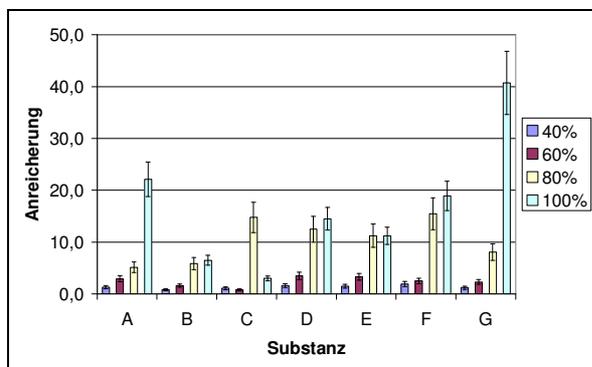
Abbildung 68: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH $3,0 \pm 0,5$; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).

4.3.6 Vorlagevolumen

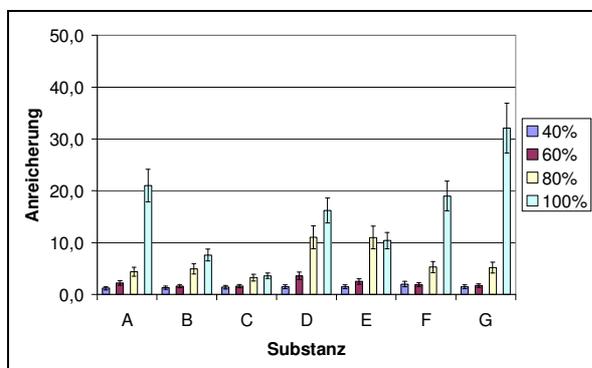
Die Vorlagegefäße müssen den zu zerschäumenden Flüssigkeitsvolumina optimal angepasst werden, damit sich die Schaumsäule erst in der darüber befindlichen, senkrechten Glassäule und nicht bereits in dem unbefüllten Raum des Vorlagebehälters aufbaut. Deutlich wird dies bei Betrachtung des Zerschäumungsergebnisses in Abhängigkeit vom Füllvolumen des Vorlagebehälters (40 – 100 %), dargestellt in den nachfolgenden Abbildungen.



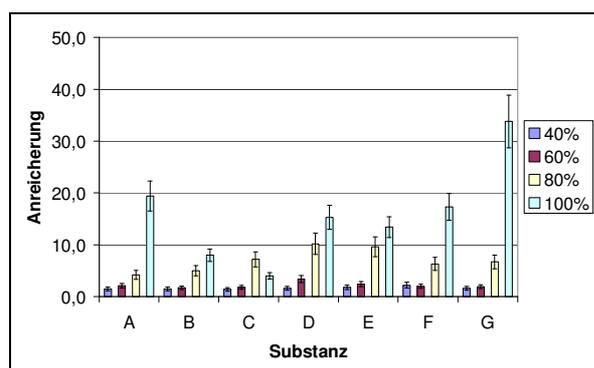
Porosität der Fritte: P4
 Säulen- ID (mm): 18
 Säulenlänge (mm): 300
 Maximales Behältervolumen (mL, %): 100, 100
 Füllvolumen 1 (mL; %): 100, 100
 Füllvolumen 2 (mL; %): 80, 80
 Füllvolumen 3 (mL; %): 60, 60
 Füllvolumen 4 (mL; %): 40, 40



Porosität der Fritte: P4
 Säulen- ID (mm): 18
 Säulenlänge (mm): 1500
 Maximales Behältervolumen (mL, %): 500, 100
 Füllvolumen 1 (mL; %): 500, 100
 Füllvolumen 2 (mL; %): 400, 80
 Füllvolumen 3 (mL; %): 300, 60
 Füllvolumen 4 (mL; %): 200, 40



Porosität der Fritte: P3
 Säulen- ID (mm): 40
 Säulenlänge (mm): 900
 Maximales Behältervolumen (mL, %): 2000, 100
 Füllvolumen 1 (mL; %): 2000, 100
 Füllvolumen 2 (mL; %): 1600, 80
 Füllvolumen 3 (mL; %): 1200, 60
 Füllvolumen 4 (mL; %): 800, 40

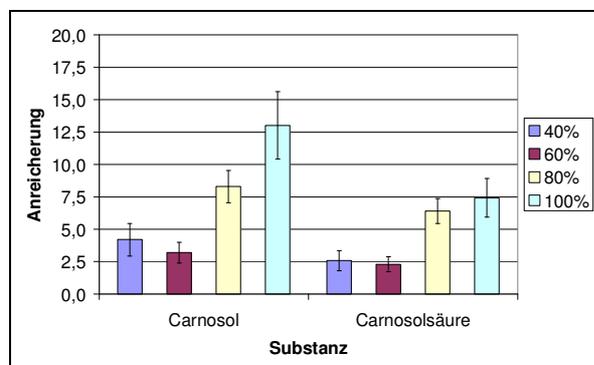


Porosität der Fritte:	P3
Säulen- ID (mm):	40
Säulenlänge (mm):	1600
Maximales Behältervolumen (mL; %):	4500, 100
Füllvolumen 1 (mL; %):	4500, 100
Füllvolumen 2 (mL; %):	3600, 80
Füllvolumen 3 (mL; %):	2700, 60
Füllvolumen 4 (mL; %):	1800, 40

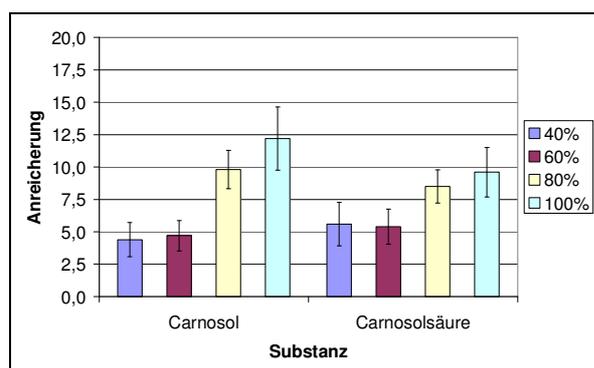
Abbildung 69: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Iso- (A), Iso- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 3,0 ± 0,5; 30 min).

Um zufriedenstellende Anreicherungen von Isohumulonen, Humulonen und Lupulonen zu erzielen, sollte das Vorlagegefäß zu mindestens 80 % befüllt sein. Bei einer prozentualen Befüllung des Vorlagebehälters von weniger als 80 % bildet sich der durch Gaseindüsung generierte Schaum bereits im Vorlagegefäß und nicht erst in der eigentlichen Glassäule aus. Dies hat zur Folge, dass der für die Anreicherung notwendige Rückfluss der Flüssigkeit aus den Zwischenräumen der Gasblasen (Drainage) nicht mehr unter kontrollierten, optimalen Bedingungen verläuft, was sich negativ auf die Anreicherungsfaktoren der einzelnen Substanzen auswirkt.

Ähnliche Tendenzen sind bei der Evaluierung der Zerschäumungsergebnisse der wässrigen Rosmarinlösungen im Hinblick auf die Anreicherungsfaktoren von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der prozentualen Füllmenge des Vorlagebehälters zu beobachten.



Porosität der Fritte:	P4
Säulen- ID (mm):	18
Säulenlänge (mm):	300
Maximales Behältervolumen (mL; %):	100, 100
Füllvolumen 1 (mL; %):	100, 100
Füllvolumen 2 (mL; %):	80, 80
Füllvolumen 3 (mL; %):	60, 60
Füllvolumen 4 (mL; %):	40, 40



Porosität der Fritte:	P3
Säulen- ID (mm):	40
Säulenlänge (mm):	900
Maximales Behältervolumen (mL; %):	2000, 100
Füllvolumen 1 (mL; %):	2000, 100
Füllvolumen 2 (mL; %):	1600, 80
Füllvolumen 3 (mL; %):	1200, 60
Füllvolumen 4 (mL; %):	800, 40

Abbildung 70: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 30 min).

Auch hier ist eine 80 %ige Befüllung des Vorlagebehälters Voraussetzung, um Carnosol und Carnosolsäure effektiv anzureichern. Da die wässrigen Rosmarinlösungen eine im Vergleich zu den Hopfenlösungen bessere Schäumbarkeit aufweisen, können Carnosol und Carnosolsäure selbst bei einer nur 40 %igen Befüllung noch angereichert werden.

4.3.7 Zerschäumungsdauer

Neben dem pH-Wert ist die Zerschäumungsdauer ein wesentlicher Faktor, der die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens beeinflusst (siehe nachfolgende Abbildungen). Bereits nach 10 minütiger Zerschäumung lassen sich Isohumulone, Humulone und Lupulone anreichern ($ER_{\text{Humulone}} \geq 8,5$). Die höchsten Anreicherungsfaktoren ($ER_{\text{Humulone}} \geq 11,0$) werden nach 30 min erreicht. Eine längere Zerschäumungsdauer, insbesondere länger als 60 min, führt hingegen wieder nur zu Anreicherungen von $ER_{\text{Humulone, Lupulone}} \leq 5,0$.

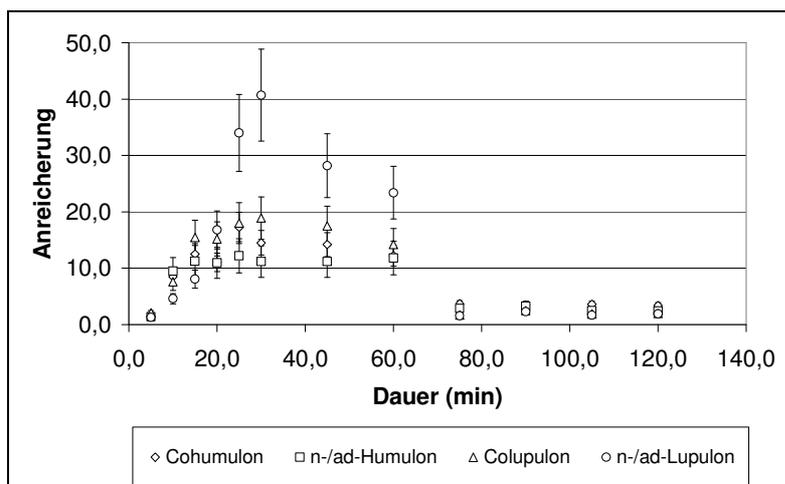


Abbildung 71: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen-ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).

Isohumulone werden ebenfalls bereits nach 10 minütiger Zerschäumungsdauer angereichert ($ER_{\text{Isocohumulon}} = 3,0$) und erreichen ihr Maximum nach 30 min ($ER_{\text{Isocohumulon}} = 22,1$). Längere Zerschäumungen führen hingegen wieder zu geringeren Anreicherungs-faktoren.

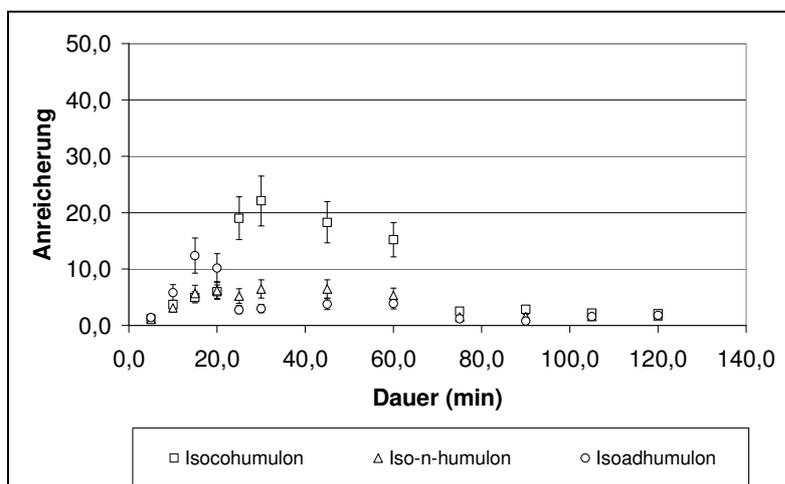


Abbildung 72: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isoco-, Iso-n- und Isoadhumulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen-ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).

Erwartungsgemäß nimmt die überführte Masse an Humulonen und Lupulonen im Spumat bis zu einer Zerschäumungsdauer von 30 min zu ($R_{\text{Humulone}} \geq 29,0$; $R_{\text{Lupulone}} \geq 37,2$) und bleibt im weiteren Verlauf nahezu konstant.

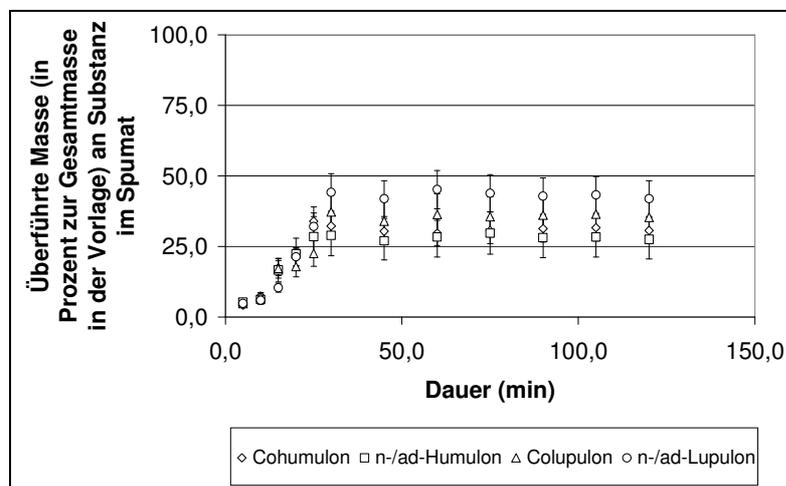


Abbildung 73: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen-ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).

Ein ähnlicher Verlauf ist bei den Isohumulonen zu verzeichnen. Die überführte Masse steigt innerhalb der ersten 30min an ($R_{\text{Isohumulone}} \geq 17,6$) und lässt sich ebenfalls bei längerer Zerschäumungsdauer nicht wesentlich steigern.

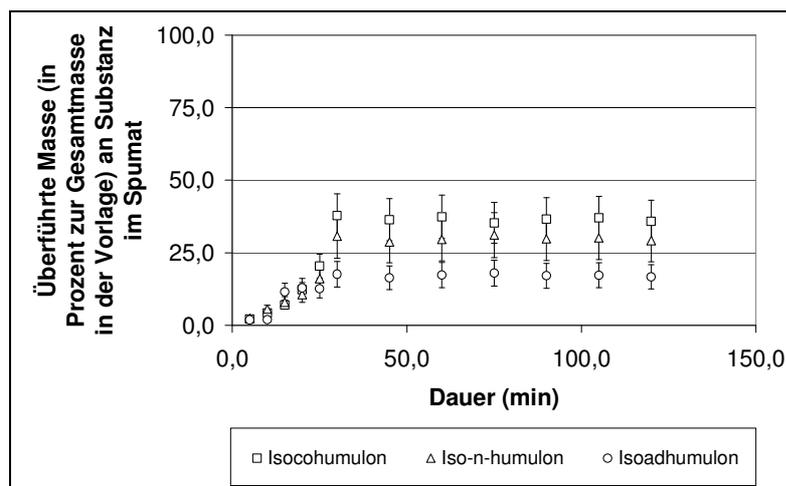


Abbildung 74: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen-ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).

Da jedoch, wie bereits beschrieben, die höchsten Anreicherungsfaktoren bei 30 minütiger Zerschäumungsdauer erzielt werden, und eine Ausbeuteerhöhung im weiteren Verlauf nicht nachzuweisen ist, bleibt festzuhalten, dass eine Zerschäumungsdauer von 30min im Labormaßstab für wässrige Hopfenlösungen als optimal anzusehen ist.

Die Anreicherungsfaktoren von Carnosol und Carnosolsäure bei der Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen erreichen ebenfalls nach 30 minütiger Zerschäumungsdauer ihr Maximum ($ER_{\text{Carnosol}} = 9,8$; $ER_{\text{Carnosolsäure}} = 8,5$). Eine längere Zerschäumungsdauer von bis zu 120 min führt zu keiner weiteren Erhöhung der Anreicherungsfaktoren.

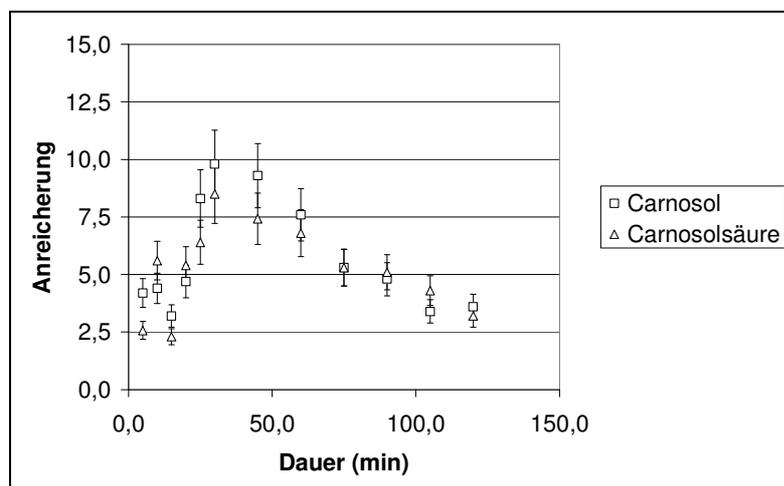


Abbildung 75: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 0,5 / 1,8; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 900; Vorlagevolumen (mL): 100 / 4000).

Da mit zunehmender Zerschäumungsdauer auch mehr Flüssigkeit in das Spumat überführt wird, kommt es zu einer Konzentrationsabnahme an Carnosol resp. Carnosolsäure im Spumat, wodurch sich die jeweiligen Anreicherungsfaktoren verringern.

Die überführten Mengen an Carnosol und Carnosolsäure erreichen nach 30 minütiger Zerschäumungsdauer ihr Maximum von $R_{\text{Carnosol}} = 85,6 \%$ und $R_{\text{Carnosolsäure}} = 31,2 \%$. Eine längere Zerschäumungsdauer führt auch hier nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute.

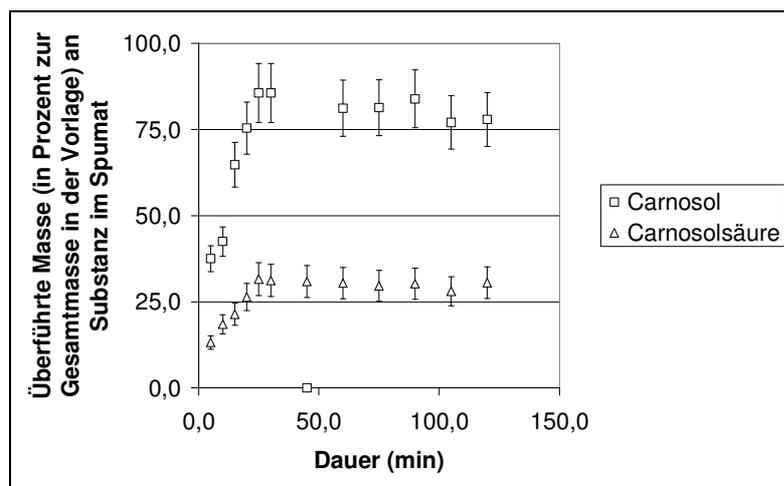


Abbildung 76: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 0,5 / 1,8; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen-ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 900; Vorlagevolumen (mL): 100 / 4000).

Auch für wässrige Rosmarinlösungen ist eine Zerschäumungsdauer von 30 min ausreichend, um im Hinblick auf Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute zufriedenstellende Werte zu erzielen.

4.3.8 Sensorische Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand

Vorlage, Spumat und Rückstand sind hinsichtlich der Intensität der sensorischen Merkmale Farbe und Geruch beurteilt worden. Einen Überblick zeigt Tabelle 36.

Tabelle 36: Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch.

<i>Humulus lupulus</i> L.			
Sensorisches Merkmal	Vorlage	Spumat	Rückstand
Farbe	Schwach grün	Hellgrün bis weiß	Dunkelgrün
Geruch	Leicht hopfig	Schwach hopfig	Hopfig
<i>Rosmarinus officinalis</i> L.			
Sensorisches Merkmal	Vorlage	Spumat	Rückstand
Farbe	Schwach bräunlich	Hellgelb bis weiß	Bräunlich-gelb
Geruch	Leicht würzig	Schwach würzig	Würzig

Die wässrigen Lösungen weisen zu Beginn eine für die jeweilig verwendete Pflanze typische Farbe und Geruch auf. Das am Ende der Zerschäumung gewonnene Spumat weist, im Vergleich zur jeweiligen Vorlage, eine geringere Intensität in der Ausprägung der sensorischen Merkmale „Farbe“ und „Geruch“ auf. Der Rückstand hingegen ist weiterhin grün (Hopfen) bzw. bräunlich-gelb (Rosmarin) und hat einen für die jeweilige Pflanze typischen Geruch.

Bei Verzicht auf vorheriges Abfiltrieren der feinen, unlöslichen Bestandteile ist sowohl die Vorlage als auch der Rückstand trüb. Im Spumat hingegen lassen sich keine Trubpartikel mehr feststellen.

4.4 Einfluss der Parameter auf die Effizienz (halbtechnischer Maßstab)

Die im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren dienten zur Ermittlung der optimalen Parameter für die Zerschäumungen im halbtechnischen Maßstab. Berücksichtigt wurden ebenfalls die bereits in vorherigen Arbeiten im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse, wie der Einfluss des Volumenverhältnisses zwischen Vorlage- und Säulenvolumen sowie der Einfluss des Verhältnisses zwischen Säulenlänge und Säuleninnendurchmesser auf Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute.

Da erste Tendenzen festgestellt werden konnten, erfolgt die Vorgehensweise, wie bereits im Methodenteil erwähnt, durch Variation eines Parameters, während die weiteren Parameter konstant gehalten werden. Auf die Variation von Parametern, die bereits im Labormaßstab unzufriedenende Ergebnisse lieferten, wie z.B. die Porositäten der Fritten P0, P1 und P2, wird im halbtechnischen Maßstab verzichtet.

4.4.1 Gasflussrate

Die Gasflussrate, die zwischen 50,0 und 400,0 L/h variiert wurde und somit um das mindestens 18fache höher war als im Labormaßstab, hat auch im halbtechnischen Maßstab einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens. Die erhöhte Gasflussrate war zur Generierung eines ausreichenden Schaumes notwendig, um die im halbtechnischen Maßstab verwendeten Säulenvolumina optimal auszunutzen.

Das durch den Zerfall des Schaumes entstehende Spumatvolumen und die Abhängigkeit von der Gasflussrate sind in Abbildung 77 und Abbildung 78 dargestellt.

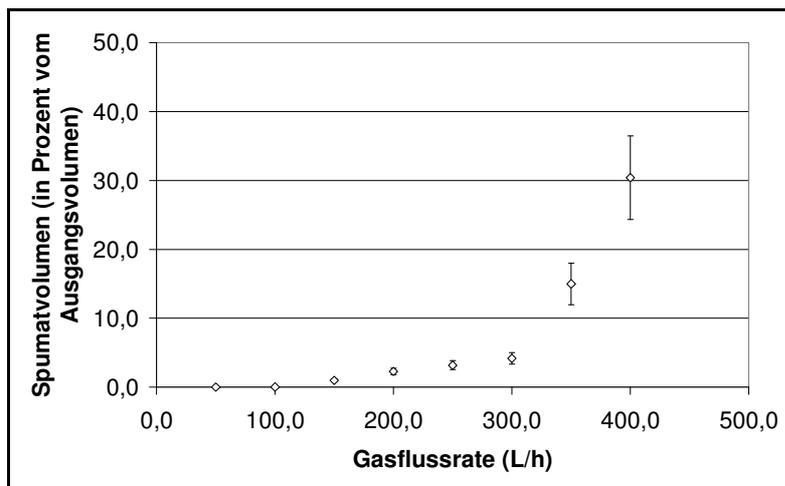


Abbildung 77: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH $6,0 \pm 0,5$; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).

Wie bereits im Labormaßstab zu beobachten war, führt auch im halbtechnischen Maßstab eine Erhöhung der Gasflussrate zu einer Erhöhung des Spumatvolumens. Bei der Zerschäumung der wässrigen Hopfenlösungen beträgt dieses bei einer maximal eingestellten Gasflussrate von 400,0 L/h immerhin im Mittel 30,4 % vom Ausgangsvolumen. Niedrigere Gasflussraten allerdings führen zu deutlich geringeren Spumatvolumina (0,02 % bei 50,0 L/h).

Bei den Zerschäumungen der wässrigen Rosmarinlösungen ist ein ähnlicher Verlauf zu beobachten, jedoch liegen hier die maximalen Spumatvolumina bei einer Gasflussrate von 400,0 L/h deutlich unter 15,0 %, in bezug auf die eingesetzten Vorlagevolumina. Bei Gasflussraten von weniger als 300,0 L/h werden trockenere Schäume erreicht. Hier liegen die Spumatvolumina bereits unter 5,0 %.

Generell gilt, dass eine Erhöhung der Gasflussrate bei guter Schäumbarkeit der Vorlage einen nassen Schaum zur Folge hat. Hinsichtlich der anzureichernden Substanzen kann dies jedoch zu geringeren Werten im Vergleich zu trockenerem Schaum führen. Auf die Anreicherung von Isohumulonen, Humulonen, Lupulonen sowie Carnosol und Carnosolsäure kann sich dies jedoch positiv auswirken, da aufgrund kleiner Volumina vergleichsweise hohe Konzentrationen erzielt werden können.

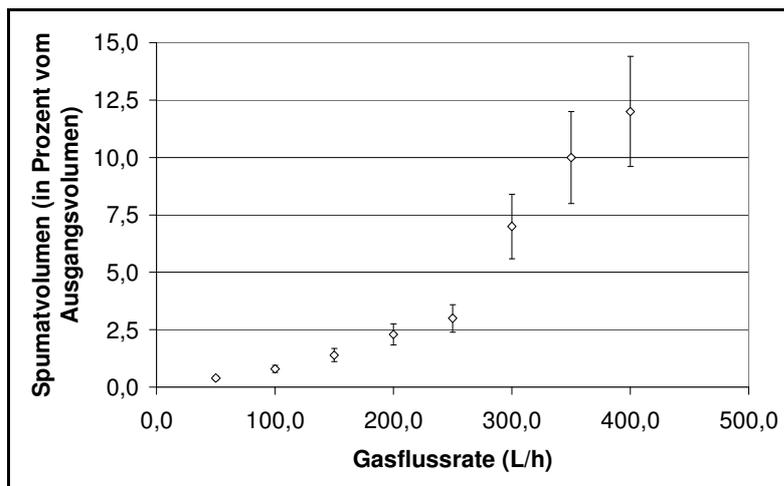


Abbildung 78: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).

Eine Aussage über die Wiederfindung resp. Ausbeute lässt sich nur bei Berücksichtigung der Gasflussrate schwer treffen. Daher wird auf die Kenngrößen, welche die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens bestimmen, im folgenden näher eingegangen.

4.4.2 Säuleninnendurchmesser und Säulenlänge

Den Einfluss der Säulengeometrie (Säuleninnendurchmesser und –länge) auf die entstehenden Schaumvolumina bei Verwendung unterschiedlicher Gasflussraten zeigen nachfolgende Abbildungen.

Bei Verwendung von kleiner dimensionierten Säulen (ID: 55 mm, Länge: 800 mm) werden vergleichsweise größere Spumatvolumina erzielt. Der mittels Gaseinleitung erzeugte Schaum kann bei einem kleinen Säuleninnendurchmesser (ID: 55 mm), bei gleicher Schäumbarkeit der Vorlage, das zur Verfügung stehende Säulenvolumen schneller bzw. besser ausfüllen als in einer Säule mit einem großen Säuleninnendurchmesser (ID: 450 mm). Folglich wird auch mehr Spumat erzeugt, was nicht zwangsläufig einen negativen Einfluss auf die Effizienz haben muß.

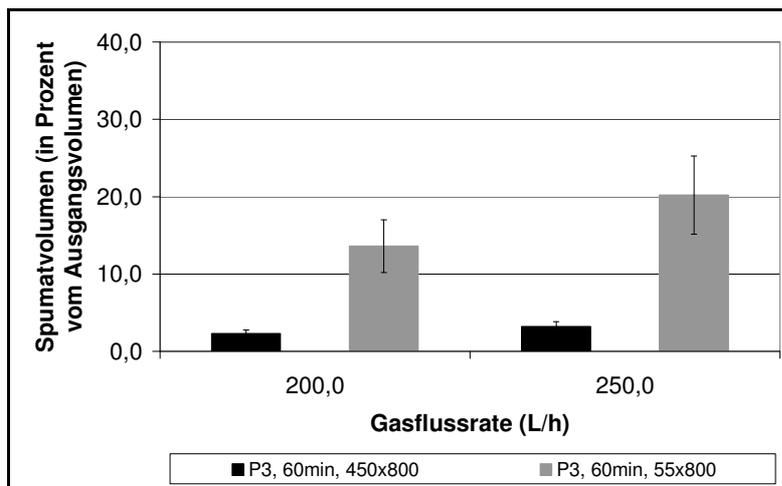


Abbildung 79: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH $6,0 \pm 0,5$).

Bei der Zerschäumung der wässrigen Lösungen fallen, bei Verwendung der kleinen Säule (Verhältnis zwischen Säulenlänge und Säuleninnendurchmesser: 14,5), größere Spumatvolumina an als bei Verwendung der großen Säule (Verhältnis: 1,8). Grund hierfür ist, dass sich der Schaum zuerst horizontal ausbildet (über den gesamten Durchmesser) und anschließend senkrecht in der Säule aufsteigt. Die Schäumbarkeit der Vorlage, die aufgrund der Abnahme an oberflächenaktiven Substanzen im Verlauf der Zerschäumung kontinuierlich nachlässt, kann somit bereits vor Erreichen des Säulenendes erschöpft sein, da die bildende Schaumsäule nicht ausreicht, um das Volumen bei Verwendung einer großvolumigen Säule (ID: 450 mm, Länge: 800 mm) zu füllen. Dennoch können bei Verwendung einer großvolumigen Säule im Mittel etwa 2,3 % (3,2 %) des Vorlagevolumens als Spumat bei einer Gasflussrate von 200,0 L/h (250 L/h) bei der Zerschäumung der wässrigen Hopfenlösungen erreicht werden (siehe Abbildung 79).

Bei der Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen ist ein ähnlicher Trend zu verzeichnen (siehe Abbildung 80).

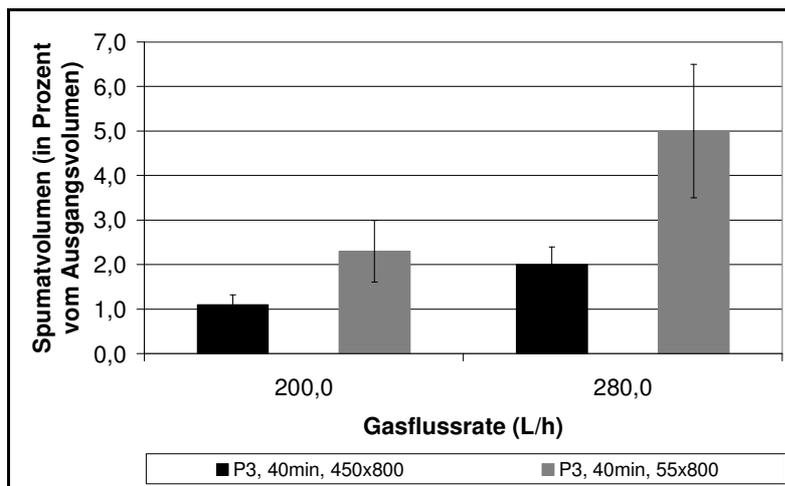
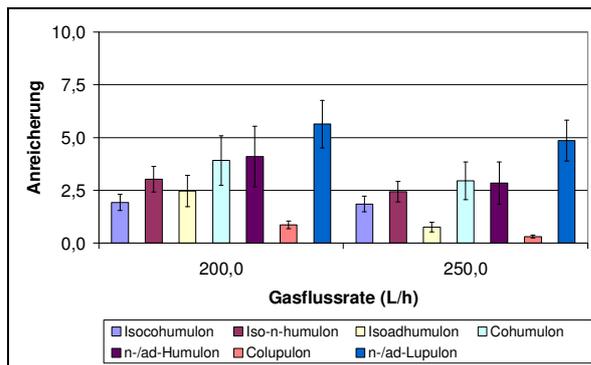


Abbildung 80: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$).

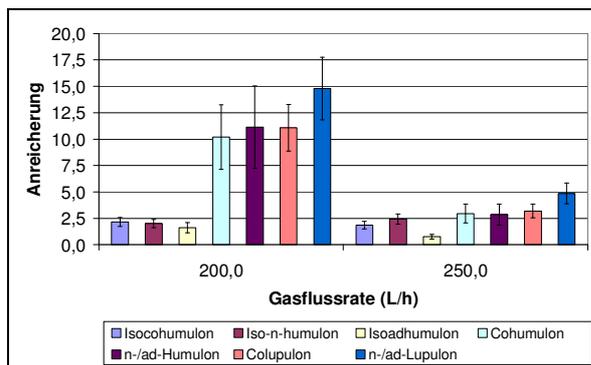
Ähnlich wie im Labormaßstab ist erkennbar, dass je höher die Gasflussrate ist, desto mehr Spumatvolumen entsteht nach einer definierten Zerschäumungszeit.

Die Anreicherung nimmt jedoch auch bei den im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren mit zunehmender Gasflussrate ab, da sich die Konzentrationen an wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen im Spumat mit zunehmendem Spumatvolumen verringern (siehe Abbildung 81 und Abbildung 82).

Sowohl bei den Zerschäumungen der wässrigen Hopfen- als auch Rosmarinlösungen werden geringe Anreicherungsfaktoren bei Verwendung einer großvolumigen Säule (ID: 450 mm, Länge: 800 mm) und einer hohen Gasflussrate (250 L/h) erreicht. Bei Verwendung einer kleinen Säule (ID: 55 mm, Länge: 800 mm) und einer geringen Gasflussrate (200,0 L/h) werden zufriedenstellende Anreicherungen von Isohumulonen, Humulonen, Lupulonen (Hopfen) sowie von Carnosol und Carnosolsäure (Rosmarin) erzielt.



Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 450 mm
 Säulenlänge: 800 mm

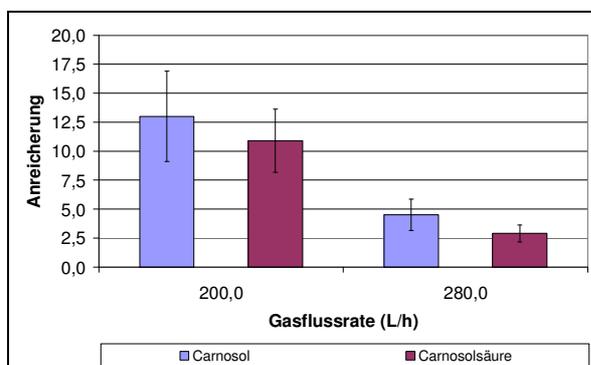


Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 55 mm
 Säulenlänge: 800 mm

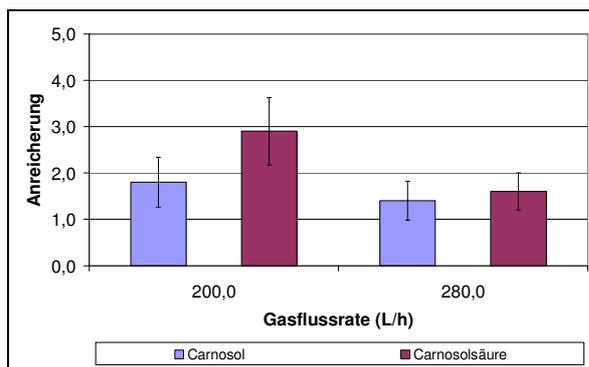
Abbildung 81: Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min.

Wird also die kleinere der beiden Säulen (ID: 55 mm, Länge: 800 mm) verwendet und eine geringe Gasflussrate (200,0 L/h) eingestellt, lassen sich die Humulone im Mittel bestenfalls um mindestens das 10fache, Lupulone um das 12,5fache anreichern. Lediglich die Isohumulone werden nur um das 2fache angereichert (siehe Abbildung 81).

Carnosol und Carnosolsäure lassen sich, bei gleicher Säulengeometrie und Gasflussrate, im Mittel bis um das 13fache resp. 10,9fache anreichern (siehe Abbildung 82).



Porosität der Fritte: P3
 Säuleninnendurchmesser: 55 mm
 Säulenlänge: 800 mm



Porosität der Fritte: P3
 Säulennendurchmesser: 450 mm
 Säulenlänge: 800 mm

Abbildung 82: Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min.

4.4.3 pH-Wert

Die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens ist, wie bereits im Labormaßstab dargestellt, vom pH-Wert abhängig. So werden im halbtechnischen Maßstab bei $\text{pH } 6,0 \pm 0,5$ die Hopfenbitterstoffe am höchsten aufkonzentriert (siehe Abbildung 83).

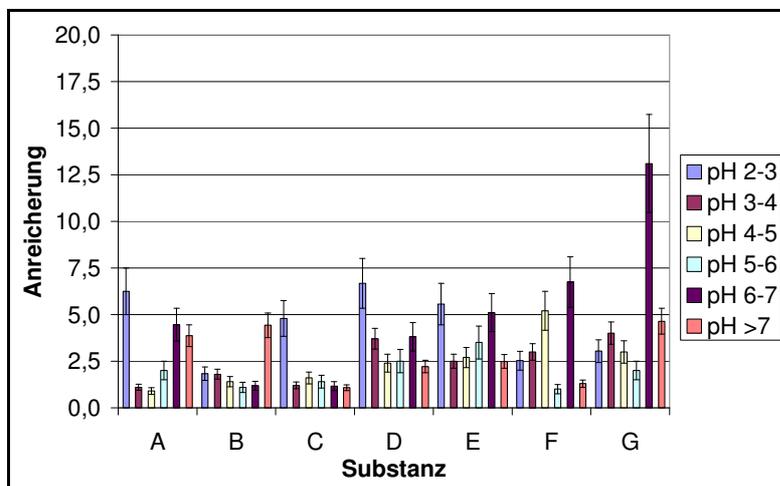


Abbildung 83: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (55 mm Säulen-ID, 800 mm Säulenlänge).

Hinsichtlich der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure werden zufriedenstellende Ergebnisse im leicht sauren Milieu, bei $\text{pH } 4,0 \pm 0,5$, erzielt (siehe Abbildung 84).

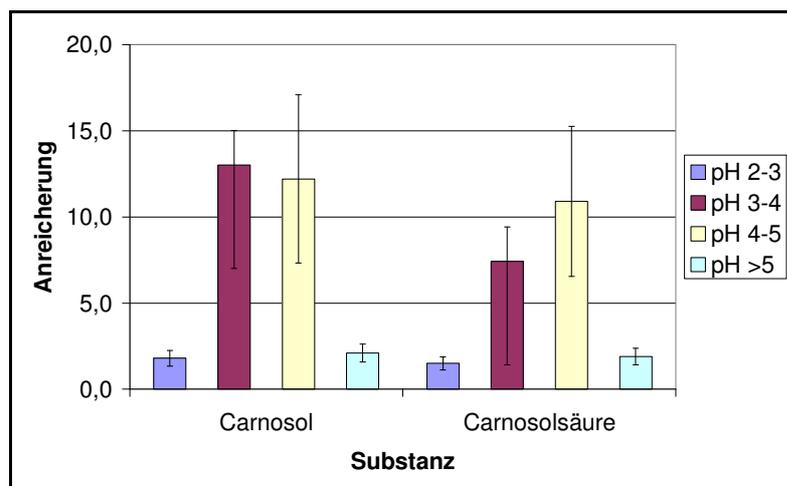


Abbildung 84: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

4.4.4 Porosität der Fritte

Im halbtechnischen Maßstab ist lediglich der Einfluss der Fritten mit den Porositäten P3 und P4 getestet worden, da die Porenweiten P0 – P2 nach Auswertung der im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten.

Zur Generierung einer Schaumsäule, die das im halbtechnischen Maßstab zur Verfügung stehende Säulenvolumen ausfüllt, bedarf es einer grobporigeren Fritte (P3 statt P4). Während im Labormaßstab zufriedenstellende Ergebnisse bei Verwendung der Fritte P4 (Porenweite: 10-16 μm) erzielt wurden, liefert die P3-Fritte (16-40 μm) im halbtechnischen Maßstab vergleichsweise höhere Anreicherungsfaktoren.

Bei Verwendung der P3-Fritte werden etwas größere Gasblasen gebildet. Sie bilden eine ausreichende Schaumsäule aus, die in der Säule aufsteigt und als Spumat separiert wird. Wird hingegen eine P4-Fritte verwendet, entsteht zwar ein etwas cremigerer Schaum, jedoch erreicht dieser aufgrund des kleineren Gesamtvolumens nicht bei jeder Zerschäumung das obere Ende der Säule. Daher musste in einigen der mit der P4-Fritte durchgeführten Zerschäumungen der Gasvolumenstrom nachgerelt werden. Folglich kam es zu einem höheren Spumatvolumen und einer dementsprechend vergleichsweise geringeren Anreicherung.

So werden die Isohumulone im Mittel etwa 4fach, Humulone etwa 6fach und Lupulone etwa 3,5fach bei Verwendung der P3-Fritte angereichert. Die Anreicherungsfaktoren bei Verwendung der P4-Fritte sind deutlich niedriger. Sie erreichen nur bei Betrachtung einzelner Zerschäumungsergebnisse und nicht, wie in Abbildung 85 dargestellt, bei Betrachtung der Mittelwerte, ähnlich hohe Werte.

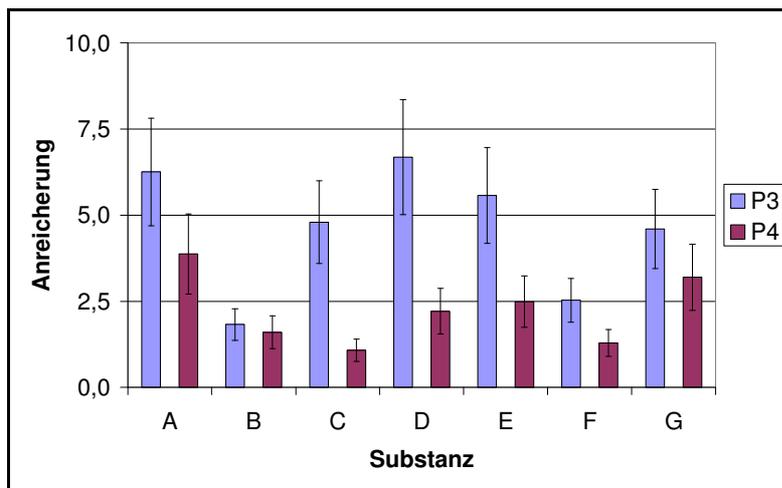


Abbildung 85: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad-Lupulon (G) (pH $6,0 \pm 0,5$; 60 min; 55 mm Säulen-ID, 800 mm Säulenlänge).

Die Anreicherungsfaktoren von Carnosol und Carnosolsäure sind bei Verwendung der P3-Fritte im Mittel deutlich höher als bei der Schaumgenerierung mittels einer feinporigeren Fritte (P4). Carnosol wird bis zu 13fach, Carnosolsäure bis zu 7,4fach angereichert (siehe Abbildung 86). Wird hingegen mit einer P4-Fritte zerschäumt, wird erstgenannte Substanz lediglich 5,2fach und letztgenannte 2,8fach angereichert und sind somit um etwa das 2,5fache geringer als bei der Verwendung einer P3-Fritte.

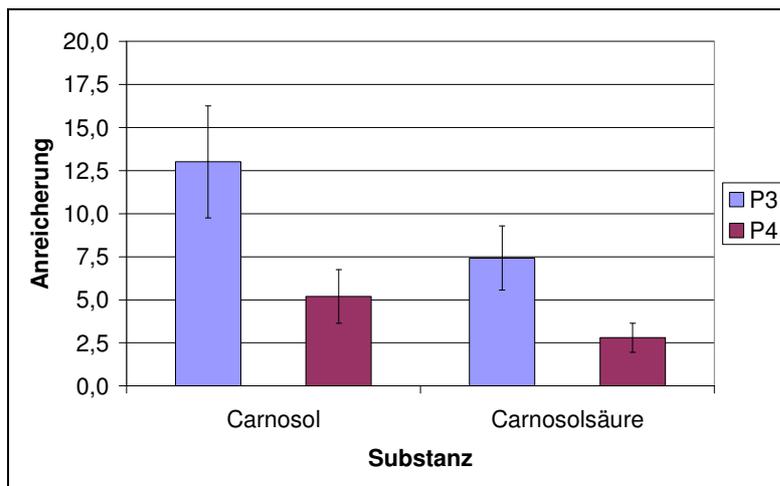


Abbildung 86: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 60 min; 55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

4.4.5 Schaumfördernde Substanz

Zur Erhöhung der Schäumbarkeit und damit auch eine eventuelle positive Beeinflussung der Effizienz, werden im folgenden die Ergebnisse der Zerschäumungsverfahren dargestellt, die mittels Zusätze von Kongreßwürze als schaumfördernde Substanz im halbtechnischen Maßstab durchgeführt wurden.

Im halbtechnischen Maßstab können die bereits im Labormaßstab beobachteten Tendenzen bestätigt werden. So wirkt sich bereits ein niedriger Zusatz an Kongreßwürze als schaumfördernde Substanz positiv auf die Anreicherung und Ausbeute der Hopfenbitterstoffe im Spumat aus. Bei einem Zusatz von 10 % Kongreßwürze zum Gesamtvorlagevolumen werden die vergleichsweise höchsten Anreicherungsfaktoren mit $ER_{\text{Isohumulone}} = 4,3$, $ER_{\text{Humulone}} = 6,2$ und $ER_{\text{Lupulone}} = 3,5$ erzielt, selbst bei Verwendung der Säule mit einem Verhältnis zwischen Säulenlänge und Säulen-ID von 0,4 (bei einem Vorlagevolumen von 100,0 L nimmt die Säulenlänge, und damit auch das Verhältnis, gemäß der dargestellten Werte in Tabelle 2 auf Seite 28, ab).

Diese Werte sind vergleichbar mit den Anreicherungsfaktoren, welche mit „unbehandelten“ wässrigen Lösungen, allerdings bei Verwendung der Säule mit einem Verhältnis von 14,5, erreicht wurden.

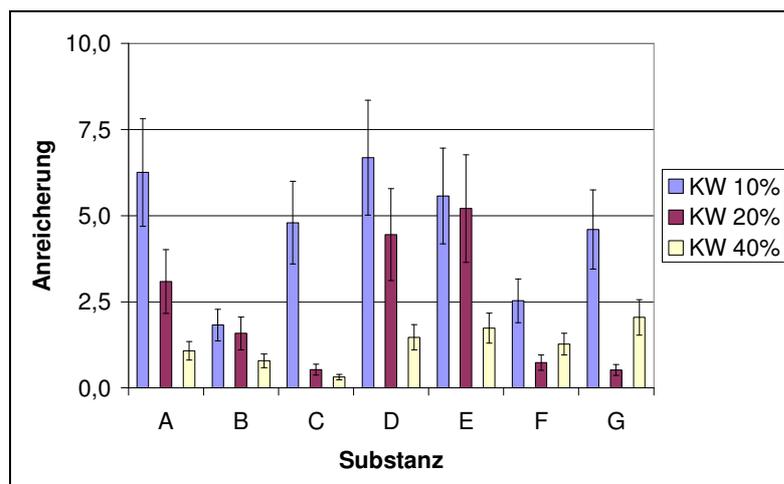


Abbildung 87: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH $6,0 \pm 0,5$; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

Die Wiederfindungs- resp. Ausbeutemengen der einzelnen Substanzen im Spumat können durch Zusatz von 10 % Kongreßwürze zum Gesamtvorlagevolumen bei einzelnen Zerschäumungen leicht gesteigert werden. Die Mittelwerte wiederum sind mit den Ausbeuten, die mit der kleinvolumigen Säule erreicht wurden, vergleichbar (siehe Abbildung 88).

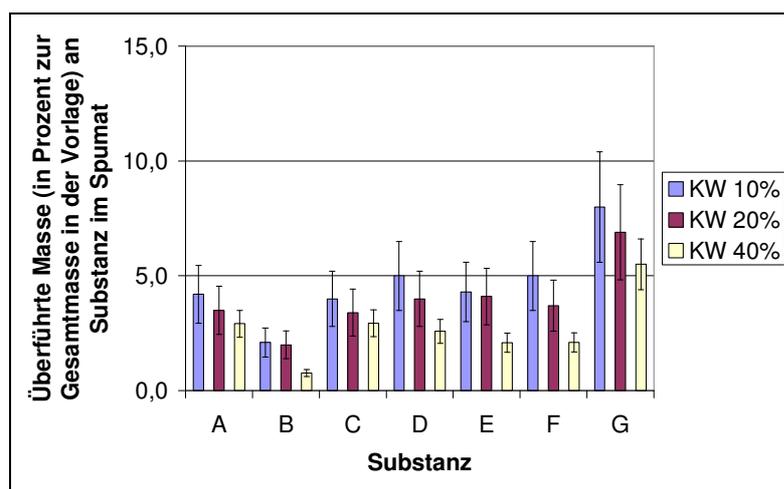
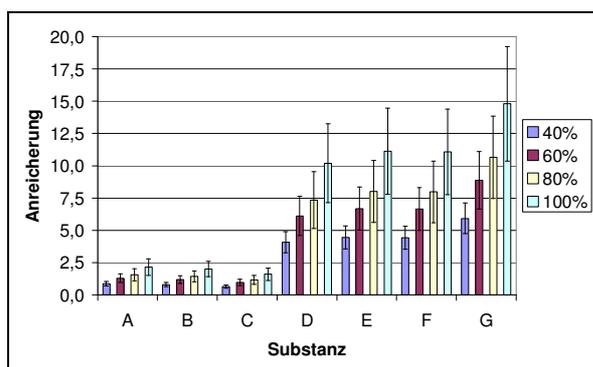


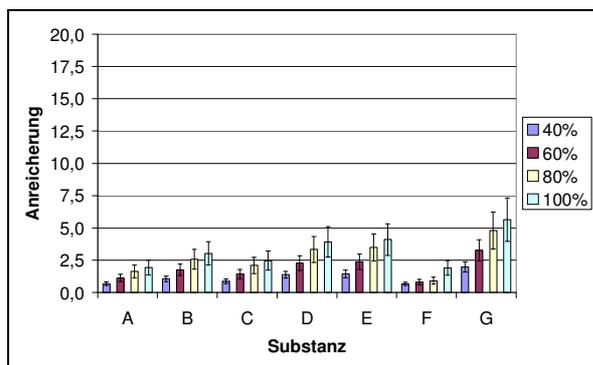
Abbildung 88: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH $6,0 \pm 0,5$; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

4.4.6 Vorlagevolumen

Da bereits aus den im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren bekannt ist, dass das Füllvolumen im Vorlagebehälter bzw. in der eigentlichen Zerschäumungssäule die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens beeinflusst, wurde die Dimensionierung der Säulen entsprechend den jeweilig zu zerschäumenden Vorlagevolumina angepasst.



Porosität der Fritte:	P3
Säulen- ID (mm):	55
Säulenlänge (mm):	800
Maximales Behältervolumen (L; %):	50, 100
Füllvolumen 1 (L; %):	50, 100
Füllvolumen 2 (L; %):	40, 80
Füllvolumen 3 (L; %):	30, 60
Füllvolumen 4 (L; %):	20, 40

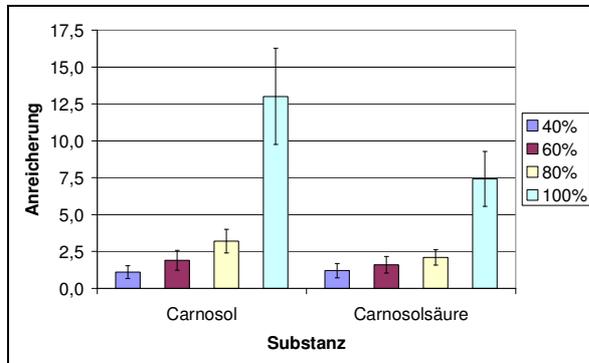


Porosität der Fritte:	P3
Säulen- ID (mm):	450
Säulenlänge (mm):	800
Maximales Behältervolumen (L; %):	100, 100
Füllvolumen 1 (L; %):	100, 100
Füllvolumen 2 (L; %):	80, 80
Füllvolumen 3 (L; %):	60, 60
Füllvolumen 4 (L; %):	40, 40

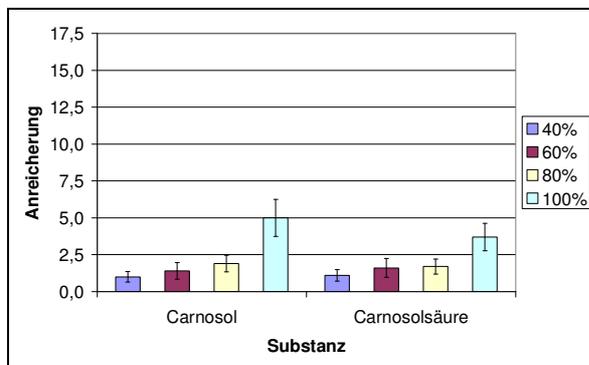
Abbildung 89: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH $6,0 \pm 0,5$; 60 min).

Auch im halbtechnischen Maßstab wird deutlich, dass erst ab einem Füllvolumen des Behälters von mehr als 80 % zufriedenstellende Anreicherungen erzielt werden. Die bereits bekannten Verhältnisse zwischen Vorlage- und Säulenvolumen von 0,4 – 2,5 wurden auch hier berücksichtigt. Bei Verwendung der großvolumigen Säule beträgt dieses Verhältnis bei einem Vorlagevolumen von 100,0 L etwa 2,5. Die Anreicherungs faktoren sind jedoch geringer im Vergleich zu den Werten, die mit der kleinvolumigen Säule erreicht werden. Sie sind bei Ver-

wendung letztgenannter Säule und bei Betrachtung der Anreicherungs-faktoren der Humulone und Lupulone im Mittel um das 3fache höher als bei der großvolumigen Säule (siehe Abbildung 89).



Porosität der Fritte:	P3
Säulen- ID (mm):	55
Säulenlänge (mm):	800
Maximales Behältervolumen (L; %):	50, 100
Füllvolumen 1 (L; %):	50, 100
Füllvolumen 2 (L; %):	40, 80
Füllvolumen 3 (L; %):	30, 60
Füllvolumen 4 (L; %):	20, 40



Porosität der Fritte:	P3
Säulen- ID (mm):	450
Säulenlänge (mm):	800
Maximales Behältervolumen (L; %):	100, 100
Füllvolumen 1 (L; %):	100, 100
Füllvolumen 2 (L; %):	80, 80
Füllvolumen 3 (L; %):	60, 60
Füllvolumen 4 (L; %):	40, 40

Abbildung 90: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 40 min).

Auch bei Betrachtung der Anreicherungs-faktoren von Carnosol und Carnosolsäure sind die Werte, die mit der kleinvolumigen Säule erzielt wurden (eine mindestens 80 %ige Befüllung des Vorlagebehälters vorausgesetzt), um etwa das 2,5fache größer als die mit der großvolumigen Säule erzielten Anreicherungen.

4.4.7 Zerschäumungsdauer

Auch im halbtechnischen Maßstab ist die Ermittlung der optimalen Zerschäumungsdauer hinsichtlich der Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute nicht unbedeutend. Inwiefern sich Parallelen zu den im Labormaßstab erzielten Erkenntnissen ziehen lassen, zeigen nachfolgende Abbildungen.

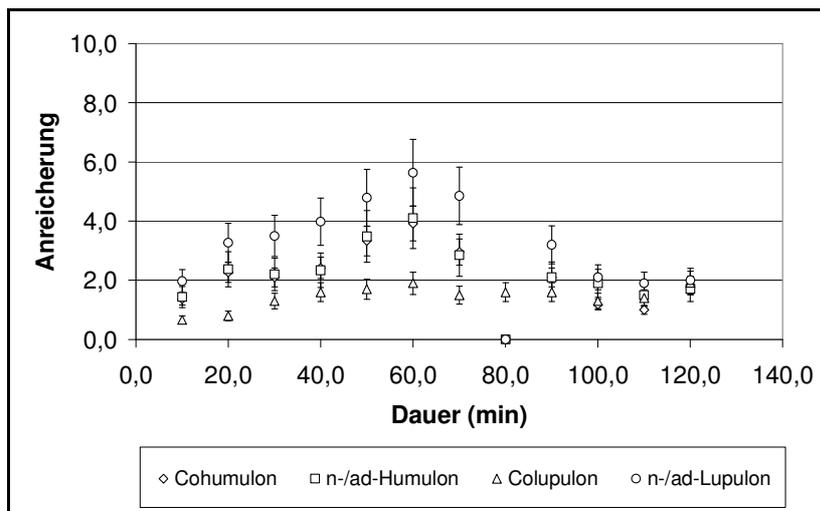


Abbildung 91: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Isohumulone, Humulone und Lupulone werden nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min am höchsten angereichert (siehe Abbildung 91 und Abbildung 92). Im Vergleich dazu werden die besten Werte im Labormaßstab bereits nach 30 min erzielt. Allerdings sind die Anreicherungsfaktoren im halbtechnischen Maßstab geringer (Bsp.: $ER_{\text{Humulone}} \geq 4,0$) als im Labormaßstab (Bsp.: $ER_{\text{Humulone}} \geq 11,0$).

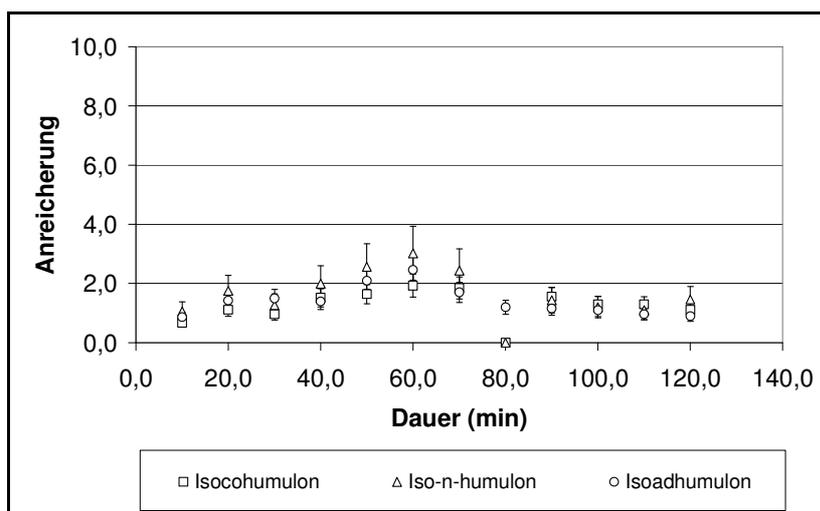


Abbildung 92: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isocohumulon, Iso-n-humulon und Isoadhumulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Die überführten Massen sind ebenfalls geringer als im Labormaßstab. So lassen sich beispielsweise lediglich 10 % der Humulone nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min im halbtechnischen Maßstab wiederfinden. Im Labormaßstab wurde hingegen die 3fache Menge bereits nach 30 min erreicht (siehe Abbildung 93).

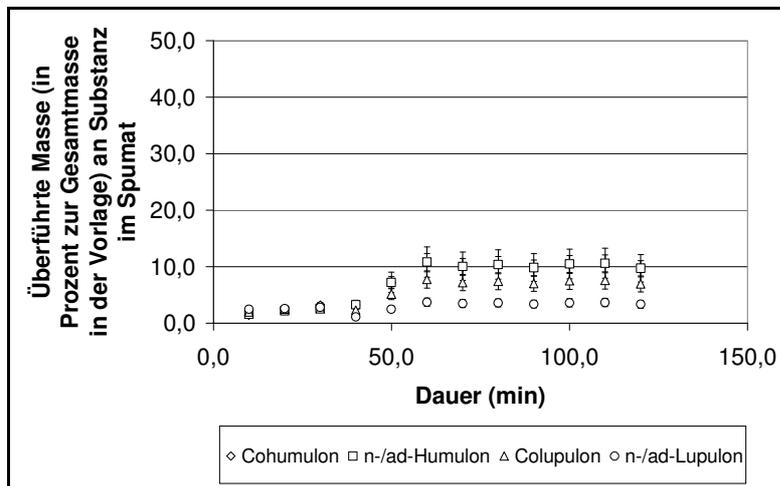


Abbildung 93: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Ebenfalls um etwa das 3fache niedrigere Ausbeuten werden bei den Isohumulonen erzielt (HTM: $R_{\text{Isohumulone}} \leq 6,0 \%$; LM: $R_{\text{Isohumulone}} \geq 17,0 \%$).

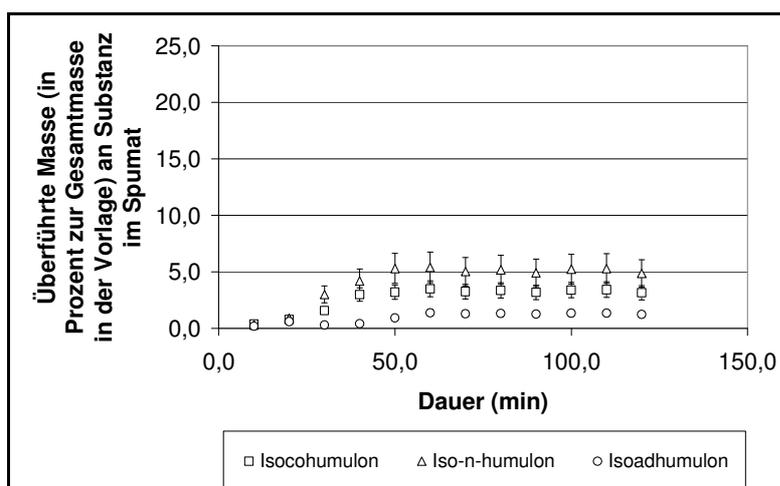


Abbildung 94: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isohumulonen (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Die Anreicherungsfaktoren bei der Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen im halbtechnischen Maßstab ($ER_{\text{Carnosol}} = 11,0$; $ER_{\text{Carnosolsäure}} = 6,3$) sind ähnlich hoch wie die im Labormaßstab ($ER_{\text{Carnosol}} = 9,8$; $ER_{\text{Carnosolsäure}} = 8,5$). Auch hier können, selbst bei einem Verhältnis zwischen Vorlage- und Säulenvolumen von weniger als 0,4 (Untergrenze des aus vorherigen Arbeiten ermittelten Verhältnisse für optimale Anreicherung), bereits nach 40 min zufriedenstellende Anreicherungsfaktoren erreicht werden (siehe Abbildung 95). Bei längerer Zerschäumung werden hingegen, wie auch im Labormaßstab, geringere Anreicherungen erreicht.

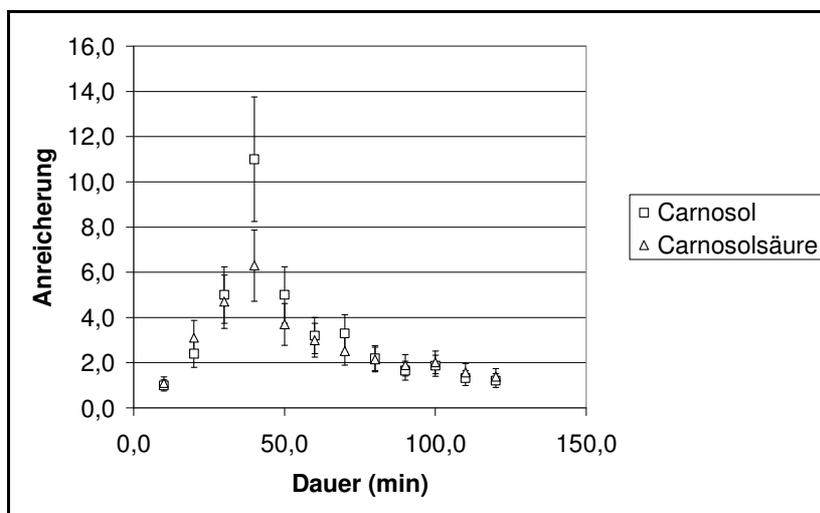


Abbildung 95: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 280,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Hinsichtlich der überführten Mengen an Carnosol und Carnosolsäure werden im halbtechnischen Maßstab nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min im Mittel die höchsten Werte erreicht.

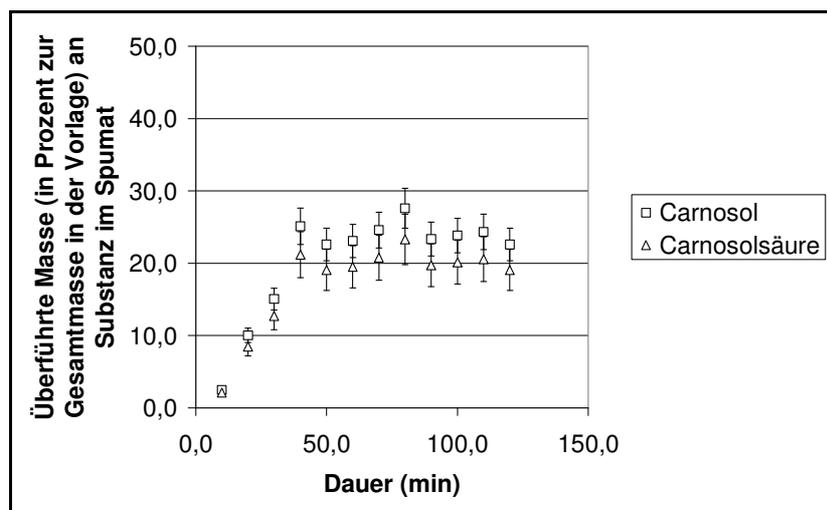


Abbildung 96: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 280,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Für Carnosol sind die Ausbeuten um etwa das 3,4fache geringer als im Labormaßstab (HTM: $R_{\text{Carnosol}} = 25,1 \%$; LM: $R_{\text{Carnosol}} = 85,6 \%$). Für Carnosolsäure hingegen sind die erzielten Werte lediglich um das 1,5fache geringer als im Labormaßstab (HTM: $R_{\text{Carnosolsäure}} = 21,2 \%$; LM: $R_{\text{Carnosolsäure}} = 31,2 \%$) (siehe Abbildung 96).

4.4.8 Sensorische Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand

Vorlage, Spumat und Rückstand sind, wie auch im Labormaßstab, hinsichtlich der Intensität der sensorischen Merkmale Farbe und Geruch beurteilt worden (siehe Tabelle 37).

Tabelle 37: Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch.

<i>Humulus lupulus L.</i>			
Sensorisches Merkmal	Vorlage	Spumat	Rückstand
Farbe	Grün	Hellgrün bis weiß	Grün
Geruch	Hopfig	Schwach hopfig	Hopfig

<i>Rosmarinus officinalis L.</i>			
Sensorisches Merkmal	Vorlage	Spumat	Rückstand
Farbe	Wässrig – grün	Grün	Wässrig – grün
Geruch	Würzig	Schwach würzig	Würzig

Die wässrigen Hopfenlösungen weisen zu Beginn der Zerschäumung eine grünliche Farbe auf. Das am Ende gewonnene Spumat hingegen ist in der Ausprägung der Farbintensität schwächer (nur noch hellgrün bis weiß). Der Rückstand hingegen ist wiederum grünlich gefärbt. Der Geruch der Vorlage und des Rückstandes kann als hopfig beurteilt werden. Der des Spumates hingegen ist in der Ausprägung des hopfigen Geruchs vergleichsweise schwächer.

Die wässrigen Rosmarinlösungen sind, nicht wie im Labormaßstab, zu Beginn der Zerschäumung bräunlich sondern wässrig-grün gefärbt und weisen einen würzigen Geruch auf. Das Spumat hingegen ist grün, jedoch nur noch schwach-würzig riechend. Der Rückstand wiederum weist ähnliche sensorische Eigenschaften auf wie die Vorlage (wässrig-grün und würzig).

Bei Verzicht auf vorheriges Abfiltrieren der feinen, unlöslichen Bestandteile ist, ähnlich wie im Labormaßstab, sowohl die Vorlage als auch der Rückstand trüb. Im Spumat hingegen lassen sich keine Trubpartikel mehr feststellen.

5 Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt in mehreren Abschnitten. Zuerst werden die im Labormaßstab hergestellten wässrigen Vorlagen unter Verwendung von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L. hinsichtlich ihrer in Lösung gehenden Mengen an wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen und der daran beteiligten Parameter beurteilt und diese mit den für die Durchführung von Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab hergestellten Extraktionsansätzen verglichen. Auf Besonderheiten, wie beispielsweise die teilweise Isomerisierung der Humulone unter bisher nicht bekannten Isomerisierungsbedingungen, wird zusätzlich eingegangen.

Anschließend werden die Ergebnisse aus den durchgeführten Zerschäumungsverfahren im Labor- und halbtechnischen Maßstab verglichen und, mit Berücksichtigung der beeinflussenden Parameter, hinsichtlich der Effizienz (Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute) beurteilt.

5.1 Beurteilung der hergestellten wässrigen Vorlagen

Die im Hopfen enthaltenen Bitterstoffe lassen sich durch Zugabe von schwach angesäuertem Wasser (pH $5,5 \pm 0,5$ im Labormaßstab; pH $6,5 \pm 0,5$ im halbtechnischen Maßstab) lösen. Um den in dieser Arbeit maximalen Löslichkeitswert von ca. 45 % (LM) bzw. ca. 72 % (HTM) nach einer Extraktionsdauer von etwa 5 Tagen unter Normaldruck und bei niedrigen Temperaturen zu erreichen, ist ein geringes Mengenverhältnis zwischen eingesetzter Rohware und zugegebenem Lösungsmittel zu beachten. Damit ist gewährleistet, dass die eingebrachten Pflanzenteile mit dem Wasser durch mechanische Umwälzung in Kontakt kommen, und so die Humulone und Lupulone in Lösung gebracht werden können.

Isocohumulon und Cohumulon sind aufgrund ihrer, im Vergleich zu den entsprechenden n- und ad-Homologen, geringfügig polarer, da sie ein Kohlenstoffatom weniger in der Seitenkette besitzen. Aufgrund dessen sind sie in Flüssigkeiten mit einem hohen Wasseranteil, wie bei-

spielsweise Würze, Bier oder aber, wie in diesem Fall, Wasser, vergleichsweise besser löslich. Die bessere Löslichkeit der Co-Homologen kann auch bei den für diese Arbeit hergestellten wässrigen Hopfenlösungen bestätigt werden (siehe u.a. Abbildung 36, S. 88).

Dass bei den oben angegebenen Bedingungen die Humulone teilweise isomerisieren, fand bisher in der Literatur keine Erwähnung. Es ist lediglich bekannt, dass die Isomerisierung vom pH-Wert abhängig ist. Es werden höhere Isomerisierungsraten während des Bierherstellungsprozesses erreicht, je niedriger der Würze-pH ist [NARZISS 1992]. Vergleichbares lässt sich auch bei den in dieser Arbeit hergestellten wässrigen Vorlagen dokumentieren. So werden mehr Humulone zu Isohumulonen umgewandelt, je saurer das Milieu ist, in welchem diese Prozesse stattfinden (siehe Abbildung 97).

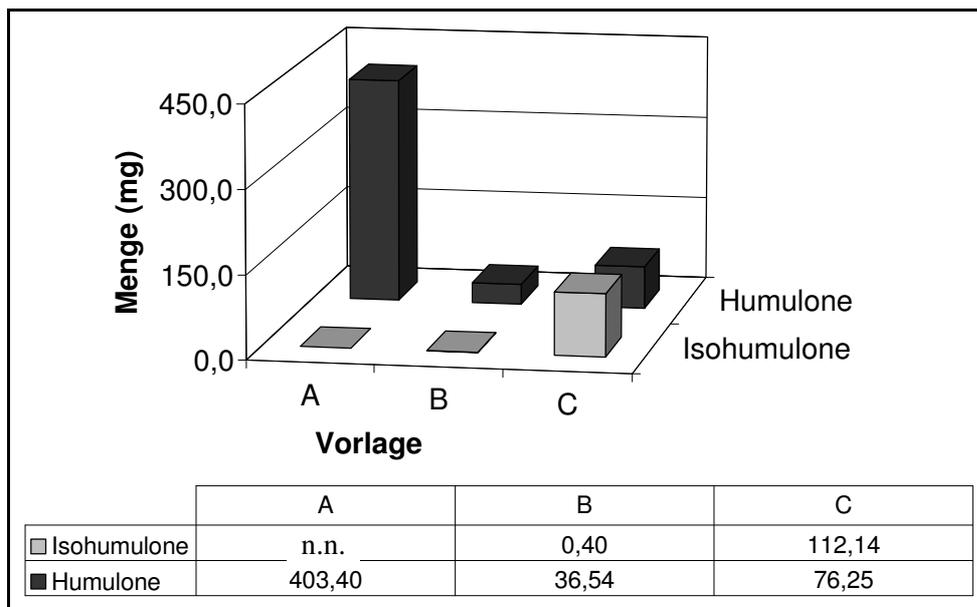


Abbildung 97: Menge an gelösten Humulonen und Isohumulonen nach einer Extraktionsdauer von 240,0 h (in mg/L wässrige Lösung). A: maximaler Wert an lösbaren Humulonen (α -Säuregehalt des Doldenhopfens); B: Menge an Humulonen und Isohumulonen bei pH $6,0 \pm 0,2$; C: Menge an Humulonen und Isohumulonen bei pH $2,0 \pm 0,2$.

Vergleicht man weitere Parameter, wie beispielsweise Temperatur, Druck und Lösungsmittel, die die Isomerisierung der Humulone beispielsweise während der Herstellung von isomerten Hopfenprodukten und / oder während der Bierherstellung beeinflussen, mit den in die-

ser Arbeit vorherrschenden Bedingungen, so lassen sich die Humulone bereits bei niedrigen Temperaturen ($T = 10,0 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$), unter Normaldruck und ohne zusätzliches Lösungsmittel (außer Wasser) teilweise isomerisieren.

Die Herstellung der notwendigen Vorlagevolumina für die im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren orientiert sich an den im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnissen.

Um die wertgebenden Hopfeninhaltsstoffe aus der Rohware zu lösen, ist es auch bei Extraktionsansätzen von bis zu 200 L ratsam, ein möglichst geringes Verhältnis zwischen Einwaagemenge und Lösungsmittelvolumen zu wählen.

Zufriedenstellende Ergebnisse von bis zu 75 % der löslichen Gesamtmenge werden bei Verhältnissen von bis zu 8,5 % erzielt. Die Dauer von 5 Tagen und das schwach saure Milieu ist mit den im Labormaßstab eingestellten Extraktionsbedingungen identisch. Grund hierfür ist, dass größere Volumina an wässrigen Hopfenlösungen bereits für die im Labormaßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren hergestellt wurden, aus welchen dann entsprechend kleinere Mengen als Vorlage entnommen wurden. Erst für die im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungen mit Vorlagevolumina von mehr als 50 L waren die Extraktionsbedingungen anfangs unbekannt. Allerdings lässt sich anhand der Ergebnisse erkennen, dass selbst bei größeren Volumina ähnliche Löslichkeitswerte unter gleichen Extraktionsbedingungen wie im Labormaßstab erreicht werden.

Bei Verwendung von Doldenhopfen wird, im Hinblick auf die Löslichkeit der Hopfenbitterstoffe im Verlauf des Bierherstellungsprozesses, eine Menge von 1,5 – 3,5 g zu einem Liter Ausschlagwürze empfohlen. Das Verhältnis zwischen Rohwarenmenge und Flüssigkeitsvolumen beträgt somit 0,15 – 0,35 %. In dieser Arbeit werden gute Löslichkeiten bei einem Verhältnis zwischen Einwaagemenge und Lösungsmittelvolumen von etwa 3,0 % im Labormaßstab erzielt. Im halbtechnischen Maßstab ist ein Verhältnis von etwa 5,0 % notwendig, um zufriedenstellende Löslichkeitswerte zu erreichen.

Der Faktor zwischen Labor- und halbtechnischem Maßstab hinsichtlich der Verhältnisse zwischen Einwaagemenge und Lösungsmittelvolumen beträgt etwa 1,6. Die Löslichkeit der Hopfenbitterstoffe ist im Mittel im halbtechnischen Maßstab ebenfalls um das 1,6fache höher als im Labormaßstab. Wird die Einwaagemenge erhöht (bei gleichbleibender Menge an zugege-

benem Lösungsmittel), hat dies jedoch keine Erhöhung der Löslichkeit zur Folge. Es wird eher schwieriger, eine homogene Vermischung zwischen Doldenhopfen und Wasser zu gewährleisten, da mit zunehmender Rohwarenmenge auch eine erhöhte Gefahr der Flüssigkeitsaufnahme durch die eingebrachte Trockenmasse besteht. Dies wiederum kann dazu führen, dass das anfangs eingebrachte Lösungsmittelvolumen nicht mehr zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren ausreicht.

Somit sind die hier in dieser Arbeit ermittelten Verhältnisse von 3,0 % (LM) und 5,0 % (HTM) bereits als Optimum anzusehen.

Zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der in Lösung gehenden wertgebenden Inhaltsstoffe aus *Rosmarinus officinalis* L. werden im neutralen bis basischen Milieu ($\text{pH} > 6,5$) im Labormaßstab erzielt. Es können bis zu 50 % der in der Rohware enthaltenen Menge an Carnosolsäure während einer Dauer von etwa 60 min bei Raumtemperatur extrahiert werden. Eine geringfügige Erhöhung der Löslichkeit lässt sich durch eine Erhöhung der Temperatur bis zu $100\text{ }^\circ\text{C}$ zwar erreichen, jedoch wird dadurch der Abbau von Carnosolsäure zu Carnosol gefördert (siehe Abbildung 98).

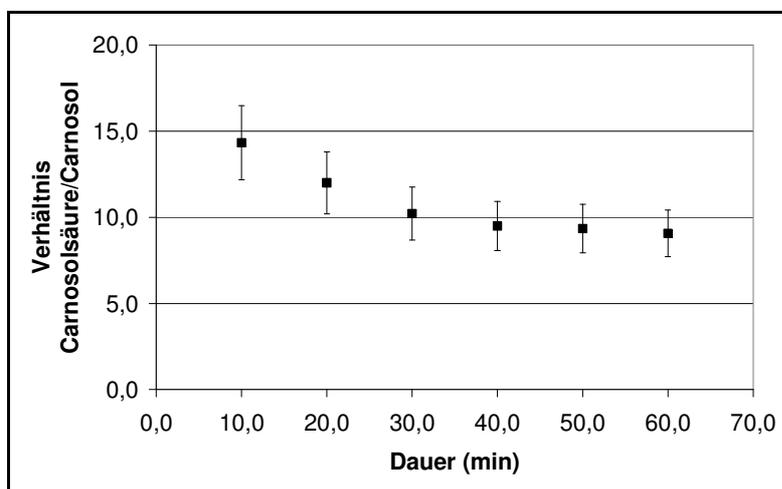


Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses von Carnosolsäure : Carnosol ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} 11,0 \pm 0,5$).

Um eine maximale Kontaktfläche zwischen Rohware und Lösungsmittel zu gewährleisten, empfiehlt es sich, ähnlich wie bei den Extraktionsansätzen mit Hopfen, ein möglichst geringes

Verhältnis zwischen Einwaagemenge und Wasservolumen zu wählen (beispielsweise R-LM-1: 1,0 g Rohware in 100,0 mL Wasser).

Die Extraktionsbedingungen für die im halbtechnischen Maßstab hergestellten wässrigen Lösungen unter Verwendung von *Rosmarinus officinalis* L. orientieren sich ebenfalls an den Erkenntnissen aus dem Labormaßstab.

Bei gleichem Verhältnis zwischen eingewogener Rohware und zugegebenem Volumen an Lösungsmittel (R-LM-1: 1,0 g in 100,0 L; R-HTM-2: 1,0 kg in 100,0 L) führt es in Einzelfällen auch hier zu Löslichkeitswerten von bis zu 50,0 % bei $\text{pH} > 7,0$, erreicht jedoch im Mittel Werte von etwa 10,0 %. So liegen die Löslichkeitswerte im halbtechnischen Maßstab um etwa das 5fache niedriger als im Labormaßstab.

Ähnlich wie bei der Herstellung von „höherprozentigen“ Hopfenlösungen, resultiert auch bei der Herstellung von „höherprozentigen“ Rosmarinlösungen eine größere Menge an eingebrachter Rohwaremenge in einer erhöhten Wasseraufnahme. Dies wiederum kann auch hier dazu führen, dass das anfangs eingebrachte Lösungsmittelvolumen nicht mehr zur Durchführung von Zerschäumungsverfahren ausreicht.

Ein Unterschied hinsichtlich der Extraktionsbedingungen zwischen Labor- und halbtechnischem Maßstab liegt in der Extraktionsdauer (Labormaßstab: 60 min, halbtechnischer Maßstab: 90 min). Die 30 minütige längere Dauer im halbtechnischen Maßstab begründet sich aber in der anfangs längeren Phase der Vermischung von trockener Rohware mit Lösungsmittel. Da eine Temperaturerhöhung auf bis zu 100 °C keine wesentlichen Verbesserungen hinsichtlich der Löslichkeit von Carnosolsäure mit sich bringt, und es aufgrund anlagentechnischer Parameter keine Möglichkeiten zur Erwärmung der wässrigen Lösung gibt, muss bzw. kann auf eine Temperaturbeeinflussung verzichtet werden. Die um 30 min längere Extraktionsdauer im halbtechnischen Maßstab bedingt jedoch ein geringeres Verhältnis zwischen Carnosolsäure und Carnosol, was aber bei Betrachtung der absoluten Mengen vernachlässigbar ist.

5.2 Beurteilung der durchgeführten Zerschäumungsverfahren

Die im Labor- und halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren werden hinsichtlich der die Effizienz beeinflussenden Parameter, wie Gasflussrate, pH-Wert, Porosität der Fritte, Säulengeometrie (Säuleninnendurchmesser und –länge), Zugabe an schaumfördernder Substanz, Vorlagevolumen und Zerschäumungsdauer, beurteilt.

5.2.1 Gasflussrate

Die Erhöhung der Gasflussrate hat sowohl im Labor- als auch im halbtechnischen Maßstab zur Folge, dass größere Volumina an Spumat aufgefangen und separiert werden können. Einerseits erniedrigen sich dadurch die Anreicherung(en) der jeweiligen Substanz(en) im Schaum, andererseits werden die Wiederfindungsraten resp. Ausbeuten geringfügig erhöht. Diese Tendenz lässt sich sowohl bei den im Labor- als auch im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungsverfahren mit wässrigen Hopfen- und Rosmarinlösungen beobachten.

Da bei Erhöhung der Gasflussrate der Verbrauch an Stickstoff pro durchgeführtem Zerschäumungsverfahren steigt, muss dieser (Verbrauch) als zusätzlicher Kostenfaktor hinsichtlich der Herstellung eines markt- bzw. konkurrenzfähigen Extraktes berücksichtigt werden. Der Stickstoffverbrauch liegt im halbtechnischen Maßstab um mindestens das 18fache höher als im Labormaßstab.

So belaufen sich die Stickstoffkosten bei einem Preis von 0,05 € / L für eine 60 minütige Zerschäumung der wässrigen Hopfenlösungen im halbtechnischen Maßstab und einer Gasflussrate von 200,0 L/h auf 10,0 €. Bei 40 minütiger Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen im halbtechnischen Maßstab betragen die Kosten für den Stickstoffverbrauch eines Zerschäumungsverfahrens, bei gleicher Gasflussrate (200,0 L/h), 6,70 €.

Bei unzureichender Schäumbarkeit der wässrigen Vorlage kann eine Erhöhung der Gasflussrate, bei gleichbleibender Säulengeometrie und Porosität der Fritte, zwar dazu beitragen, Spumat mit den aus der Vorlage angereicherten Substanzen zu erhalten, jedoch verläuft dann der zur Erzielung hoher Anreicherungsfaktoren notwendige Drainage-Effekt nicht vollständig. Es bleibt mehr Flüssigkeit im Schaum, wird ebenfalls als Spumat überführt und erniedrigt

somit die Konzentrationen der zu separierenden Substanzen, was sich wiederum in geringeren Anreicherungsfaktoren bemerkbar macht.

5.2.2 pH-Wert

Im Labormaßstab erweist sich die Ansäuerung der wässrigen Vorlage zu Beginn des Zerschäumungsverfahrens als hilfreich, um die darin gelösten wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe im Spumat anzureichern. So werden die Hopfenbitterstoffe bei $\text{pH } 3,0 \pm 0,5$, Carnosol und Carnosolsäure aus Rosmarin bei $\text{pH } 4,0 \pm 0,5$ am effektivsten im Spumat angereichert (LM: $\text{ER}_{\text{Cohumulon}} = 36,6$; $\text{ER}_{\text{Carnosolsäure}} = 7,4$).

Für die Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen im halbtechnischen Maßstab ist ein saures Milieu hinsichtlich der Effizienz sinnvoll. Die wässrigen Hopfenlösungen weisen jedoch im neutralen Milieu eine zufriedenstellende Schäumbarkeit auf und die darin enthaltenen wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe lassen sich selbst bei $\text{pH } 6,0 \pm 0,5$ effektiv anreichern (HTM: $\text{ER}_{\text{Cohumulon}} = 6,7$; $\text{ER}_{\text{Carnosolsäure}} = 10,9$).

Hinsichtlich der Unterschiede in der pH-Abhängigkeit der wässrigen Hopfenlösungen zwischen Labor- und halbtechnischem Maßstab, ist zu vermuten, dass neben den gelösten Hopfenbitterstoffen noch weitere in Lösung gehende Pflanzeninhaltsstoffe an der Schäumbarkeit beteiligt sind, die im neutralen Milieu in ihrer Beteiligung an der Schaumbildung gehemmt werden. Durch Verwendung von vergleichsweise größeren Vorlagevolumina im halbtechnischen Maßstab vergrößert sich ebenfalls der Einfluss der neben den Hopfenbitterstoffen noch an der Schäumbarkeit beteiligten Substanzen. Da diese jedoch, wie bereits erwähnt, im neutralen Milieu nicht oder nur noch teilweise den Zerschäumungsprozess positiv beeinflussen, wird beispielsweise Cohumulon im halbtechnischen Maßstab bei $\text{pH } 6,0 \pm 0,5$ um etwa das 5,6fache weniger angereichert als im Labormaßstab bei $\text{pH } 3,0 \pm 0,5$.

Da sich die Bitterstoffe in ihrer Struktur und Polarität unterscheiden, verhalten sie sich auch unterschiedlich bei den Zerschäumungen. Humulone werden beispielsweise schneller und effektiver angereichert als Isohumulone. Insbesondere Cohumulon tendiert aufgrund seiner niedrigen Löslichkeit dazu, wie aus den Zerschäumungsverfahren mit Kongreßwürze als schaumfördernde Substanz zu beobachten war, sich mit den Schaumbildner-Komponenten zu

assoziiieren. Die im Vergleich zu den Isohumulonen unpolareren Humulone stabilisieren somit den Schaum am stärksten, da sie am längsten an den Schaumbildner-Komponenten haften bleiben.

Mit Erhöhung des pH-Wertes bis in den leicht alkalischen Bereich erhöht sich der Anteil an Bitterstoffen im Rückstand kontinuierlich. Außerdem nimmt die Schaumbildung ab, die Bitterstoffe werden instabil, was in einem Abbau dieser Substanzen resultiert [BACKLEH 2001].

Aufgrund der Stabilität der Carnosolsäure im sauren Milieu, werden in den Schaumproben neben Carnosol keine weiteren Carnosolsäureabbauprodukte gefunden [SCHWARZ und TERNES 1992a]. Bei der Zerschäumung im neutralen Milieu hingegen lassen sich letztgenannte (Carnosolsäureabbauprodukte) im Schaum in teilweise recht hohen Konzentrationen nachweisen, wohingegen sie in der Vorlage entweder nur in Spuren oder gar nicht vorhanden sind.

5.2.3 Porosität der Fritte

Neben der Gasflussrate ist die Porosität der Fritte ein Parameter, der direkt an der Schaumbildung beteiligt ist. Die wässrigen Vorlagen mit den aus Hopfen und Rosmarin gelösten wertgebenden Inhaltsstoffen weisen im Labormaßstab anfangs gute Schäumbarkeit auf, so dass sowohl grob- als auch feinporige Fritten eingesetzt werden können. Hinsichtlich der Effizienz der durchgeführten Zerschäumungsverfahren führen jedoch die feinporigen Fritten (P3 und P4) zu guten Ergebnissen.

Da schaumpositive Substanzen zu Beginn des Verfahrens in der Schaumsäule nach oben transportiert werden, sie sich somit in der wässrigen Vorlage kontinuierlich abreichern und dementsprechend an der Schäumbarkeit der Vorlage nicht mehr beteiligt sind, wird der anfangs cremige Schaum während der Dauer des Zerschäumungsverfahrens zunehmend grobporiger. Schlechtestenfalls führt dies dazu, dass die Schaumsäule das obere Ende der Apparatur nicht mehr erreicht, und das Verfahren frühzeitig abgebrochen werden muss.

Die, im Vergleich zu einem grobporigen Schaum, größere Oberfläche eines cremigen Schaumes führt dazu, dass den in der Vorlage enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen mehr Platz zur Verfügung steht, sich an den Gasblasen anzuheften, um somit zum oberen Ende der Schaumsäule transportiert werden zu können.

Daher empfiehlt es sich bei der Verwendung von Säulen mit einem größeren Volumen geringfügig grobporigere Fritten (P3 statt P4) zu verwenden. Somit ist gewährleistet, dass sich genügend Schaum zur vollständigen Ausnutzung des Säulenvolumens bildet.

Die Hopfenbitterstoffe sowie Carnosol und Carnosolsäure lassen sich am effektivsten bei Verwendung einer P4-Fritte (Porenweite: 10-16 μm) im Labormaßstab anreichern.

Im Hinblick auf die Schaumbildung der wässrigen Hopfen- und Rosmarinlösungen im halbertechnischen Maßstab, erweist sich die grobporigere Fritte P3 (Porenweite: 16-40 μm) als geeignet. Die sich bildende Schaumsäule füllt das im halbertechnischen Maßstab zur Verfügung stehende Säulenvolumen vollständig aus, so dass die Überführung des Schaumes resp. die Gewinnung von Spumat und die damit verbundene Anreicherung und Wiederfindung der gelösten Substanzen gewährleistet werden kann.

5.2.4 Säuleninnendurchmesser und Säulenlänge

Die Geometrie der Säule ist bei zufriedenstellender Schäumbarkeit der wässrigen Vorlagen und geeigneter Wahl der Porosität der Fritte ausschlaggebend für das zu separierende Spumatvolumen. So können im Labormaßstab zur erstmaligen Prüfung der verwendeten Vorlage auf Schaumbildung kurze, dünne Säulen eingesetzt werden. Hinsichtlich der Effizienz (Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute) werden so die besten Ergebnisse erzielt. Bei Vergrößerung des Säuleninnendurchmessers und / oder der Säulenlänge, bildet sich bei ausreichendem Vorlagevolumen genügend Schaum, um die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe aus den wässrigen Hopfen- und Rosmarinlösungen im Spumat anzureichern.

In vorherigen Arbeiten wird ein Verhältnis von Säulenlänge zu –innendurchmesser zwischen 10,0 und 30,0 vorgeschlagen, um effizient Pflanzeninhaltsstoffe aus einer wässrigen Vorlage anzureichern. Ebenso gilt es, das Verhältnis zwischen Vorlage- und Säulenvolumen von 0,4 – 2,5 zu berücksichtigen.

Diese Verhältnisse sind daher beim Aufbau der Apparatur zur Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbertechnischen Maßstab zu beachten.

Einfluss des Verhältnisses zwischen Säulenlänge und –innendurchmesser auf die Effizienz der Zerschäumungsanalyse

Werden im halbtechnischen Maßstab Zerschäumungen mit einem maximalen Vorlagevolumen von 100,0 L unter Verwendung der Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer vom Füllstand abhängigen Länge von 171 mm durchgeführt, ergibt sich ein Verhältnis zwischen Säulenlänge und -innendurchmesser von lediglich 0,4. Selbst bei diesem geringen Verhältnis (um mindestens das 25fache geringer als die bereits in früheren Arbeiten ermittelten Verhältnisse zur effizienten Anreicherung von Pflanzeninhaltsstoffen) werden in dieser Arbeit die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe aus wässrigen Hopfenlösungen noch angereichert. Höhere Anreicherungsfaktoren und Ausbeuten lassen sich jedoch bei Verwendung der kleinvolumigen Säule erzielen.

Hinsichtlich der Anreicherung der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffen werden selbst im halbtechnischen Maßstab noch zufriedenstellende Werte erreicht, sind aber im Vergleich zum Labormaßstab etwas geringer. Humulone werden um mindestens das 10fache, Lupulone um das 12,5fache und Isohumulone um das 2fache angereichert. Die Anreicherungsfaktoren sind, bei Verwendung von wässrigen Hopfenlösungen, vergleichbar mit denen im Labormaßstab. Carnosol und Carnosolsäure lassen sich im halbtechnischen Maßstab im Mittel bis um das 13fache resp. 10,9fache im Spumat anreichern (bei Verwendung einer Säule mit einem Verhältnis zwischen Länge und Innendurchmesser von 14,5). Im Labormaßstab werden ähnlich hohe Anreicherungsfaktoren erzielt, wobei diese, bei Verwendung einer Säule mit einem Verhältnis zwischen Länge und Innendurchmesser von 16,7, auch bis zu 4fach (Carnosol) höher sein können (siehe Tabelle 38, S. 153). Hierbei ist zu erwähnen, dass bei einer kleineren Säule auch eine feinporigere Fritte (P4 statt P3) verwendet werden kann. So kann ein Schaum gebildet werden, der eine größere Oberfläche zur Anlagerung der oberflächenaktiven Substanzen besitzt (siehe auch „Porosität der Fritte“).

Ein deutlicherer Unterschied lässt sich jedoch bei Betrachtung der Wiederfindungswerte feststellen. Vergleicht man die im Labormaßstab erzielten Werte mit denen im halbtechnischen Maßstab, so sind die Ausbeuten im letztgenannten Maßstab um das 5fache (Hopfen) resp. 3fache (Rosmarin) geringer. Gründe hierfür liegen in der Verwendung von unterschiedlichem Material bei dem Bau sowie in der unterschiedlichen Geometrie der im Labor- und halbtechnischen Maßstab verwendeten Zerschäumungsapparaturen. Im Labormaßstab kann auf den

Einsatz von Glasapparaturen zurückgegriffen werden, wohingegen im halbtechnischen Maßstab eine Apparatur aus Polypropylen verwendet wird. Die vergleichsweise rauhere Oberflächenstruktur des Kunststoffes sowie die notwendige Vergrößerung der Dimensionierung der Anlagenbauteile führen zu den geringeren Wiederfindungswerten im halbtechnischen Maßstab.

Einfluss des Verhältnisses zwischen Vorlage- und Säulenvolumen auf die Effizienz der Zerschäumungsanalyse

Vergleicht man das Verhältnis zwischen maximalem Vorlagevolumen und maximal möglichem Schaumvolumen von den im Labormaßstab verwendeten Apparaturen mit denen im halbtechnischen Maßstab, so ist zu vermuten, dass je geringer dieses Verhältnis ist, desto länger kann zerschäumt werden. Um Pflanzeninhaltsstoffe effektiv anzureichern, ist ein Verhältnis zwischen Vorlage- und Säulenvolumen von 0,4 – 2,5 einzuhalten (siehe Abbildung 17 auf Seite 26 und nachfolgende Tabelle).

Tabelle 38: Verhältnis zwischen Säulenlänge und –innendurchmesser sowie zwischen maximal möglichem Schaumvolumen und maximal eingesetztem Vorlagevolumen im Labormaßstab.

Bez.	Säulenabmessungen		Verhältnis (1 : 2)	Anschlussmöglichkeiten (3) Maximales Behälter- bzw. Vorlagevolumen (L)	Schaumsäule (4) Maximales Volumen (dm ³)	Verhältnis (3 : 4)
	Länge (1) (mm)	ID (2) (mm)				
I	300	18	16,7	0,1	0,076	1,3
II	1500	18	83,3	0,5	0,382	1,3
III	900	40	22,5	2,5	1,131	2,2
IV	1600	40	40,0	5,0	2,011	2,5

Im halbtechnischen Maßstab wurden zwei verschieden dimensionierte Säulen verwendet. Die Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer Länge von 800 mm wurde auch gleichzeitig als Vorlagebehälter genutzt. Bei entsprechendem Vorlagevolumen nimmt das Säulenvolumen ab (siehe auch Abbildung 18, S. 27). Um in den für die Zerschäumung effektiven

Bereich von unter 2,5 (Volumenverhältnis) zu kommen, ist ein maximales Vorlagevolumen von 90,0 L zu beachten. Allerdings wurden auch Zerschäumungen mit einem etwas größeren Volumenverhältnis durchgeführt, um die bereits bekannten Erkenntnisse zu erweitern (siehe Abbildung 99).

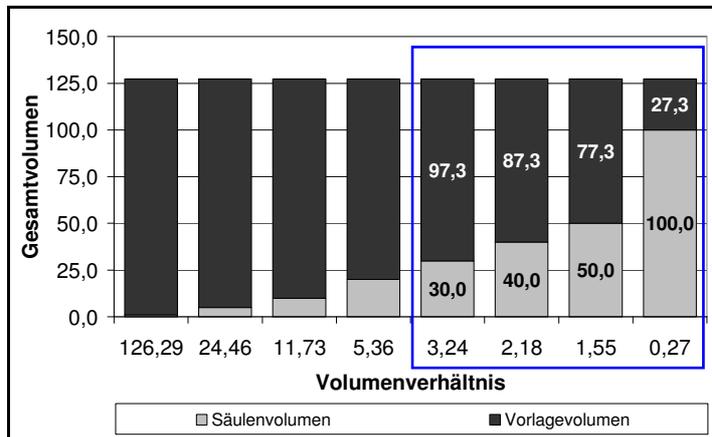


Abbildung 99: Veränderung des Verhältnisses von Vorlage- zu Säulenvolumen bei unterschiedlichem Vorlagevolumen in der Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer maximalen Länge von 800 mm.

Bei Verwendung der kleinvolumigen Säule (ID: 55 mm; Länge: 800 mm), die dem Füllstand der Vorlage angepasst werden konnte, berechnet sich, bei maximalem Vorlagevolumen von 75,0 L, ein deutlich größeres Verhältnis von 40,0. Werden hingegen im halbertechnischen Maßstab nur 10,0 L an wässriger Vorlage zerschäumt, ergibt sich ein Verhältnis von 5,3 (siehe Abbildung 100).

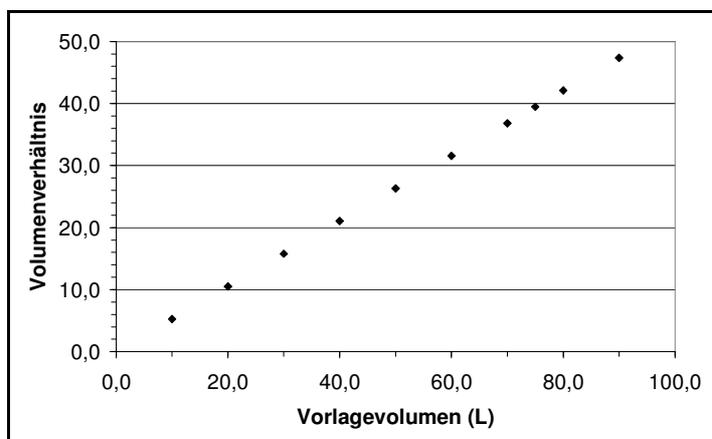


Abbildung 100: Veränderung des Verhältnisses von Vorlage- zu Säulenvolumen in der Säule mit einem Innendurchmesser von 55 mm und einer maximalen Länge von 800 mm.

Bei Verwendung der kleinvolumigen Säule kann der Schaum schneller das zur Verfügung stehende Volumen der Säule von ca. 2,0 L ausnutzen. Die Anlagerung der oberflächenaktiven Substanzen an den Schaumblasen und der Transport ans Säulenende, an welchem der danach zerfallende Schaum als Spumat separat aufgefangen wird, erfolgt daher zeitnaher. Ebenfalls kann mit der kleinvolumigen Säule vergleichsweise länger zerschäumt werden.

Im Labormaßstab werden, bei einem Volumenverhältnis von $2,0 \pm 0,2$, Isohumulone im Mittel 10fach, Humulone im Mittel 15fach und Lupulone etwa 30fach angereichert. Die Anreicherungsfaktoren im halbtechnischen Maßstab sind für die Isohumulone um das 5fache, für die Humulone um das 1,5fache und für die Lupulone um das 2,5fache geringer.

Carnosol und Carnosolsäure werden im Labormaßstab, bei gleichem Volumenverhältnis (s.o.) im Mittel bis zu 20 fach resp. 17,4 fach angereichert. Die Anreicherungsfaktoren im halbtechnischen Maßstab sind für Carnosol um das 1,5fache, für Carnosolsäure um das 1,7fache geringer.

5.2.5 Schaumfördernde Substanz

Eine Zugabe an Kongreßwürze als schaumfördernde Substanz erweist sich sowohl im Labor- als auch im halbtechnischen Maßstab als geeignet, die Ausbeute an Isohumulonen, Humulonen und Lupulonen im Spumat zu erhöhen. Die in der Kongreßwürze befindlichen oberflächenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Stickstoffverbindungen und β -Glucan, erhöhen die Schäumbarkeit bzw. verbessern die Schaumstabilität. Die Hopfenbitterstoffe können sich somit über einen vergleichsweise längeren Zeitraum an den Gasblasen anheften und werden dadurch an das obere Ende der Schaumsäule transportiert.

Im Hinblick auf die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens werden im Labormaßstab Isohumulone und Humulone im Mittel 5fach, Lupulone im Mittel 11fach, bei einem Zusatz von 200,0 mL Kongreßwürze zur 1000,0 mL Vorlage, angereichert. 35 % der in der wässrigen Hopfenlösung vorliegenden Isohumulon-, 40 % der Humulon- und 90 % der Lupulonmengen werden im Spumat wiedergefunden (Verhältnis Vorlage- zu Säulenvolumen: 2,5; Verhältnis Säulenlänge zu –innendurchmesser: 40,0; pH $3,0 \pm 0,5$).

Im halbtechnischen Maßstab werden mit einem 10 %igem Kongreßwürze-Zusatz die vergleichsweise höchsten Anreicherungsfaktoren erreicht ($ER_{\text{Isohumulone}} = 4,3$; $ER_{\text{Humulone}} = 6,2$; $ER_{\text{Lupulone}} = 3,5$; Verhältnis Vorlage- zu Säulenvolumen: 3,7; Verhältnis Säulenlänge zu – innendurchmesser: 0,4; pH $6,0 \pm 0,5$). Die überführten Mengen an Isohumulonen, Humulonen und Lupulonen liegen im Mittel zwischen 4,0 und 8,0 % und sind somit um das 10fache geringer als im Labormaßstab.

Die Unterschiede hinsichtlich der Anreicherungsfaktoren und Ausbeuten zwischen Labor- und halbtechnischem Maßstab liegen in dem unterschiedlichen Verhältnis von Säulenlänge und – innendurchmesser begründet (siehe vorherigen Abschnitt). Hinzu kommt, dass im Labormaßstab im leicht sauren, während im halbtechnischen Maßstab im neutralen Milieu zerschäumt wurde. Die mittels Kongreßwürze-Zusatz eingebrachten schaumfördernden Substanzen besitzen im sauren Milieu eine erhöhte Löslichkeit, was wiederum zu einer besseren Schaumstabilität führt. Jedoch werden bei Verwendung der kleinvolumigen Säule im halbtechnischen Maßstab und im neutralen Milieu ähnlich hohe Anreicherungsfaktoren und Wiederfindungswerte wie im Labormaßstab ohne Zusatz von Kongreßwürze als schaumfördernde Substanz erreicht (siehe vorherigen Abschnitt).

5.2.6 Vorlagevolumen

Die verwendeten Vorlagegefäße wurden mit verschiedenen Füllvolumina (40 – 100 % vom Gesamtvolumen) beaufschlagt. Es erweist sich als vorteilhaft, das maximale Füllvolumen auszunutzen, um zu gewährleisten, dass sich der Schaum erst am unteren Ende der aufgesetzten Glassäule bildet und nicht bereits im Kopfraum des Vorlagegefäßes.

Die Hopfenbitterstoffe werden bei allen im Labormaßstab verwendeten Säulen (siehe Tabelle 38) effektiv angereichert, sofern das Vorlagegefäß zu mindestens 80 % befüllt ist. Isohumulon wird im Mittel 20fach, Iso-n-humulon 5fach, Isoadhumulon 3fach, Cohumulon 15fach, n-/ad-Humulon 12fach, Colupulon 18fach und n-/ad-Lupulon 35fach angereichert. Die Tendenzen, dass höhere Anreicherungsfaktoren mit zunehmender Befüllung des Vorlagebehälters erreicht werden, lassen sich auch bei den Zerschäumungsverfahren mit wässrigen Rosmarinlösungen erkennen. Carnosol wird ca. 10fach und Carnosolsäure ca. 8,5fach bei einer Mindestbefüllung von 80 % des Vorlagebehälters angereichert.

Im halbtechnischen Maßstab werden ebenfalls ab einer Befüllung von mindestens 80 % des Vorlagebehälters zufriedenstellende Anreicherungsfaktoren erreicht. Insbesondere bei Verwendung der kleinvolumigen Säule (ID: 55 mm; Länge: 800 mm) werden Isohumulone im Mittel etwa 2,5fach, Humulone 11,0fach und Lupulone 13,0fach angereichert. Bei Verwendung der großvolumigen Säule (ID: 450 mm; Länge: variabel), bei der die Säulenlänge abhängig vom Füllvolumen ist, werden Isohumulone im Mittel 2,5fach, Humulone 4,0fach und Lupulone 3,5fach angereichert. Die Anreicherungsfaktoren der Hopfenbitterstoffe sind im halbtechnischen Maßstab zwar geringer als im Labormaßstab, die Zerschäumung kann jedoch noch immer als effektiv charakterisiert werden.

Carnosol und Carnosolsäure werden bei Verwendung der kleinvolumigen Säule effektiver angereichert als bei Verwendung der großvolumigen Säule. Die Anreicherungsfaktoren liegen mit $ER_{\text{Carnosol}} = 12,5$ und $ER_{\text{Carnosolsäure}} = 7,5$ (bei 100 %iger Befüllung des Vorlagebehälters) ähnlich hoch wie im Labormaßstab (bei 80 %iger Befüllung des Vorlagebehälters).

Da bei Verwendung der großvolumigen Säule die Länge abhängig vom Vorlagevolumen ist (siehe Tabelle 2), wird bei konstantem Säulen-ID von 450 mm das für den Schaum zur Verfügung stehende Volumen mit abnehmender prozentualer Befüllung des Vorlagebehälters größer. Dementsprechend erhöht sich das Verhältnis zwischen Säulenlänge und – innendurchmesser. In vorherigen Arbeiten erwiesen sich Werte zwischen 10,0 und 30,0 als optimal, um oberflächenaktive Substanzen anzureichern bzw. zu separieren [GSCHWENDTNER 2000, LINKE 2006, SCHONFELD und KIBBEY 1967]. Die Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses dieses Verhältnisses auf die Effizienz von Zerschäumungsverfahren lassen sich mit den im halbtechnischen Maßstab erzielten Ergebnissen erweitern. Hier ist ein möglichst geringes Verhältnis bei Verwendung einer breiten Säule vorteilhaft, um Pflanzeninhaltsstoffe aus einer wässrigen Vorlage, die direkt in die Säule gefüllt wurde, effektiv anzureichern. Bei einem geringen Füllvolumen reicht die sich bildende Schaumsäule nicht aus, um das gesamte Volumen effektiv auszunutzen. Zwar können sich die oberflächenaktiven Substanzen an den Gasblasen anheften, jedoch erreicht der Schaum nur selten das obere Ende der Säule. Bei Nachregelung der Gasflussrate kann jedoch Spumat gewonnen werden. Aufgrund der „unvollständigen“ Drainage ist das Spumat vergleichsweise „nasser“, es befindet sich vergleichsweise mehr Wasser im Schaum, was wiederum die Konzentrationen der einzelnen Substanzen und damit auch die Anreicherungsfaktoren erniedrigt.

Der Vorlagebehälter für die Zerschäumungsverfahren bei Verwendung der kleinvolumigen Säule hat einen Durchmesser von 450 mm. Die Säule wird so angebracht, dass ein Kontakt zwischen Flüssigkeit und unterem Säulenende bei maximalen Füllvolumen besteht. Wird das Füllvolumen nun reduziert, bildet sich die Schaumsäule zwischen Flüssigkeit und unterem Säulenende über die gesamte Breite des Vorlagebehälters aus, und steigt dann erst in der kleinvolumigen Säule nach oben. Somit sind die Unterschiede bei variabler Befüllung deutlich größer als im Vergleich zur großvolumigen Säule, bei der sich das zur Verfügung stehende Schaumvolumen mit abnehmendem Füllvolumen proportional verändert.

5.2.7 Zerschäumungsdauer

Die Effizienz des Zerschäumungsverfahrens hängt im wesentlichen von der Zerschäumungsdauer, der Gasflussrate und der Schäumbarkeit der wässrigen Vorlage ab. Bei gleichbleibender Schäumbarkeit der Vorlage erhöht sich mit zunehmender Zerschäumungsdauer die Menge an Spumat und bestenfalls auch die Wiederfindung der jeweiligen Substanz. Durch die Volumenzunahme an Spumat reduziert sich allerdings die Anreicherungsrate. Schlechtestenfalls kann die Substanz lediglich überführt, nicht aber angereichert werden, was sich durch gleiche Konzentration der Substanz sowohl im Schaum als auch in der Vorlage nachweisen lässt.

Für die bis zu 50 fache Anreicherung der Hopfenbitterstoffe im Labormaßstab ist eine Zerschäumungsdauer von 30 min ($\text{pH } 3,0 \pm 0,5$) ausreichend. In dieser Zeit können bis zu 50 % der in der Lösung enthaltenen Hopfenbitterstoffe mit dem Schaum separiert werden. Die Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab sind 30 min länger und finden, wie bereits erwähnt, bei $\text{pH } 6,0 \pm 0,5$ statt. Die längere Zerschäumungsdauer begründet sich durch das größere Volumen der verwendeten Säule, in welcher der Schaum aus der Flüssigkeit zuerst einmal aufsteigen muss, um als Spumat separiert werden zu können. Die erzielten Anreicherungsfaktoren sind zwar deutlich geringer, jedoch noch im zufriedenstellenden und damit effizienten Bereich. Hinsichtlich der Ausbeute von etwa 15 % ist zu erwähnen, dass dieser Wert bei einer Zerschäumungsdauer von mehr als 60 min zu steigern ist, was sich wiederum negativ auf die Anreicherungsrate auswirken kann. Somit muß also stets ein Kompromiss zwischen der gewünschten Anreicherung, der geforderten Wiederfindung resp. Ausbeute und der damit festzulegenden Zerschäumungsdauer gefunden werden.

Ähnliche Tendenzen lassen sich bei der Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen feststellen. Allerdings liegen die im halbtechnischen Maßstab erzielten Anreicherungen (40 min; pH $4,0 \pm 0,5$) sogar etwas höher als im Labormaßstab (30 min; pH $4,0 \pm 0,5$), wohingegen die Ausbeute um das etwa 3,5 fache geringer ist. Auch hier kann ein Kompromiss zwischen der gewünschten Aufkonzentrierung der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe, der geforderten Ausbeutemenge an Substanz im separierten Spumat und der damit festzulegenden Dauer des Zerschäumungsverfahrens gefunden werden.

5.2.8 Massenbilanz des Zerschäumungsverfahrens

Zur Verdeutlichung der Effizienz des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab werden im folgenden die Massenbilanzen für die beiden verwendeten Pflanzen Hopfen und Rosmarin angegeben. Grundlage für die Berechnung ist jeweils eine Menge von 1,0 g (LM) bzw. 1,0 kg (HTM) eingesetzter Rohware. Ausgehend von dieser Menge und zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse, sind die Bilanzen im folgenden exemplarisch dargestellt. Es bleibt festzuhalten, dass sich die folgenden Berechnungen an den Mittelwerten der Ergebnisse unter den ermittelten optimalen Bedingungen orientieren. Nahezu alle durchgeführten Extraktions- und Zerschäumungsversuche weisen jedoch vergleichbare „Verläufe“ bzw. Tendenzen auf.

Humulus lupulus L.

Nachfolgend sind die Massenbilanzen anhand der Mittelwerte für den Labor- und halbtechnischen Maßstab dargestellt.

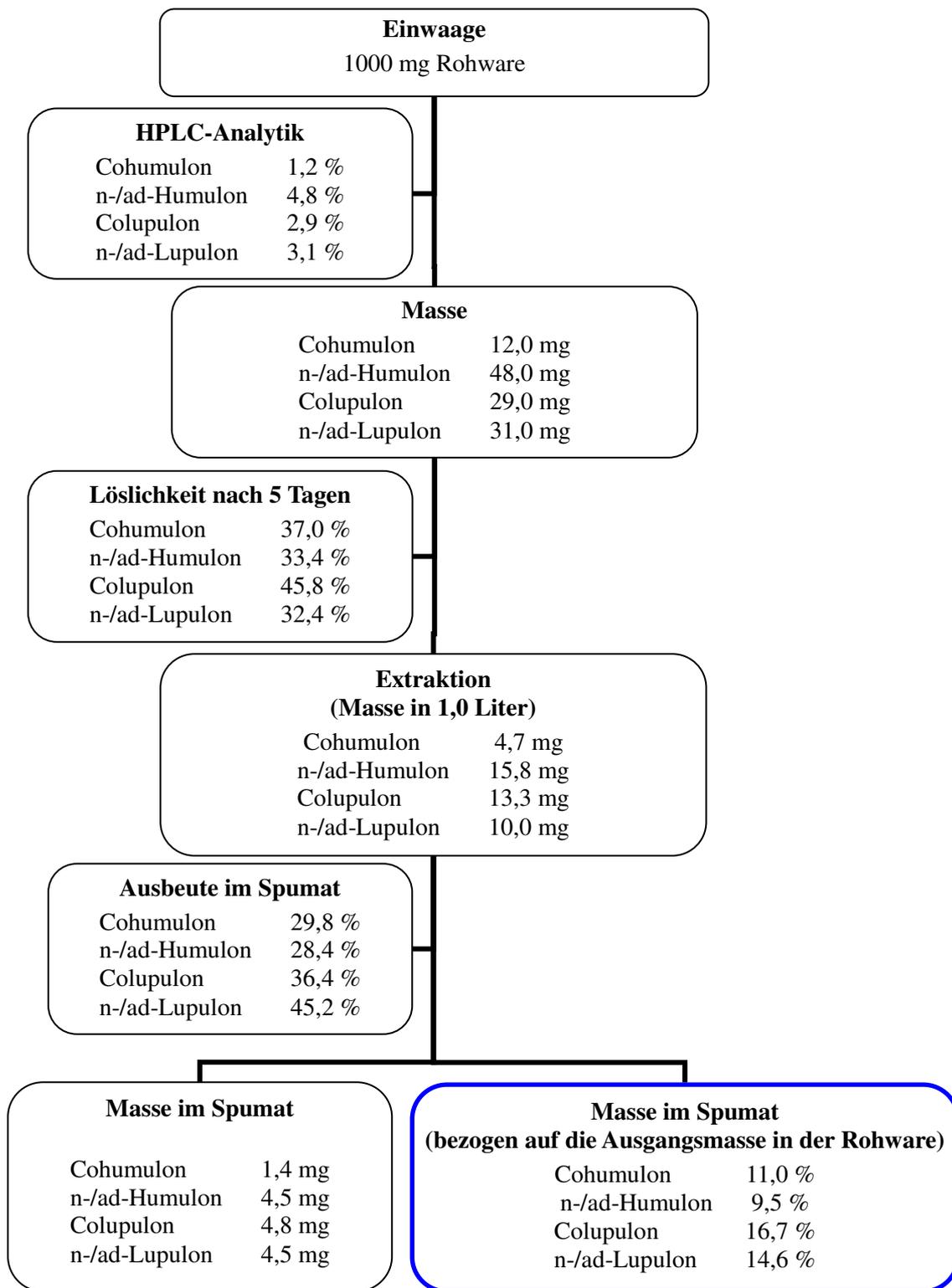


Abbildung 101: Massenbilanz der Hopfenbitterstoffe – Extraktion und Zerschäumung im Labormaßstab.

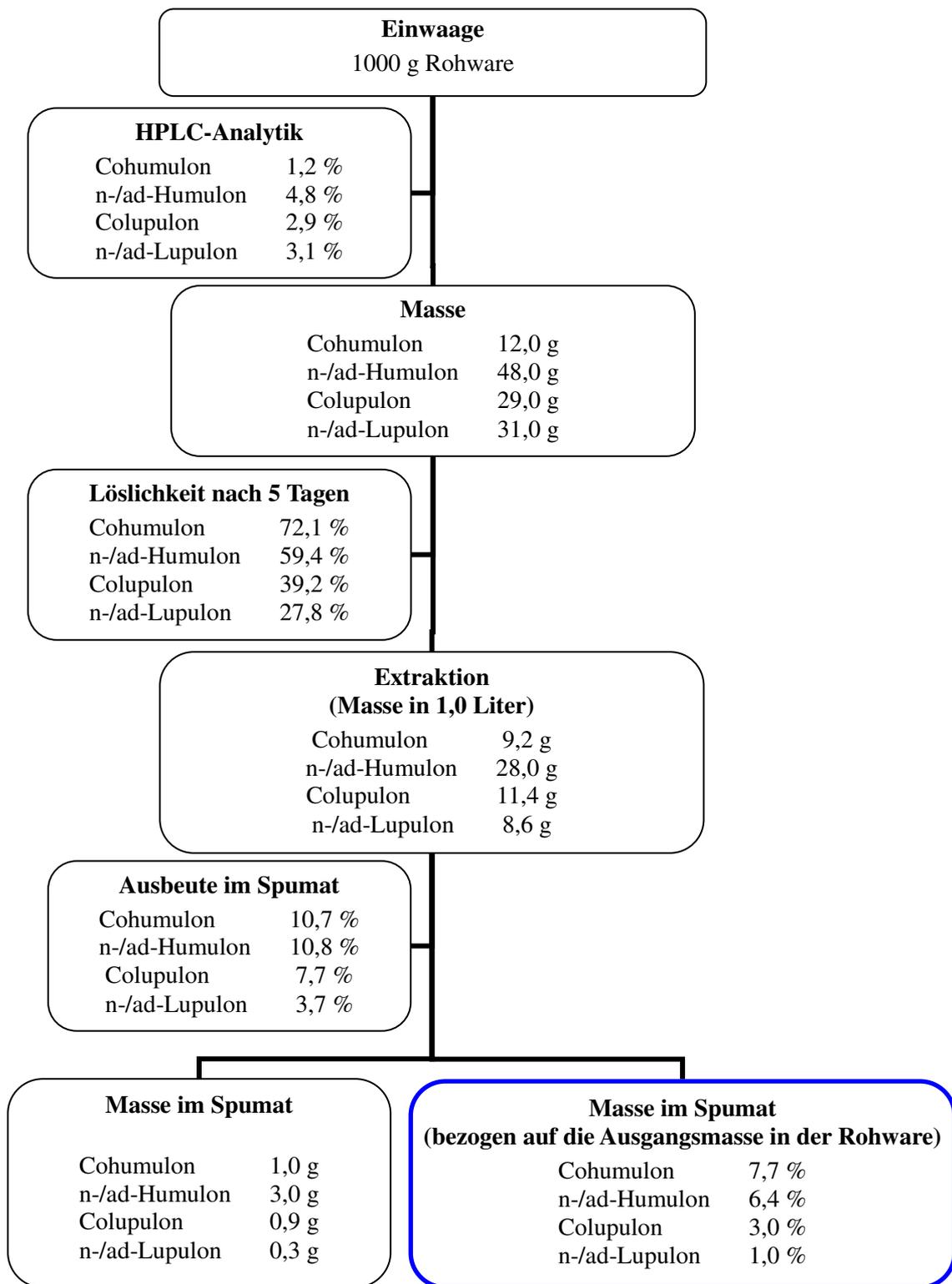


Abbildung 102: Massenbilanz der Hopfenbitterstoffe – Extraktion und Zerschäumung im halbtechnischen Maßstab.

Rosmarinus officinalis L.

Nachfolgend sind die Massenbilanzen anhand der Mittelwerte für den Labor- und halbtechnischen Maßstab dargestellt.

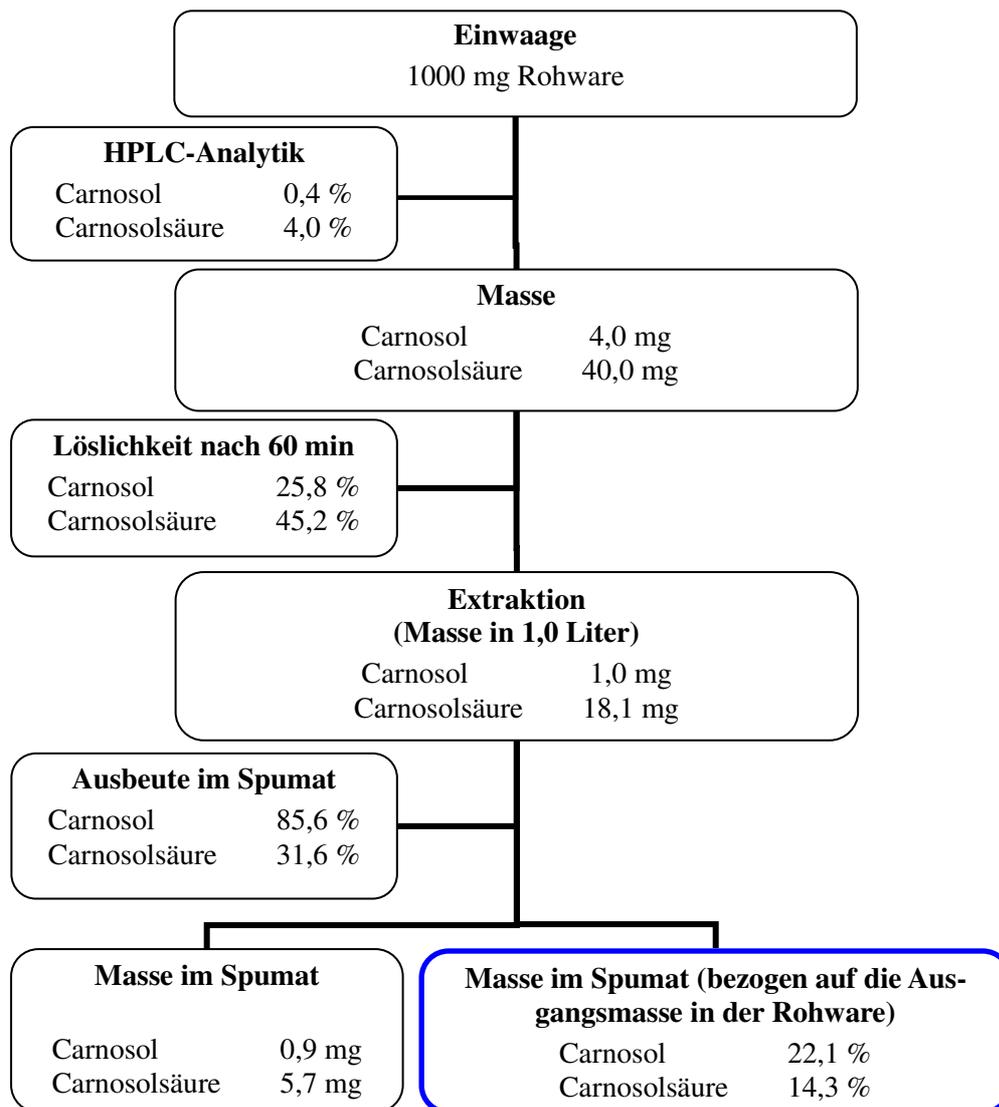


Abbildung 103: Massenbilanz von Carnosol und Carnosolsäure – Extraktion und Zerschäumung im Labormaßstab.

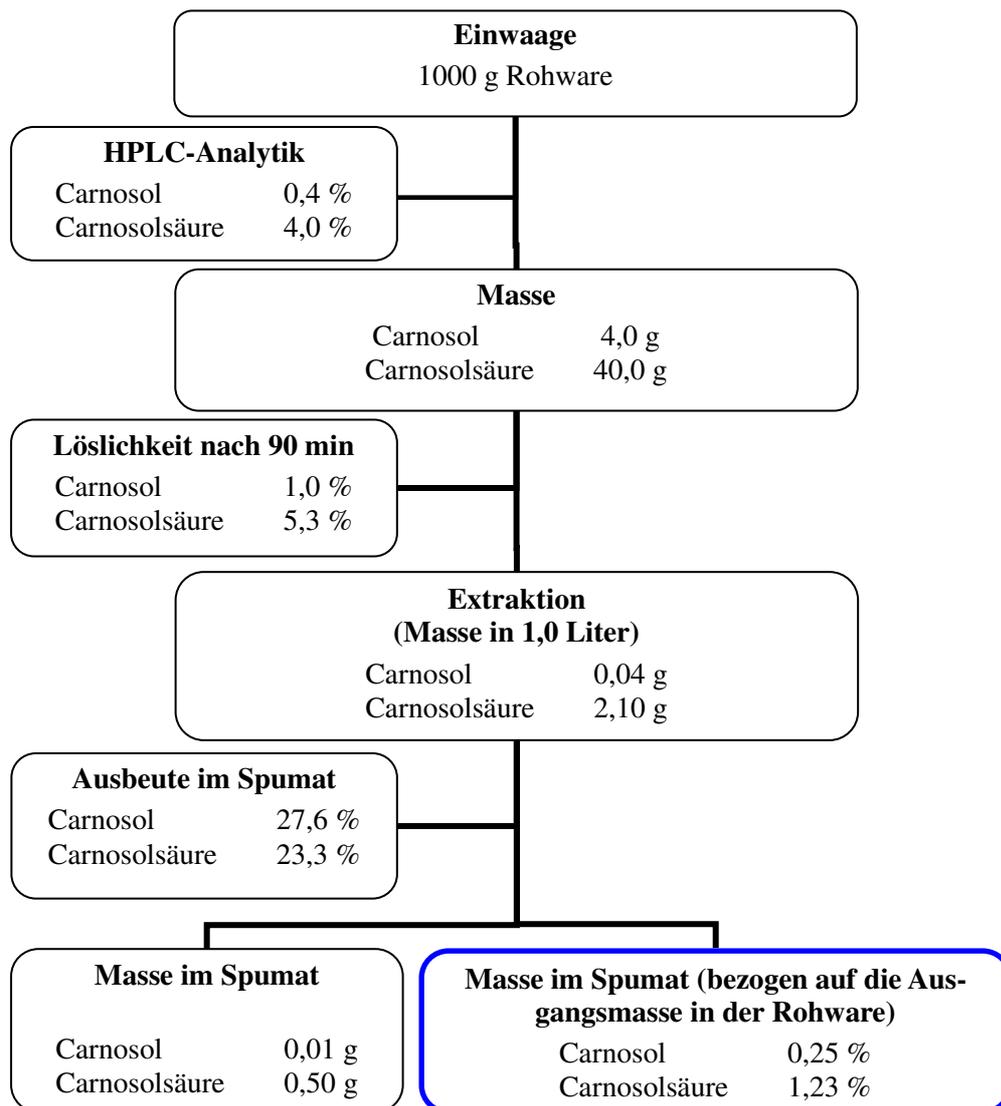


Abbildung 104: Massenbilanz von Carnosol und Carnosolsäure – Extraktion und Zerschäumung im halbertechnischen Maßstab.

Bei Betrachtung der Massenbilanzen erscheint es sinnvoller, lediglich Hopfenbitterstoffe mittels Zerschäumung im halbertechnischen Maßstab anzureichern und auf die Herstellung von Carnosolsäure-Extrakten zu verzichten. Der Grund hierfür liegt in der vergleichsweise geringen Löslichkeit von Carnosolsäure im halbertechnischen Maßstab. Bei Optimierung der Zerschäumungsapparatur durch beispielsweise Einbauten zur Temperierung der wässrigen Lösung können höhere Löslichkeitswerte erreicht werden (siehe Labormaßstab) und dementsprechend die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe aus der Rosmarinpflanze quantitativ besser im Spumat angereichert werden.

5.2.9 Sensorische Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand

Im Hinblick auf eine Spumatweiterverarbeitung bzw. direkte Verwendung des mittels Zerschäumung hergestellten (hoch-)konzentrierten pflanzlichen Extraktes bleibt unter Berücksichtigung der sensorischen Eigenschaften folgendes festzuhalten:

Im Vergleich zu Vorlage und Rückstand lässt sich das durch Zerschäumung im Labor- und halbtechnischen Maßstab gewonnene Spumat als deutlich weniger farbintensiv beurteilen. Der in der pflanzlichen Rohware enthaltene natürliche Farbstoff Chlorophyll ist u.a. aufgrund seines unpolaren Phytylrestes in polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Wasser, schlecht löslich. Aufgrund der Färbung von Vorlage und Rückstand geht zwar eine gewisse Menge des Farbstoffes in Lösung, lagert sich jedoch nicht an die Gasblasen an, was ein vergleichsweise farbloseres Spumat zur Folge hat.

Die im Vergleich zur Vorlage schwächere Ausprägung des olfaktorischen Sinneseindrucks im Spumat (hopfig bzw. würzig), lässt sich dadurch begründen, dass die in der jeweiligen pflanzlichen Rohware enthaltenen leichtflüchtigen Aromastoffe während der Zerschäumung ausgetrieben werden.

5.2.10 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab

Die bei der Durchführung von Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab zum Einsatz kommenden Materialien, wie Rohware, Lösungsmittel, Strom und Gas, sind im wesentlichen an der Zusammensetzung der Gesamtkosten eines Zerschäumungsprozesses beteiligt (siehe Tabelle 39). Der Stromverbrauch der Pumpe in Kilowattstunden berechnet sich durch die Betriebszeit in Stunden multipliziert mit der elektrischen Leistung. Letzgenannte beträgt bei der hier zum Einsatz kommenden Pumpe 0,2 kW.

Aufgrund der hohen Schwankungsbreite der Personalkosten, werden diese hier nicht berücksichtigt. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass die einmalig anfallenden Anschaffungskosten der Zerschäumungsapparatur ca. 1.500 € (nach Abzug von 270 € Versandkosten) betragen.

Tabelle 39: Preisübersicht der bei der Zerschäumung verwendeten Materialien.

Material	Menge	Preis (€) pro Menge
Rosmarin	1,0 kg	3,12
Doldenhopfen	1,0 kg	3,80
Wasser (Frisch- und Abwasser)	1,0 m ³	3,20
Stickstoff (gasförmig)	1,0 L	0,05
Strom	1 kWh	0,14

Die Berechnung erfolgt anhand der im halbtechnischen Maßstab ermittelten optimalen Extraktions- und Zerschäumungsbedingungen zur effektiven Anreicherung der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (siehe Tabelle 40 und Tabelle 41).

Tabelle 40: Kostenübersicht für ein 60 minütiges Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab (*Humulus lupulus* L.).

Material	Menge	Kosten (€)
Rohware	1,0 kg	3,80
Wasser (Frisch- und Abwasser)	100,0 L	0,32
Stickstoff	200,0 L/h	10,00
Strom	0,20 kWh	0,03
Gesamtkosten	-	14,15

Tabelle 41: Kostenübersicht für ein 40 minütiges Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab (*Rosmarinus officinalis* L.).

Material	Menge	Kosten (€)
Rohware	1,0 kg	3,12
Wasser (Frisch- und Abwasser)	100,0 L	0,32
Stickstoff	200,0 L/h	6,70
Strom	0,13 kWh	0,02
Gesamtkosten	-	10,16

Die Herstellung eines Hopfenextraktes mittels Zerschäumung, in welchem die Humulonmenge im Mittel 4,0 g, die Lupulonmenge im Mittel mit 1,2 g sowie die während der Herstellung der wässrigen Hopfenlösungen entstehenden Isohumulone im Mittel mit 1,0 g in ca. 2,0 % Spumatvolumen (in bezug auf das eingesetzte Vorlagevolumen) enthalten sind, können aufgrund der geringen Mengen resp. Ausbeuten ($R_{\text{Humulone}} = 7,0 \%$; $R_{\text{Lupulone}} = 2,0 \%$) zwar nicht zur Bierbitterung, jedoch zur Verwendung im pharmazeutischen Bereich eingesetzt bzw. weiterverarbeitet werden.

Die Carnosolmenge ist im Mittel mit 0,01 g, die Carnosolsäuremenge im Mittel mit 0,50 g in ca. 2,2 % Spumatvolumen (in bezug auf das eingesetzte Vorlagevolumen) nach Zerschäumung der wässrigen Rosmarinlösungen enthalten. Die Ausbeuten sind mit $R_{\text{Carnosol}} = 0,25 \%$ und $R_{\text{Carnosolsäure}} = 1,23 \%$ zwar gering, jedoch aufgrund der Mengen bereits ausreichend, um den Extrakt in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie zu verwenden (siehe 2.9.2).

Insbesondere aufgrund der sensorischen Beurteilung der mittels Zerschäumung hergestellten pflanzlichen Extrakte lassen sich Rückschlüsse auf ihre jeweilige Reinheit ziehen. Da sie, wie bereits beschrieben, in der Ausprägung des jeweiligen olfaktorischen und visuellen Sinnesindrucks im Vergleich zur Vorlage schwächer ausfallen, ist dies durch den Verbleib der an der Ausprägung beteiligten Substanzen (Farb- und Aromastoffe) in der Vorlage bzw. die Austreibung von leichtflüchtigen Substanzen während der Zerschäumung zu begründen.

6 Zusammenfassung

Erstmals wurde im Rahmen dieser Arbeit die Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbertechnischen Maßstab am Beispiel von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L. ermittelt.

Die Brau-, Lebensmittel-, Kosmetik- und Pharmabranche weist zurzeit eine stetig steigende Nachfrage nach pflanzlichen Produkten auf. Wird bei der Herstellung auf Zutaten aus ökologischem Anbau zurückgegriffen und / oder lässt sich der Produktionsprozess als schonend für Mensch und Umwelt charakterisieren, bringt es für das Unternehmen in zahlreicher Hinsicht Vorteile mit sich. Neue Absatzmärkte können erschlossen, höhere Preise im Vergleich zu konventionell hergestellten Produkten erzielt und bestenfalls ein Imagegewinn verzeichnet werden.

Für die Herstellung von hochkonzentrierten, hochreinen pflanzlichen Extrakten kommen zurzeit verschiedene Verfahren in der Industrie zum Einsatz. So kann beispielsweise auf die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid oder Alkohol als Lösungsmittel zurückgegriffen werden. Vorteile beim Einsatz von Extrakten gegenüber der pflanzlichen Rohware liegen, sofern sie als „Zutat“ bei der Herstellung eines Produktes Verwendung finden, aus verfahrenstechnischer Sicht in der leichteren Handhabung. So müssen nicht gelöste Pflanzenteile, wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Doldenhopfen im Bierherstellungsprozess anfallen, nicht zusätzlich abgeschieden werden. Da sie lediglich die wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe enthalten, können sie gezielter eingesetzt werden. Stellt der Extrakt bereits ein zu konsumierendes Endprodukt dar, so sollten die an der Extraktion beteiligten Lösungsmittel nicht oder nur noch in Spuren vorhanden sein. Allerdings können die Extraktionsverfahren trotz jahrelanger Anwendung und der damit verbundenen stetigen Optimierung noch immer als anlagen- und arbeitsintensiv charakterisiert werden.

Eine Alternative bietet daher die Zerschäumungsanalyse. Sie beruht auf dem Prinzip, die in Wasser gelösten wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe mittels Schaumgenerierung durch Einleiten von Gas im sogenannten Spumat zu separieren und bestenfalls anzureichern. Vorteile liegen in dem Verzicht auf Lösungsmittel, der Verwendung von kostengünstigen Materialien zum Bau der Apparatur und der geringen Beanspruchung von Material und Arbeitskraft.

Der wesentliche Teil dieser Arbeit zielte daher darauf ab, eine Aussage über die Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbtechnischen Maßstab zu treffen, so dass diese als alternatives Extraktionsverfahren in der Industrie Verwendung finden kann. In vorangegangenen Arbeiten konnte erfolgreich gezeigt werden, dass wertgebende Pflanzeninhaltsstoffe im Labormaßstab zerschäumbar und somit im Spumat anreicherbar sind. Darauf aufbauend wurden wässrige Lösungen unter Verwendung von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L. hergestellt, die optimalen Bedingungen hinsichtlich Löslichkeit, Anreicherung und Wiederfindung der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe (Hopfen: Isohumulone, Humulone, Lupulone; Rosmarin: Carnosol und Carnosolsäure) im Labormaßstab ermittelt und diese dann erstmals in den halbtechnischen Maßstab transferiert.

Die Durchführung der Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab erfolgte im Hinblick auf die Maßstabsvergrößerung an unterschiedlich dimensionierten Apparaturen (maximales Vorlagevolumen: 5,0 L). Zur Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab kamen Volumina von 20,0 L bis zu 200,0 L zum Einsatz. Je nach Vorlagevolumen konnte die Säulengeometrie angepasst werden.

Die an dem Extraktions- und anschließenden Zerschäumungsprozess beteiligten Faktoren, wie Einwaagemenge (Rohware), Lösungsmittelvolumen und -temperatur (Wasser), pH-Wert, Dauer, Gasflussrate, Porosität der Fritte, Säulengeometrie, Schaumhilfsmittel und Vorlagevolumen wurden hinsichtlich der Löslichkeit, Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute ermittelt und optimiert.

Die Löslichkeit der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe war bei kleineren Volumina (≤ 50 L) durchaus zufriedenstellend. Bei größeren Volumina (≥ 100 L) und der Verwendung von Rosmarin-Rohware ließen sich lediglich 5,3 % Carnosolsäure lösen, was sich durch fehlende Temperierbarkeit der Flüssigkeit in den Vorlagebehältern der benutzten Industrieanlage im halbtechnischen Maßstab begründet.

Im Hinblick jedoch auf Anreicherung und Wiederfindung resp. Ausbeute der wertgebenden Pflanzeninhaltsstoffe konnten gute Werte ($ER_{\text{Isohumulone}}: 2,5$; $ER_{\text{Humulone}}: 11,0$; $ER_{\text{Lupulone}}: 13,0$; $R_{\text{Hopfen}}: 4,0 - 11,0 \%$; $ER_{\text{Carnosol}}: 12,5$; $ER_{\text{Carnosolsäure}}: 7,5$; $R_{\text{Rosmarin}} \geq 20,0 \%$) im halbtechnischen Maßstab erzielt werden.

Auch hinsichtlich der im Spumat enthaltenen Mengen und der daraus resultierenden Wirtschaftlichkeit der mittels im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Zerschäumungen wurden erste Tendenzen ermittelt. Erreicht man beispielsweise höhere Löslichkeitswerte der Pflanzeninhaltsstoffe durch Modifikation der zurzeit im halbtechnischen Maßstab betriebenen Zerschäumungsapparatur, können vergleichsweise höhere Substanzmengen angereichert werden. Somit werden größere Mengen an wertvollen Pflanzeninhaltsstoffen bei gleichbleibenden Herstellungskosten gewonnen.

Somit bleibt festzuhalten, dass die Zerschäumungsanalyse als alternatives Verfahren zur Herstellung von pflanzlichen Extrakten im halbtechnischen, und damit wohl auch im großtechnischen Maßstab herangezogen werden kann. Da dies jedoch im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführt wurde, kann diesem Verfahren im Hinblick auf die Prozessoptimierung im halb- und großtechnischen Maßstab bei gleichzeitiger Verwendung anderer Pflanzensorten mit wertvollen Inhaltsstoffen noch ein nahezu unerschöpfliches Potential für weitere Forschungsprojekte bescheinigt werden.

Literaturverzeichnis

- [AHMAD 1975] Ahmad, S.I., *Laws of foam formation and foam fractionation I & II*. Separation Science, 1975. **10**: p. 673-700.
- [ARUOMA, et al. 1992] Aruoma, O.I., et al., *Antioxidant and prooxidant properties of active rosemary constituents: carnosol and carnosic acid*. Xenobiotica, 1992. **22**(2): p. 257-268.
- [BACKLEH 2001] Backleh, M. (2001). *Zur Effizienz der Zerschäumungsanalyse bei der Anreicherung von Inhaltsstoffen aus pflanzlichen Lebensmitteln*, Dissertation, Institut für Lebensmitteltechnologie und Analytische Chemie u. Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie (Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt), TU München, p. 205
- [BAMFORTH 2006] Bamforth, C.W., *Brewing*. 2006, Cambridge: Bamforth, C.W.
- [BAMFORTH 2000] Bamforth, C.W., *Making sense of flavor change in beer*. MBAA TQ, 2000. **37**: p. 165-171.
- [BAMFORTH 2001] Bamforth, C.W., *Oxido-reduction processes and active forms of oxygen in aqueous systems*. Cerevisiae, 2001. **26**: p. 149-154.
- [BAMFORTH 1999] Bamforth, C.W., *The science and understanding of the flavour stability of beer: A critical assessment*. Brauwelt International, 1999. **2**: p. 98-110.
- [BANERJEE, et al. 1993] Banerjee, R., R. Agnihotri, und B.C. Bhattacharyya, *Purification of alkaline protease of Rhizopus oryzae by foam fractionation*. Bioprocess and Biosystems Engineering, 1993. **9**(6): p. 245-248.
- [BARTH-HAAS-GROUP 2006] Barth-Haas-Group (2006). *Der Barth Bericht - Hopfen 2006/2007*. Available from: <http://www.barthhaasgroup.com> (20.02.2008).
- [BARTSCH 1926] Bartsch, O., *Über Schaumsysteme*. Kolloidchemische Beihefte, 1926. **10**.
- [BENITEZ, et al. 1997] Benitez, J.L., et al., eds. *European Brewery Convention Manual of Good Practice: Hops and Hop Products*. ed. 1997, Fachverlag Hans Carl: Nürnberg.
- [BERNER 2007] Berner, S.H. (2007). *Anreicherung und Separation von pathologischem Prionprotein (PrP^{Sc}) aus Rinderhirn mittels Zerschäumungsanalyse*, Dissertation, Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie, TU München, p. 153
- [BIENDL und ANDEREGG 2005] Biendl, M. und P. Andereg, *Modification of the method Analytica-EBC 7.7 (alpha- and beta-acids in hops and hop products by HPLC)*. Monatsschrift für Brauwissenschaft, 2005. **3/4**: p. 32-34.

- [BIENDL und SOERENSEN 2004] Biendl, M. und S.B. Soerensen, *Determination of iso- α -acids and reduced iso- α -acids (Rho, Tetra, Hexa) in hop products by HPLC using a modified version of Analytica-EBC Method 7.8*. Monatschrift für Brauwissenschaft, 2004. **7/8**: p. 44-45.
- [BILGE 2005] Bilge, D. (2005). *Die Gewinnung und Wiederverwendung von Schaumproteinen und anderen Wertbestandteilen mittels Cross-Flow-Ultrafiltration aus Prozessbieren und weiteren Brauereiabfallprodukten*, Dissertation, Fakultät III - Prozesswissenschaften, TU Berlin, p. 132
- [BR-ONLINE 2007] BR-online (2007). *Von der Dolde zur Pille - Hopfen als Arznei* Available from: <http://www.br-online.de/alpha/campus/vor0712/20071217.shtml> (07.12.2007).
- [BRACKMANN 1999] Brackmann, B., *Trends in Körperpflegemitteln*. SÖFW-Journal, 1999. **4**: p. 56-59.
- [BRIESKORN und DÖMLING 1969] Brieskorn, C. und H.J. Dömling, *Carnosolsäure, der Wichtige Antioxidative Wirksame Inhaltsstoff des Rosmarin- und Salbeiblattes*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 1969. **41**: p. 10-16.
- [CHENG und HUANG 1988] Cheng, M.H. und S.D. Huang, *Solvent sublation and adsorbing colloid flotation of direct red*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **126**(1): p. 346-354.
- [CUVELIER, et al. 1994] Cuvelier, M.-E., C. Berset, und H. Richard, *Antioxidant Constituents in Sage (Salvia Officinalis)*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1994. **42**: p. 665-669.
- [CUVELIER, et al. 1996] Cuvelier, M.-E., H. Richard, und C. Berset, *Antioxidative Activity and Phenolic Composition of Pilot-Plant and Commercial Extracts of Sage and Rosemary*. Journal of the American Oil Chemist`s Society, 1996. **73**(5): p. 645-652.
- [DARTON, et al. 2004] Darton, R.C., S. Supino, und K.J. Sweeting, *Development of a Multi-stage Foam Fractionation Column*. Chemical Engineering and Processing, 2004. **43** p. 477-482.
- [DAVIS, et al. 1949] Davis, S.G., C.R. Fellers, und J.R. Esselen, *Foam Fractionation Procedures in the Isolation of Fruit Proteins*. Journal of Food Technology, 1949. **3**: p. 198-201.
- [DE COOMAN, et al. 2000] De Cooman, L., et al., *Alterations of the profiles of iso- α -acids during beer ageing, marked instability of trans-iso- α -acids and implications for beer bitterness consistency in relation to tetrahydroiso- α -acids*. Journal of the Institute of Brewing, 2000. **106**: p. 169-178.

- [DE LUCENA, et al. 1996] de Lucena, S., E. Miranda, und C. Santana, *The Effect of External Reflux on the Foam Fractionation of Proteins*. Journal of Applied Biochemistry and Biotechnology, 1996. **57/58**: p. 57-65.
- [DEI 2007] dei (2007). *Voll im Trend*. Available from: <http://www.dei.de> (21.01.2008).
- [DÖRFLER 2002] Dörfler, H.-D., ed. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. ed. 2002, Springer-Verlag: Berlin.
- [DORMAN und LEMLICH 1965] Dorman, D.C. und R. Lemlich, *Separation of Liquid Mixtures by Non-Foaming Bubble Fractionation*. Nature, 1965. **207**: p. 145-146.
- [DOYLE 2003] Doyle, F.M., *Ion Flotation — its potential for hydrometallurgical operations*. International Journal of Mineral Processing, 2003. **72**: p. 387-399.
- [ERDELMEIER und KOCH 2003] Erdelmeier, C. und E. Koch, *Preparation of hop extracts and use in the prophylaxis and therapy of estrogen deficiency related diseases*, W.S.G. Co., Editor. 2003: Germany. p. 37.
- [FRANKEL und HUANG 1996] Frankel, E.N. und S.W. Huang, *Evaluation of Antioxidant Activity of Rosemary Extracts, Carnosol and Carnosic Acid in Bulk Vegetable Oils and Fish Oil and their Emulsions*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. **72**: p. 201-208.
- [GEHLE, et al. 1991] Gehle, R., T. Kramer, und K. Schügerl, *Countinuous cultivation and flotation of Hansenula polymorpha and Saccharomyces cerevisiae in an integrated pilot plant reactor-flotation column-system*. Journal of Biotechnology, 1991. **17**: p. 147-154.
- [GERKEN 2005] Gerken, B.M. (2005). *Zur Effizienz der Anreicherung und Isolierung von Oxidoreduktasen mit Hilfe der Zerschäumungsanalyse*, Dissertation, Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie, TU München, p. 174
- [GLAS 1999] Glas, K., *Oberflächenspannung - ein zunehmend aktuelles Thema in der Brauerei*. Der Weihenstephaner, 1999. **2**: p. 98-101.
- [GNOTKE 2004] Gnotke, O. (2004). *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Bestimmung von veränderlichen Blasengrößen und Blasengrößenverteilungen in turbulenten Gas-Flüssigkeits-Strömungen*, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt, p. 180
- [GRIEVES 1982] Grieves, R.B., *Adsorptive Bubble Separation Methods*. Treatise on Analytical Chemistry, 1982. **1**: p. 371-448.

- [GSCHWENDTNER 2000] Gschwendtner, O. (2000). *Anreicherung von Pflanzenproteinen mit Hilfe der adsorptiven Zerschäumung*, Dissertation, Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie, TU München, p. 146
- [HAß, et al. 2004] Haß, E.-C., R. Ottensmeyer, und A. Wittstock, *Schaumcharakterisierung mit optischen Messtechniken und PC-gestützter Bildverarbeitung*. Technisches Messen, 2004. **71**: p. 603-612.
- [HOLLAND, et al. 1983] Holland, C.R., M.S. Otterburn, und P. McComiskey, *Froth flotation as a means of protein extraction from mussels*. Journal of Food Technology, 1983. **18**: p. 195-205.
- [HOPIA, et al. 1996] Hopia, A.I., et al., *Effect of Different Lipid Systems on Antioxidant Activity of Rosemary Constituents Carnosol and Carnosic Acid with and without alpha-Tocopherol*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996. **44**(8): p. 2030-2036.
- [HÜCKSTEDT 1965] Hückstedt, G., *Aquarientechnik*. 1965, Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung. 89-93.
- [HUGHES und MARINOVA 1997] Hughes, P.S. und G. Marinova, *Variations in iso-alpha-acids distribution and behaviour of different products*. Brewer's Guardian, 1997. **126**(3): p. 26-29.
- [HUGHES, et al. 1997] Hughes, P.S., et al. *Differential behaviour of cis- and trans-iso-alpha-acids*. in *European Brewing Convention Congress Proceedings*. 1997.
- [HUSSENOT, et al. 1998] Hussenot, J., S. Lefebvre, und N. Brossard, *Open-air treatment of wastewater from land-based marine fish farms in extensive and intensive systems: current technology and future perspectives*. Aquatic Living Resources, 1998. **11**(4): p. 297-304.
- [HUYAERE, et al. 2003] Huvaere, K., et al., *Radicaloid-type oxidative decomposition of beer bittering agents revealed*. Chemistry - A European Journal, 2003. **9**: p. 4693-4699.
- [HVG 2007] HVG (2007). *Die Charakterisierung der Hopfensorten*. [Hopfensorten]; Available from: <http://www.hvg-germany.de> (07.12.2007).
- [IWF 2002] IWF (2002). *Erfolg durch Wissensvideos*. [Schaumzerstörer]; Available from: <http://www.iwf.de/IWF> (17.01.2008).
- [JASKULA, et al. 2007] Jaskula, B., et al., *Hopping Technology in Relation to Beer Bitterness Consistency and Flavor Stability*. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 2007. **65**(1): p. 38-46.

- [JENKINS, et al. 1972] Jenkins, D., J. Scherfig, und D.W. Eckhoff, *Application of adsorptive bubble separation techniques to waste water treatment*, in *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, R. Lemlich, Editor. 1972, Academic Press: New York. p. 219-242.
- [KALTNER, et al. 2001] Kaltner, D., et al. *Investigations of the influence of hop products on the microbiological stability of beer*. in *Proceedings of the EBC-Congress*. 2001.
- [KARGER und DE VIVO 1968] Karger, B.L. und D.G. De Vivo, *General survey of adsorptive bubble separation processes*. *Separation Science*, 1968. **3**(5): p. 393-424.
- [KING und DUINEVELD 1999] King, B.M. und C.A.A. Duineveld, *Changes in bitterness as beer ages naturally*. *Food Quality and Preference*, 1999. **10**: p. 315-324.
- [KINOSHITA, et al. 2003] Kinoshita, T., et al., *A Study on Gold(III) Recovery Via Foam Separation with Nonionic Surfactant in Batch Mode*. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2003. **2**(2): p. 71-82.
- [KNORR und KREMKOW 1972] Knorr, F. und K. Kremkow, *Chemie und Technologie des Hopfens*. 1972, Nürnberg: Verlag Hans Carl.
- [KONDURU 1992] Konduru, R., *Adsorptive Studies of Aqueous Zinc Ions by Foam Fractionation in Simple Mode*. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1992. **25**(5): p. 555-560.
- [LANGE 1972] Lange, H., *Schäume und ihre Stabilität*. VDI-Berichte, 1972. **182**: p. 71-77.
- [LEMLICH 1968] Lemlich, R., *Adsorptive Bubble Separation Methods*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1968. **60**(10): p. 16-29.
- [LEMLICH 1972a] Lemlich, R., ed. *Adsorptive bubble separation techniques*. ed. 1972a, Academic Press: New York.
- [LEMLICH 1972b] Lemlich, R., *Adsubble Methods*. *Recent Development in Separation Science*, 1972b. **1**: p. 113-127.
- [LEMLICH 1961] Lemlich, R., *Foam Fractionation with Reflux*. *Science*, 1961. **34**: p. 3473.
- [LIEBEREI und REISDORFF 2007] Lieberei, R. und C. Reisdorff, eds. *Nutzpflanzenkunde*. ed. Vol. 7. vollständig überarbeitete Auflage. 2007, Thieme Verlag: Stuttgart. 530.
- [LIMA und VARLEY 1996] Lima, F.V. und J. Varley, *Foam Fractionation of Proteins. Modeling of a Semi-Batch Operation*. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1996. **782**(1): p. 375-390.
- [LIN und LO 1996] Lin, H.S. und C.C. Lo, *Treatment of textile wastewater by foam flotation*. *Environmental Technology*, 1996. **7**: p. 841-849.

- [LINKE 2006] Linke, D. (2006). *Extrazelluläre Enzyme aus Pleurotus sapidus - Produktion, Charakterisierung und Isolierung mittels präparativer Zerschäumung*, Dissertation, Institut für Lebensmittelchemie, Universität Hannover, p. 73
- [LOHA, et al. 1997] Loha, V., R.D. Tanner, und A. Prokop, *The effect of pectinase on the bubble fraction of invertase from α -amylase*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1997. **63-65**: p. 395-408.
- [LUIS, et al. 1994] Luis, J.G., et al., *Hydroxylated Abietane Diterpenes from Salvia melifera*. Phytochemistry, 1994. **35**: p. 1373-1374.
- [MAAS 1974] Maas, K., *Adsorptive Bubble Separation Methods*, in *Methodicum Chemicum*. 1974, Academic Press: New York. p. 165-171.
- [MAAS 1969] Maas, K., *A new type of Adsubble Methods: Booster Bubble Fractionation – hastened and improved bubble fractionation of low-foaming solutions*. Separation Science, 1969. **4(6)**: p. 457-465.
- [MAHNE 1971] Mahne, E.J., *Foam Separation Process*. Chemistry in Canada, 1971. **23(3)**: p. 32-33.
- [MANEGOLD 1953] Manegold, E., ed. *Schaum*. ed. 1953, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft mbH: Heidelberg.
- [MEBAK 1996a] MEBAK, *Brautechnische Analysenmethoden*. Vol. III. 1996a.
- [MEBAK 1996b] MEBAK, *Brautechnische Analysenmethoden*. Vol. I. 1996b.
- [MINDT und OTTOW 2006] Mindt, H.-W. und W. Ottow, *Bericht von Ingenieurbüro für angewandte Strömungsmechanik - Themengebiet Schaum*. 2006.
- [MONTERO, et al. 1993] Montero, G.A., T.F. Kirchner, und R.D. Tanner, *Bubble and foam concentration of cellulase*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1993. **39/40**: p. 467-475.
- [NARZISS 1992] Narziss, *Die Technologie der Würzbereitung*. Die Bierbrauerei. Vol. 2. 1992, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
- [OKAMURA, et al. 1994] Okamura, N., et al., *High-performance liquid chromatographic determination of carnosic acid and carnosol in Rosmarinus officinalis and Salvia officinalis*. Journal of Chromatography, 1994. **679**: p. 381-386.
- [OKAMURA, et al. 1994] Okamura, N., et al., *Flavonoids in Rosmarinus officinalis Leaves*. Phytochemistry, 1994. **37(5)**: p. 1463-1466.

- [ONO und MAYE 2006] Ono, M. und J.P. Maye, *Beta-acids of hops as antidiabetics*, I. John I. Hass, Editor. 2006: USA.
- [OSTWALD und MISCHKE 1940a] Ostwald, W. und W. Mischke, *Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. I.* Colloid & Polymer Science, 1940a. **90**(1): p. 17-25.
- [OSTWALD und MISCHKE 1940b] Ostwald, W. und W. Mischke, *Untersuchungen über Zerschäumung mit besonderer Rücksicht auf Fragen der angewandten Chemie. III.* Colloid & Polymer Science, 1940b. **90**: p. 205-215.
- [OSTWALD und SIEHR 1937] Ostwald, W. und A. Siehr, *Über Zerschäumungsanalyse, II.* Colloid & Polymer Science, 1937. **79**(1): p. 11-15.
- [OSTWALD, et al. 1941] Ostwald, W., A. Siehr, und W. Mischke, eds. *Zerschäumungsanalyse. Die Methoden der Fermentforschung*, ed. E. BamannK. Myrback. 1941. 1467–1474.
- [PAHL und MEINECKE 2002] Pahl, M.H. und H. Meinecke (2002). *Kugelschaum - Polyederschaum*. Available from: <http://www.iwf.de> (15.01.2008).
- [PARNHAM und KESSELRING 1985] Parnham, M.J. und K. Kesselring, *Rosmarinic acid*. *Drugs of the Future*, 1985. **10**(756-757).
- [PERMCOSGMBH 2007] PermcosGmbH (2007). *Rosmarin Extrakt*. Available from: <http://www.permcos.com> (21.02.2008).
- [PINFOLD 1970] Pinfold, T.A., *Adsorptive Bubble Separation Methods*. *Separation Science*, 1970. **5**(4): p. 379-384.
- [PRINS 1988] Prins, A., ed. *Principles of Foam Stability*. *Advances in Food Emulsions and Foam*, ed. E. Dickinson. 1988, Elsevier Applied Science: London.
- [RANDEL 2005] Randel, G. (2005). *Einfluss von Inhaltsstoffen aus Rosmarinus officinalis auf die Bildung von heterozyklischen Aminen und deren matrixabhängige Thermostabilität*, Dissertation, Institut für Humanernährung und Lebensmittelkunde, Christian-Albrechts-Universität Kiel, p. 202
- [RAPS 2008] RAPS (2008). *Bestimmung von Carnosolsäure mittels HPLC*, Applikation, Adalbert Raps Forschungszentrum, Kulmbach, p. 2
- [REICHHEIMER, et al. 1996] Reichheimer, S.L., et al., *Antioxidant Activity of Lipid-Soluble Phenolic Diterpenes from Rosemary*. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 1996. **73**(4): p. 507-514.

- [RITSCHEL, et al. 1989] Ritschel, W.A., et al., *Percutaneous absorption of rosmarinic acid in the rat*. Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology 1989. **11**: p. 345-353.
- [RODGERS 1972] Rodgers, N.E., *Foam separation of gluten and starch*. 1972, Pillsbury Co.: United States of America.
- [RÖMPP-ONLINE 2005a] Römpp-Online (2005a). *Detergenzien*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Detergenzien) (15.01.2008).
- [RÖMPP-ONLINE 2007] Römpp-Online (2007). *Grenzflächenaktive Stoffe*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Grenzflächenaktive Stoffe) (19.02.2008).
- [RÖMPP-ONLINE 2005b] Römpp-Online (2005b). *Grenzflächenspannung*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Grenzflächenspannung) (19.02.2008).
- [RÖMPP-ONLINE 2008] Römpp-Online (2008). *Humulone*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Humulone) (01.02.2008).
- [RÖMPP-ONLINE 2005c] Römpp-Online (2005c). *Isohumulon*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Isohumulon) (16.12.2007).
- [RÖMPP-ONLINE 2005d] Römpp-Online (2005d). *Lupulone*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Lupulone) (01.12.2007).
- [RÖMPP-ONLINE 2005e] Römpp-Online (2005e). *Micellen*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Micellen) (19.02.2008).
- [RÖMPP-ONLINE 2002] Römpp-Online (2002). *Oberflächenspannung*. Available from: <http://www.roempp.com> (Stichwort: Oberflächenspannung) (19.02.2008).
- [SAKAMOTO und KONINGS 2002] Sakamoto, K. und W.N. Konings, *Anti-microbial effects of hop*. Cerevisiae, 2002. **27**: p. 184-188.
- [SCHILLER, et al. 2006] Schiller, H., et al., *Sedating effects of Humulus lupulus L. extracts*. Phytomedicine, 2006. **13**(8): p. 535-541.
- [SCHILLER 2002] Schiller, K.H. (2002). *Wirkungen von Zubereitungen aus Humulus lupulus L. in pharmakologischen Modellen*, Dissertation, Chemie und Pharmazie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, p. 169
- [SCHONFELD und KIBBEY 1967] Schonfeld, E. und A.H. Kibbey, *Improving Strontium Removal from Solution by Controlled Reflux Foam Separation*. Journal of Nuclear Applications, 1967. **3**: p. 353-359.

- [SCHWARZ und TERNES 1992a] Schwarz, K. und W. Ternes, *Antioxidative constituents of Rosmarinus officinalis and Salvia officinalis. I. Determination of phenolic diterpenes with antioxidative activity amongst tocochromanols using HPLC*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 1992a. **195**(2): p. 95-98.
- [SCHWARZ und TERNES 1992b] Schwarz, K. und W. Ternes, *Antioxidative constituents of Rosmarinus officinalis and Salvia officinalis. II. Isolation of carnosic acid and formation of other phenolic diterpenes*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 1992b. **195**(2): p. 99-103.
- [SCHWARZ und TERNES 1992c] Schwarz, K. und W. Ternes, *Antioxidative constituents of Rosmarinus officinalis and Salvia officinalis. III. Stability of phenolic diterpenes of rosemary extracts under thermal stress as required for technological processes*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 1992c. **195**: p. 104-107.
- [SCHWARZ und TERNES 1993] Schwarz, K. und W. Ternes, *Verwendung von Rosmarinextrakten als natürliche Fettschutzstoffe in der Lebensmittelindustrie*. Food Technology, 1993. **4**: p. 18-21.
- [SEBBA 1962] Sebba, F., ed. *Ion Flotation*. ed. 1962, Elsevier: New York.
- [SHEU und HUANG 1987] Sheu, G. und S. Huang, *Solvent Sublation and Adsorbing Colloid Flotation of Magenta*. Separation Science and Technology, 1987. **22**: p. 2253-2262.
- [SHIN und KIM 2000] Shin, J.S. und S.T. Kim, *Drug extract for osteoporosis, degenerative bone disease and rheumatoid arthritis and extraction method thereof*. 2000: S. Korea.
- [SIMPSON und SMITH 1992] Simpson, W.J. und A.R.W. Smith, *Factors affecting antibacterial activity of hop compounds and their derivatives*. Journal of Applied Bacteriology, 1992. **72**: p. 327-334.
- [SITA 2007] SITA (2007). *Schaumtesten*. Available from: www.sita-messtechnik.de (15.01.2008).
- [SOMASUNDARAN 1972] Somasundaran, P., *Foam separation methods*. Separation and Purification methods, 1972. **1**(1): p. 117-198.
- [TADROS 2005] Tadros, T.F., ed. *Applied Surfactants*. ed. 2005, WILEY-VCH: Weinheim. 634.
- [TÜNNISSEN-HENDRICKS 2007] Tünnissen-Hendricks, T. (2007). *Rosmarin*. Available from: <http://www.heilfastenkur.de> (10.01.2008).
- [URAZEE und NARSIMHAN 1995] Uraizee, F. und G. Narsimhan, eds. *Foam-Based separation of proteins*. Bioseparation Process in Foods, ed. R.K. Singh. 1995. 175-225.

- [VAN KESSEL, et al. 1986] Van Kessel, K.P., E.S. Kalter, und J. Verhoef, *Rosmarinic acid inhibits externa oxidative effects of human polymorphonuclear granulocytes*. Agents and Actions, 1986. **17**: p. 375-376.
- [VERZELE und DE KEUKELEIRE 1991] Verzele, M. und D. De Keukeleire, eds. *Chemistry and Analysis of Hop and Beer Bitter Acids*. Developments in Food Science, ed. Vol. 27. 1991, Elsevier: Amsterdam. 417.
- [VOLODYAEV und VOLODYAEV 2006] Volodyaev, V.S. und I.V. Volodyaev, *Composition possessing with sedative effect (variants)*. 2006: Russia.
- [WALTERS, et al. 1997] Walters, M.T., A.P. Heasman, und P.S. Hughes, *Comparison of (+)-catechin and ferulic acid as natural antioxidants and their impact on beer flavor stability. Part 2: Extended storage trials*. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 1997. **55**: p. 91-98.
- [WEIDNER, et al. 2004/2005] Weidner, E., et al. (2004/2005). *Hochdruckverfahrenstechnik*. Available from: <http://www.lpp.ruhr-uni-bochum.de> (21.02.2008).
- [WENKERT, et al. 1964] Wenkert, E., A. Fuchs, und J.D. McChesney, *Chemical Artifacts from the Family Labiatae*. Journal of Organic Chemistry 1964. **30**: p. 2931-2934.
- [WILHELMY 1863] Wilhelmy, L., *Annalen der Physik*. 1863.
- [ZIMMERMANN 2004] Zimmermann, M. (2004). *Rosmarin*. Available from: <http://www.natur-lexikon.com> (Stichwort: Rosmarin) (10.01.2008).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Adsorptive Gasblasentrennmethoden. Quelle: [LEMLICH 1972b].	4
Abbildung 2:	Polyederschaum mit sichtbarer Struktur der Gibbs-Kanäle. Quelle: [BERNER 2007].	9
Abbildung 3:	Photographische Darstellung des Überganges vom Kugelschaum in den Polyederschaum. Quelle: [PAHL und MEINECKE 2002].	10
Abbildung 4:	Schematische Darstellung der Plateau-Ränder. Quelle: [BERNER 2007].	10
Abbildung 5:	Darstellung der auf die Moleküle wirkenden Kräfte in einer Flüssigkeit (a) und an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampfphase (b). Quelle: [RÖMPP-ONLINE 2002].	11
Abbildung 6:	Verhalten von Tensidmolekülen außerhalb und innerhalb von Flüssigkeit. Die Tenside sind mit einem Strich (hydrophobe Molekülteil) und einem Kreis (hydrophile Molekülteil) an einem Ende des Striches gekennzeichnet. Quelle: [SITA 2007].	12
Abbildung 7:	Schematischer Aufbau und Prinzip der Zerschäumungsapparatur. Quelle: [GSCHWENDTNER 2000].	18
Abbildung 8:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im Batch-Betrieb ohne Schaumrückführung. A: Gas; B: Gasleitung; C: Gasvolumenstromregler; D: Flüssigkeitsbehälter; E: Fritte; F: Säule; G: Schaumüberführung; H: Behälter zur Spumatsammlung. Quelle: Eigene Darstellung.	19
Abbildung 9:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im Batch-Betrieb mit Schaumrückführung. K: Rückführung des zerfallenden Schaums in die Flüssigkeitsvorlage. Quelle: Eigene Darstellung.	20
Abbildung 10:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Einspeisung in die Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.	21
Abbildung 11:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Einspeisung in den Schaum. Quelle: Eigene Darstellung.	22
Abbildung 12:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Rückführung des Schaums (K) und der Einspeisung in die Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.	22
Abbildung 13:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Rückführung des Schaums (K) und der Einspeisung in den Schaum. Quelle: Eigene Darstellung.	23
Abbildung 14:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur zur Durchführung des Kolonnenverfahrens. Quelle: Eigene Darstellung.	23

Abbildung 15:	Aufbau der Zerschäumungsapparatur im halbtechnischen Maßstab. A: Gas; B: Flüssigkeitsbehälter; C: Gasvolumenstromregler; D: Säule mit integriertem separaten Spumatauffanggefäß im oberen Bereich des Zylinders ; E: Behälter zur Sammlung der bereits zerschäumten Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.	24
Abbildung 16:	Detaillierte Darstellung der Zerschäumungssäule im halb-technischen Maßstab. A: Gaszufuhr über Fritte; B: Gasvolumenstromregler; C: Zerschäumungssäule; D: Bereich zum separaten Auffangen des Schaums; E: Schaumsäule; F: evtl. Rückfluss der bereits zerschäumten Flüssigkeit; G: Dreiwegeventil zur Steuerung des bereits zerschäumten Flüssigkeitsstromes. Quelle: Eigene Darstellung.	24
Abbildung 17:	Verhältnis zwischen Vorlage- und Säulenvolumen im Labormaßstab.....	26
Abbildung 18:	Abhängigkeit des für die Schaumbildung zur Verfügung stehenden Volumens vom Vorlagevolumen im halbtechnischen Maßstab bei Verwendung der Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer Länge von 800 mm.	27
Abbildung 19:	Einteilung von Hopfensorten anhand des Verhältnisses zwischen Humulon und Lupulon (KAH = Klassischer Aromahopfen; NKAH = Nachzüchtungen klassischer Aromahopfen; ZAH = Zuchtaromahopfen; QBH = Bitterhopfen, gehobene Qualität; BH = Bitterhopfen). Quelle: [HVG 2007].	38
Abbildung 20:	Chemische Struktur von Humulon (Cohumulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Humulon R: $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, Adhumulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$).	40
Abbildung 21:	Chemische Struktur von Isohumulon (A), <i>cis</i> -Isohumulon (B) und <i>trans</i> -Isohumulon (C).	41
Abbildung 22:	Umlagerung von Humulon (A) zu Isohumulon (B).	41
Abbildung 23:	Chemische Struktur von Lupulon (Colupulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Lupulon R: $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$, Adlupulon R: $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$).	43
Abbildung 24:	Übersicht der auf dem Markt erhältlichen Hopfenprodukte; A: Verwendung im Sudhaus, B: Verwendung als Downstream-Produkt, C: lichtstabile Produkte. Quelle: [BAMFORTH 2006].	46
Abbildung 25:	Verfahrensschritte bei der Herstellung von Hopfenpellets Typ 45 und Typ 90. Quelle: [BAMFORTH 2006].	47
Abbildung 26:	Chemische Struktur von Carnosol und seinen Abbauprodukten Rosmanol und Epirosmanol bzw. 7-Methylepirosmanol sowie von Carnosolsäure, Carnosolsäuremethylester und Rosmarinsäure. Quelle: [BACKLEH 2001].	54
Abbildung 27:	Aufbau einer Zerschäumungsapparatur im kontinuierlichen Betrieb mit Einspeisung in die Flüssigkeit. Quelle: Eigene Darstellung.	63

Abbildung 28:	Ventilstellung (G) im Batch-Zerschäumungsverfahren. Quelle: Eigene Darstellung.	64
Abbildung 29:	Ventilstellung (G) im kontinuierlichen Zerschäumungsbetrieb. Quelle: Eigene Darstellung.	65
Abbildung 30:	HPLC-Chromatogramm zum Nachweis von Isocohumulon (I), Iso-n-humulon (II), Isoadhumulon (III), Cohumulon (IV), n-/ad-Humulon (V), Colupulon (VI) und n-/ad-Lupulon (VII).	67
Abbildung 31:	HPLC-Chromatogramm zum Nachweis von Carnosol (I) und Carnosolsäure (II).	68
Abbildung 32:	Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 5,5 (n = 10). H-LM-1 – H-LM-5: 5,0 / 10,0 / 20,0 / 30,0 / 40,0 g, 1000,0 mL, 5 / 5 / 7 / 14 / 7 d; H-LM-6 und H-LM-7: 40,0 g, 500,0 / 350,0 mL, 7 d; H-LM-8: 80,0 g, 4000,0 mL, 7 d; H-LM-9 und H-LM-10: 5000,0 g, 50000 mL, 10 d, Zusatz von 2,0 g Monoiodessigsäure zu H-LM-10.	85
Abbildung 33:	Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 5,5 ± 0,5 (n = 10).	86
Abbildung 34:	Vergleich der Konzentrationen (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).	86
Abbildung 35:	Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).	87
Abbildung 36:	Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).	88
Abbildung 37:	Konzentration (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).	88
Abbildung 38:	Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).	89
Abbildung 39:	Verlauf der in Lösung gehenden Mengen an Humulonen und Isohumulonen in Abhängigkeit der Extraktionsdauer in H-LM-9 (5,0 kg; 50,0 L; pH 5,0 ± 0,5; T = 10,0 ± 2,0 °C; Normaldruck). Eingefügt sind die Trendlinien mit R ² = 0,67 (Humulone) und R ² = 0,86 (Isohumulone) (n = 10).	90
Abbildung 40:	Oberflächenspannung (mN / m) in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (Mittelwert aus H-LM-9 und H-LM-10; pH 5,0 ± 0,5) (n = 10).	91

Abbildung 41:	Konzentration (ppm) an Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei pH $7,0 \pm 0,5$ (n = 10). R-LM-1: 2,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-2: 1,0 g, 100,0 mL, 1590 min; R-LM-3: 4,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-4: 64,0 g, 4000,0 mL, 60 min; R-LM-5 – R-LM-7: 1,0 g, 50,0 / 20,0 / 10,0 mL, 60 min.....	93
Abbildung 42:	Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei pH $7,0 \pm 0,5$ (n = 10). R-LM-1: 2,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-2: 1,0 g, 100,0 mL, 1590 min; R-LM-3: 4,0 g, 250,0 mL, 60 min; R-LM-4: 64,0 g, 4000,0 mL, 60 min; R-LM-5 – R-LM-7: 1,0 g, 50,0 / 20,0 / 10,0 mL, 60 min.	94
Abbildung 43:	Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-LM-1 – R-LM-3; t = 60 min; n = 10).	95
Abbildung 44:	Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-LM-1 – R-LM-3; pH $7,0 \pm 0,5$; n = 10).	96
Abbildung 45:	Konzentrationsverlauf (ppm) von Carnosol und Carnosolsäure in R-LM-2 (1,0 g, 100,0 mL, 1590 min, pH $7,0 \pm 0,5$; n = 10).	97
Abbildung 46:	Konzentration (g/L) an Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ (n = 10). H-HTM-1: 1,7 kg, 20,0 L, 11 d; H-HTM-2: 2,7 kg, 50,0 L, 12 d; H-HTM-3: 5,0 kg, 100,0 L, 7 d; H-HTM-4: 10,0 kg, 200,0 L, 9 d.	99
Abbildung 47:	Konzentration (g/L) an Isocohumulon, Iso-n-humulone und Isoadhumulon in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ (n = 10). H-HTM-1: 1,7 kg, 20,0 L; H-HTM-2: 2,7 kg, 50,0 L; H-HTM-3: 5,0 kg, 100,0 L; H-HTM-4: 10,0 kg, 200,0 L.....	99
Abbildung 48:	Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ (n = 10). H-HTM-1: 1,7 kg, 20,0 L; H-HTM-2: 2,7 kg, 50,0 L; H-HTM-3: 5,0 kg, 100,0 L; H-HTM-4: 10,0 kg, 200,0 L.	100
Abbildung 49:	Vergleich der Konzentrationen (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).....	101
Abbildung 50:	Konzentration (g/L) an Hopfenbitterstoffen in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH $6,5 \pm 0,5$) (n = 10).....	101
Abbildung 51:	Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH $6,5 \pm 0,5$) (n = 10).....	102

Abbildung 52:	Konzentration (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).....	102
Abbildung 53:	Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).	103
Abbildung 54:	Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 90 min bei pH $7,0 \pm 0,5$ (n = 5).....	104
Abbildung 55:	Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-HTM-2; 90 min; n = 3)	105
Abbildung 56:	Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-HTM-2; pH $7,0 \pm 0,5$; n = 3).....	105
Abbildung 57:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH $3,0 \pm 0,5$, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).....	107
Abbildung 58:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).....	108
Abbildung 59:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH $3,0 \pm 0,5$).....	108
Abbildung 60:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$).	109
Abbildung 61:	Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.	110
Abbildung 62:	Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.....	112
Abbildung 63:	pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).	113
Abbildung 64:	pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).	113

Abbildung 65:	Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 3,0 ± 0,5; 30 min, 18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).	114
Abbildung 66:	Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 30 min, 18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).	115
Abbildung 67:	Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 3,0 ± 0,5; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).	116
Abbildung 68:	Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 3,0 ± 0,5; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).	116
Abbildung 69:	Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 3,0 ± 0,5; 30 min).	118
Abbildung 70:	Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 30 min).	119
Abbildung 71:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad- Lupulon (pH 3,0 ± 0,5; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).	120
Abbildung 72:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isoco-, Iso-n- und Isoadhumulon (pH 3,0 ± 0,5; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).	120
Abbildung 73:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad- Lupulon (pH 3,0 ± 0,5; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).	121

Abbildung 74:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8/ 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).....	121
Abbildung 75:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 0,5 / 1,8; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 900; Vorlagevolumen (mL): 100 / 4000).....	122
Abbildung 76:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 0,5 / 1,8; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 900; Vorlagevolumen (mL): 100 / 4000).....	123
Abbildung 77:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH $6,0 \pm 0,5$; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).	126
Abbildung 78:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).	127
Abbildung 79:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH $6,0 \pm 0,5$).	128
Abbildung 80:	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$).	129
Abbildung 81:	Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min.	130
Abbildung 82:	Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min.....	131
Abbildung 83:	pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	131
Abbildung 84:	pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	132

Abbildung 85:	Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH $6,0 \pm 0,5$; 60 min; 55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	133
Abbildung 86:	Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 60 min; 55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	134
Abbildung 87:	Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH $6,0 \pm 0,5$; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	135
Abbildung 88:	Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH $6,0 \pm 0,5$; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	135
Abbildung 89:	Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH $6,0 \pm 0,5$; 60 min).	136
Abbildung 90:	Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 40 min).	137
Abbildung 91:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad- Lupulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	138
Abbildung 92:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isocohumulon, Iso-n-humulon und Isoadhumulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	138
Abbildung 93:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad- Lupulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	139

Abbildung 94:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isocohumulon, Iso-n-humulon und Isoadhumulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	139
Abbildung 95:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 280,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	140
Abbildung 96:	Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 280,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	141
Abbildung 97:	Menge an gelösten Humulonen und Isohumulonen nach einer Extraktionsdauer von 240,0 h (in mg/L wässrige Lösung). A: maximaler Wert an lösbaren Humulonen (α -Säuregehalt des Doldenhopfens); B: Menge an Humulonen und Isohumulonen bei pH $6,0 \pm 0,2$; C: Menge an Humulonen und Isohumulonen bei pH $2,0 \pm 0,2$	144
Abbildung 98:	Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses von Carnosolsäure : Carnosol ($T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, pH $11,0 \pm 0,5$).	146
Abbildung 99:	Veränderung des Verhältnisses von Vorlage- zu Säulenvolumen bei unterschiedlichem Vorlagevolumen in der Säule mit einem Innendurchmesser von 450 mm und einer maximalen Länge von 800 mm.	154
Abbildung 100:	Veränderung des Verhältnisses von Vorlage- zu Säulenvolumen in der Säule mit einem Innendurchmesser von 55 mm und einer maximalen Länge von 800 mm.	154
Abbildung 101:	Massenbilanz der Hopfenbitterstoffe – Extraktion und Zerschäumung im Labormaßstab.	160
Abbildung 102:	Massenbilanz der Hopfenbitterstoffe – Extraktion und Zerschäumung im halbtechnischen Maßstab.	161
Abbildung 103:	Massenbilanz von Carnosol und Carnosolsäure – Extraktion und Zerschäumung im Labormaßstab.	162
Abbildung 104:	Massenbilanz von Carnosol und Carnosolsäure – Extraktion und Zerschäumung im halbtechnischen Maßstab.	163

- Abbildung A 1: Fotografie der Zerschäumungsapparatur im Labormaßstab. A: Kompletter Aufbau im Batch-Modus unter Verwendung einer Säule mit einem Innendurchmesser von 18 mm und einer Länge von 300 mm; B: Vorlagegefäß und Fritte; C: Schaumsäule und Spumatauffanggefäß. 199
- Abbildung A 2: Fotografie der Zerschäumungsapparatur im halbtechnischen Maßstab. A: Kompletter Aufbau (links: Vorlagebehälter, Bildmitte: Zerschäumungssäule, rechts: Behälter für bereits zerschäumte Flüssigkeit); B: Gasanschluss; C: Zerschäumungssäule..... 199

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anwendungsbeispiele für die verschiedenen adsorptiven Gasblasentrennmethoden. Quelle: [GSCHWENDTNER 2000].....	5
Tabelle 2:	Verhältnis zwischen Säulenlänge und –innendurchmesser in Abhängigkeit des Vorlagevolumens.....	28
Tabelle 3:	Einsatzgebiete des Zerschäumungsverfahrens anhand von Ergebnissen aus bis heute angefertigten Arbeiten (LM: Labormaßstab, HTM: halbtechnischer Maßstab bzw. Anwendung in der Industrie).	35
Tabelle 4:	Einteilung der Hopfensorten. Quelle: [BARTH-HAAS-GROUP 2006].	37
Tabelle 5:	Aufteilung der Welthopfenmenge in diese Gruppierungen mit Angabe der Produktionsmengen an Alphasäuren im Jahr 2006. Quelle: [BARTH-HAAS-GROUP 2006].	38
Tabelle 6:	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Humulon, Co- und Adhumulon.	39
Tabelle 7:	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Iso-n-, Isoco- und Isoadhumulon.....	41
Tabelle 8:	Chemisch-physikalische Eigenschaften von Lupulon, Co- und Adlupulon.	42
Tabelle 9:	Geometrische Spezifikationen der Zerschäumungsapparaturen im Labormaßstab.....	58
Tabelle 10:	Geometrische Spezifikationen der Zerschäumungsapparaturen im halbtechnischen Maßstab.	59
Tabelle 11:	Zusammensetzung der Kongreßwürze (auf 12 % Extrakt berechnet).	62
Tabelle 12:	Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im Labormaßstab.	70
Tabelle 13:	Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab.....	71
Tabelle 14:	Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im Labormaßstab.	72
Tabelle 15:	Herstellung der wässrigen Lösungen zur Anwendung des Zerschäumungsverfahrens im halbtechnischen Maßstab.....	72
Tabelle 16:	Variabel und konstant gehaltene Parameter bei der Durchführung der Zerschäumungsverfahren im Labormaßstab.	73
Tabelle 17:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Gasflussrate (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	74

Tabelle 18:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation des pH-Wertes (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).....	74
Tabelle 19:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Porosität der Fritte (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).....	75
Tabelle 20:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation des Säuleninnendurchmessers (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	75
Tabelle 21:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Säulenlänge (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	76
Tabelle 22:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Zugabe von unterschiedlichen Volumina an Kongreßwürze zur Vorlage (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).....	77
Tabelle 23:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation des Vorlagevolumens (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).....	77
Tabelle 24:	Zerschäumungsparameter im Labormaßstab bei der Variation der Zerschäumungsdauer (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).....	78
Tabelle 25:	Variabel und konstant gehaltene Parameter bei der Durchführung der Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab.	79
Tabelle 26:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Gasflussrate (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	80
Tabelle 27:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation des pH-Wertes (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).....	80
Tabelle 28:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Porosität der Fritte (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).	81
Tabelle 29:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation des Säuleninnendurchmessers (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	81
Tabelle 30:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Säulenlänge (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	82
Tabelle 31:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Zugabe von unterschiedlichen Volumina an Kongreßwürze zur Vorlage (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz; V: Variabel).....	82

Tabelle 32:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation des Vorlagevolumens (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	83
Tabelle 33:	Zerschäumungsparameter im halbtechnischen Maßstab bei der Variation der Zerschäumungsdauer (P: Porosität der Fritte; SF: Schaumfördernde Substanz).	83
Tabelle 34:	Rechenbeispiel zur Nachvollziehbarkeit der ermittelten Löslichkeitswerte.	84
Tabelle 35:	Nachweis von Mikroorganismen in H-LM-9 & H-LM-10.	91
Tabelle 36:	Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch.	123
Tabelle 37:	Beurteilung von Vorlage, Spumat und Rückstand hinsichtlich der Intensität von Farbe und Geruch.	141
Tabelle 38:	Verhältnis zwischen Säulenlänge und –innendurchmesser sowie zwischen maximal möglichem Schaumvolumen und maximal eingesetztem Vorlagevolumen im Labormaßstab.	153
Tabelle 39:	Preisübersicht der bei der Zerschäumung verwendeten Materialien.	165
Tabelle 40:	Kostenübersicht für ein 60 minütiges Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab (<i>Humulus lupulus</i> L.).	165
Tabelle 41:	Kostenübersicht für ein 40 minütiges Zerschäumungsverfahren im halbtechnischen Maßstab (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.).	166
Tabelle A 1:	Messwerte zu Abbildung 32: Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 5,5 (n = 10).	200
Tabelle A 2:	Messwerte zu Abbildung 33: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 5,5 ± 0,5 (n = 10).	201
Tabelle A 3:	Messwerte zu Abbildung 34: Vergleich der Konzentrationen (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).	201
Tabelle A 4:	Messwerte zu Abbildung 35: Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).	202
Tabelle A 5:	Messwerte zu Abbildung 36: Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).	203

Tabelle A 6:	Messwerte zu Abbildung 37: Konzentration (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).	204
Tabelle A 7:	Messwerte zu Abbildung 38: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).	204
Tabelle A 8:	Messwerte zu Abbildung 39: Verlauf der in Lösung gehenden Mengen an Humulonen und Isohumulonen in Abhängigkeit der Extraktionsdauer in H-LM-9 (5,0 kg; 50,0 L; pH 5,0 ± 0,5; T = 10,0 ± 2,0 °C; Normaldruck). Eingefügt sind die Trendlinien mit R ² = 0,67 (Humulone) und R ² = 0,86 (Isohumulone) (n = 10).	205
Tabelle A 9:	Messwerte zu Abbildung 40: Entwicklung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (Mittelwert aus H-LM-9 und H-LM-10; pH 5,0 ± 0,5) (n = 10).	205
Tabelle A 10:	Messwerte zu Abbildung 41: Konzentration (ppm) an Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei pH 7,0 ± 0,5 (n = 10).	205
Tabelle A 11:	Messwerte zu Abbildung 42: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei pH 7,0 ± 0,5 (n = 10).	205
Tabelle A 12:	Messwerte zu Abbildung 43: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-LM-1 – R-LM-3; t = 60 min; n = 10).	206
Tabelle A 13:	Messwerte zu Abbildung 44: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-LM-1 – R-LM-3; pH 7,0 ± 0,5; n = 10).	207
Tabelle A 14:	Messwerte zu Abbildung 45: Konzentrationsverlauf (ppm) von Carnosol und Carnosolsäure in R-LM-2 (1,0 g, 100,0 mL, 1590 min, pH 7,0 ± 0,5; n = 10).	207
Tabelle A 15:	Messwerte zu Abbildung 46 und Abbildung 47: Konzentration (g/L) an Iso-, Iso-n-, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 6,5 ± 0,5 (n = 10).	209
Tabelle A 16:	Messwerte zu Abbildung 48: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 6,5 ± 0,5 (n = 10).	210
Tabelle A 17:	Messwerte zu Abbildung 49: Vergleich der Konzentrationen (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).	210

Tabelle A 18:	Messwerte zu Abbildung 50: Konzentration (g/L) an Hopfenbitterstoffen in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH 6,5 ± 0,5) (n = 10).....	211
Tabelle A 19:	Messwerte zu Abbildung 51: Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH 6,5 ± 0,5) (n = 10).....	211
Tabelle A 20:	Messwerte zu Abbildung 52: Konzentration (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).....	212
Tabelle A 21:	Messwerte zu Abbildung 53: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).....	212
Tabelle A 22:	Messwerte zu Abbildung 54: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 90 min bei pH 7,0 ± 0,5 (n = 5).....	213
Tabelle A 23:	Messwerte zu Abbildung 55: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-HTM-2; 90 min; n = 3).....	213
Tabelle A 24:	Messwerte zu Abbildung 56: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-HTM-2; pH 7,0 ± 0,5; n = 3).....	213
Tabelle A 25:	Messwerte zu Abbildung 57: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH 3,0 ± 0,5, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).....	214
Tabelle A 26:	Messwerte zu Abbildung 58: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Rosmarin“: pH 4,0 ± 0,5, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).....	214
Tabelle A 27:	Messwerte zu Abbildung 59 und Abbildung 60: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH 3,0 ± 0,5).....	215
Tabelle A 28:	Messwerte zu Abbildung 61: Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.....	215

Tabelle A 29:	Messwerte zu Abbildung 62: Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.	217
Tabelle A 30:	Messwerte zu Abbildung 63 und Abbildung 64: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad-Lupulon (G) sowie Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).....	218
Tabelle A 31:	Messwerte zu Abbildung 65 und Abbildung 66: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad-Lupulon (G) bei pH 3,0 ± 0,5 sowie von Carnosol (H) und Carnosolsäure (I) bei pH 4,0 ± 0,5 (18 mm Säulen-ID, 300 mm Säulenlänge).....	219
Tabelle A 32:	Messwerte zu Abbildung 67: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad-Lupulon (G) (P3; pH 3,0 ± 0,5; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).....	219
Tabelle A 33:	Messwerte zu Abbildung 68: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 3,0 ± 0,5; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).	220
Tabelle A 34:	Messwerte zu Abbildung 69: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 3,0 ± 0,5; 30 min).	221
Tabelle A 35:	Messwerte zu Abbildung 70: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 30 min).	221
Tabelle A 36:	Messwerte zu Abbildung 71 und Abbildung 72: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH 3,0 ± 0,5; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8/ 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).....	222

Tabelle A 37:	Messwerte zu Abbildung 73 und Abbildung 74: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n/ad-Lupulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8/ 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).....	223
Tabelle A 38:	Messwerte zu Abbildung 75 und Abbildung 76: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung und Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 0,5 / 1,8; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 900; Vorlagevolumen (mL): 100 / 4000).....	224
Tabelle A 39:	Messwerte zu Abbildung 77: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH $6,0 \pm 0,5$; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).	224
Tabelle A 40:	Messwerte zu Abbildung 78: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).	225
Tabelle A 41:	Messwerte zu Abbildung 79: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH $6,0 \pm 0,5$).	225
Tabelle A 42:	Messwerte zu Abbildung 80: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$).	225
Tabelle A 43:	Messwerte zu Abbildung 81: Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min.....	226
Tabelle A 44:	Messwerte zu Abbildung 82: Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min.	226
Tabelle A 45:	Messwerte zu Abbildung 83: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).....	227

Tabelle A 46:	Messwerte zu Abbildung 84: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	227
Tabelle A 47:	Messwerte zu Abbildung 85 und Abbildung 86: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 6,0 ± 0,5; 60 min; 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge) sowie von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 60 min; 55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	228
Tabelle A 48:	Messwerte zu Abbildung 87: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 6,0 ± 0,5; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	228
Tabelle A 49:	Messwerte zu Abbildung 88: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 6,0 ± 0,5; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).	229
Tabelle A 50:	Messwerte zu Abbildung 89: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 6,0 ± 0,5; 60 min).	229
Tabelle A 51:	Messwerte zu Abbildung 90: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 40 min).	230
Tabelle A 52:	Messwerte zu Abbildung 91 und Abbildung 92: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isocohumulon, Iso-n-humulon, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH 6,0 ± 0,5; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	230
Tabelle A 53:	Messwerte zu Abbildung 93 und Abbildung 94: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isocohumulon, Iso-n-humulon, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH 6,0 ± 0,5; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).	231

Tabelle A 54:	Messwerte zu Abbildung 95 und Abbildung 96: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung und Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 280,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).....	232
Tabelle A 55:	Messwerte zu Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses von Carnosolsäure : Carnosol (T = 100 °C, pH $11,0 \pm 0,5$).....	232

Anhang

1 Fotografien der Zerschäumungsapparaturen

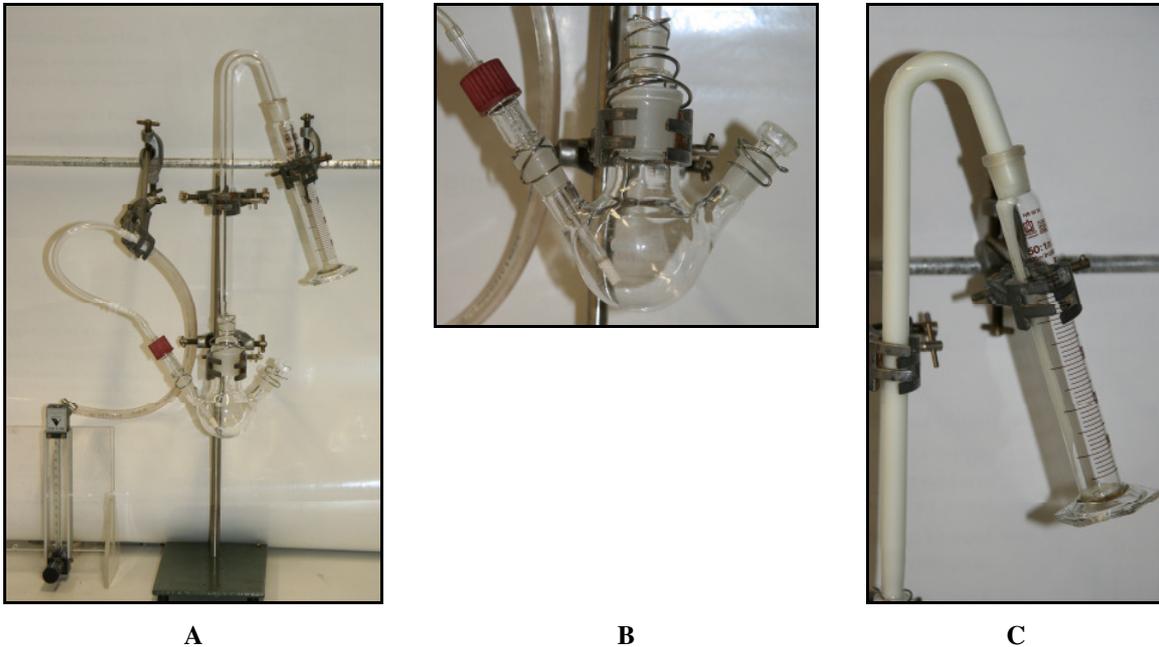


Abbildung A 1: Fotografie der Zerschäumungsapparatur im Labormaßstab. A: Kompletter Aufbau im Batch-Modus unter Verwendung einer Säule mit einem Innendurchmesser von 18 mm und einer Länge von 300 mm; B: Vorlagegefäß und Fritte; C: Schaumsäule und Spumatauffanggefäß.

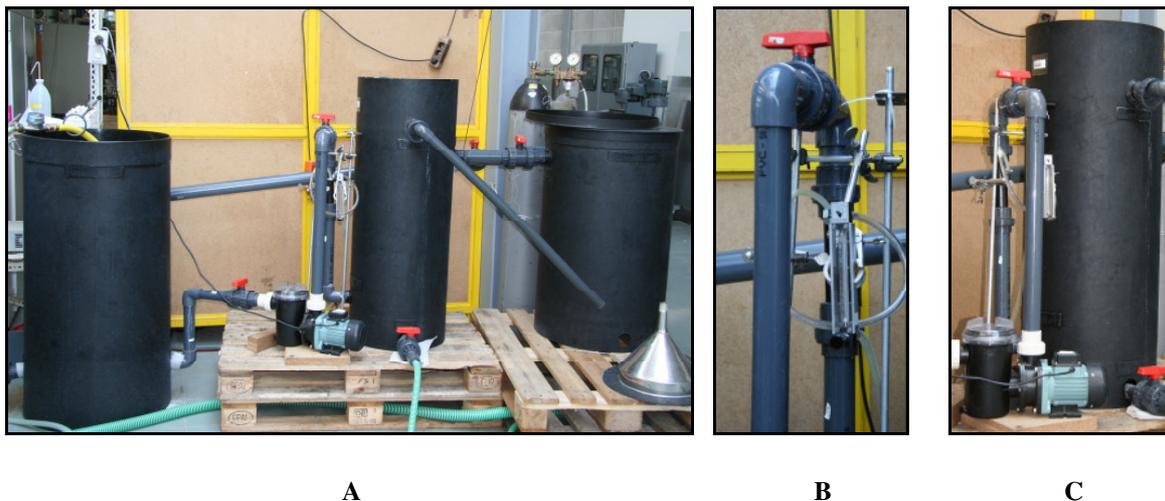


Abbildung A 2: Fotografie der Zerschäumungsapparatur im halbtechnischen Maßstab. A: Kompletter Aufbau (links: Vorlagebehälter, Bildmitte: Zerschäumungssäule, rechts: Behälter für bereits zerschäumte Flüssigkeit); B: Gasanschluss; C: Zerschäumungssäule.

2 Tabellen zu den Abbildungen im Ergebnisteil

Tabelle A 1: Messwerte zu Abbildung 32:Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH 5,5 (n = 10).

Bez. H-LM-X			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwaage		(g)	5	10	20	30	40	40	40	80	5000	5000
Volumen		(L)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,35	4,0	50,0	50,0
Max. Dauer		(d)	5	5	7	14	7	7	7	7	10	10
Cohumulon	MW	(ppm)	22,1	28,2	40,3	98,8	10,2	41,6	31,3	48,3	109,4	98,2
	MAX	(ppm)	25,4	32,4	46,3	113,6	11,7	47,8	36,0	55,5	125,8	112,9
	MIN	(ppm)	18,8	24,0	34,3	84,0	8,7	35,4	26,6	41,1	93,0	83,5
n-/ad-Humulon	MW	(ppm)	40,3	36,4	50,1	200,8	37,2	157,1	65,7	60,2	68,9	64,4
	MAX	(ppm)	46,3	41,9	57,6	230,9	42,8	180,7	75,6	69,2	79,2	74,1
	MIN	(ppm)	34,3	30,9	42,6	170,7	31,6	133,5	55,8	51,2	58,6	54,7
Colupulon	MW	(ppm)	18,4	16,2	23,4	83,5	7,9	32,8	15,1	33,2	1,8	1,6
	MAX	(ppm)	22,1	19,4	28,1	100,2	9,5	39,4	18,1	39,8	2,2	1,9
	MIN	(ppm)	14,7	13,0	18,7	66,8	6,3	26,2	12,1	26,6	1,4	1,3
n-/ad-Lupulon	MW	(ppm)	14,8	14,5	21,2	87,1	8,7	36,6	17,0	34,0	3,2	2,8
	MAX	(ppm)	17,8	17,4	25,4	104,5	10,4	43,9	20,4	40,8	3,8	3,4
	MIN	(ppm)	11,8	11,6	17,0	69,7	7,0	29,3	13,6	27,2	2,6	2,2
Isocohumulon	MW	(ppm)	3,2	4,1	8,2	14,2	2,1	8,2	2,5	9,4	21,2	16,5
	MAX	(ppm)	3,5	4,5	9,0	15,6	2,3	9,0	2,8	10,3	23,3	18,2
	MIN	(ppm)	2,9	3,7	7,4	12,8	1,9	7,4	2,3	8,5	19,1	14,9
Iso-n-humulon	MW	(ppm)	2,8	3,1	6,4	12,4	1,4	4,2	2,0	7,6	18,4	15,4
	MAX	(ppm)	2,8	3,1	6,4	12,4	1,4	4,2	2,0	7,6	18,4	15,4
	MIN	(ppm)	2,8	3,1	6,4	12,4	1,4	4,2	2,0	7,6	18,4	15,4
Isoadhumulon	MW	(ppm)	2,2	3,4	4,8	11,7	1,9	3,6	1,8	7,0	17,6	15,7
	MAX	(ppm)	2,2	3,4	4,8	11,7	1,9	3,6	1,8	7,0	17,6	15,7
	MIN	(ppm)	2,2	3,4	4,8	11,7	1,9	3,6	1,8	7,0	17,6	15,7

Tabelle A 2: Messwerte zu Abbildung 33: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $5,5 \pm 0,5$ (n = 10).

Bez. H-LM-X			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Einwaage		(g)	5	10	20	30	40	40	40	80	5000	5000
Volumen		(L)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,35	4,0	50,0	50,0
Max. Dauer		(d)	5	5	7	14	7	7	7	7	10	10
Cohumulon	MW	(%)	30,3	34,3	50,2	86,5	12,0	41,6	30,2	43,2	24,5	22,1
	MAX		34,8	39,4	57,7	99,5	13,8	47,8	34,7	49,7	28,2	25,4
	MIN		25,8	29,2	42,7	73,5	10,2	35,4	25,7	36,7	20,8	18,8
n-/ad-Humulon	MW	(%)	27,2	32,3	48,2	76,8	10,0	48,0	21,0	40,2	37,2	35,2
	MAX		31,3	37,1	55,4	88,3	11,5	55,2	24,2	46,2	42,8	40,5
	MIN		23,1	27,5	41,0	65,3	8,5	40,8	17,9	34,2	31,6	29,9
Colupulon	MW	(%)	15,2	24,0	34,7	84,5	11,5	50,0	24,2	24,2	7,6	6,8
	MAX		17,5	27,6	39,9	97,2	13,2	57,5	27,8	27,8	8,7	7,8
	MIN		12,9	20,4	29,5	71,8	9,8	42,5	20,6	20,6	6,5	5,8
n-/ad-Lupulon	MW	(%)	13,2	22,0	30,9	83,1	14,2	44,2	21,0	22,8	11,9	10,2
	MAX		15,2	25,3	35,5	95,6	16,3	50,8	24,2	26,2	13,7	11,7
	MIN		11,2	18,7	26,3	70,6	12,1	37,6	17,9	19,4	10,1	8,7

Tabelle A 3: Messwerte zu Abbildung 34: Vergleich der Konzentrationen (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).

Einwaagemenge (A) zu Lösungsmittelvolumen (B)		(%)	0,5	3,0	10,0
Cohumulon	MW	(ppm)	22,1	98,8	2,2
	MAX		27,6	123,5	2,7
	MIN		16,6	74,1	1,6
n-/ad-Humulon	MW	(ppm)	40,3	200,8	1,4
	MAX		48,4	241,0	1,7
	MIN		32,2	160,6	1,1
Colupulon	MW	(ppm)	18,4	83,5	0,0
	MAX		22,1	100,2	0,0
	MIN		14,7	66,8	0,0
n-/ad-Lupulon	MW	(ppm)	14,8	87,1	0,1
	MAX		17,0	100,2	0,1
	MIN		12,6	74,0	0,1

Tabelle A 4: Messwerte zu Abbildung 35:Konzentration (ppm) an Hopfenbitterstoffen in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).

Max. Dauer		(d)	1	2	3	4	5	6	7
Cohumulon	MW	(ppm)	2,0	8,6	14,4	25,4	42,4	60,6	80,4
	MAX		2,1	9,0	15,1	26,7	44,5	63,6	84,4
	MIN		1,9	8,2	13,7	24,1	40,3	57,6	76,4
n-/ad-Humulon	MW	(ppm)	10,0	20,7	44,2	70,4	88,2	102,4	130,2
	MAX		11,0	22,8	48,6	77,4	97,0	112,6	143,2
	MIN		9,0	18,6	39,8	63,4	79,4	92,2	117,2
Colupulon	MW	(ppm)	5,4	6,9	18,4	30,4	45,3	43,6	54,3
	MAX		5,9	7,6	20,2	33,4	49,8	48,0	59,7
	MIN		4,9	6,2	16,6	27,4	40,8	39,2	48,9
n-/ad-Lupulon	MW	(ppm)	3,6	7,3	14,7	24,6	34,0	38,4	46,5
	MAX		3,9	7,9	15,9	26,6	36,7	41,5	50,2
	MIN		3,3	6,7	13,5	22,6	31,3	35,3	42,8

Max. Dauer		(d)	8	9	10	11	12	13	14
Cohumulon	MW	(ppm)	94,2	93,2	94,5	92,8	98,0	97,4	98,8
	MAX		98,9	97,9	99,2	97,4	102,9	102,3	103,7
	MIN		89,5	88,5	89,8	88,2	93,1	92,5	93,9
n-/ad-Humulon	MW	(ppm)	150,0	130,8	180,2	185,0	189,0	201,0	200,8
	MAX		165,0	143,9	198,2	203,5	207,9	221,1	220,9
	MIN		135,0	117,7	162,2	166,5	170,1	180,9	180,7
Colupulon	MW	(ppm)	67,5	70,4	86,2	78,5	79,7	82,2	83,5
	MAX		74,3	77,4	94,8	86,4	87,7	90,4	91,9
	MIN		60,8	63,4	77,6	70,7	71,7	74,0	75,2
n-/ad-Lupulon	MW	(ppm)	55,2	54,6	65,8	72,5	71,0	83,0	87,1
	MAX		59,6	59,0	71,1	78,3	76,7	89,6	94,1
	MIN		50,8	50,2	60,5	66,7	65,3	76,4	80,1

Tabelle A 5: Messwerte zu Abbildung 36:Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL, pH 5,5 ± 0,5) (n = 10).

Max. Dauer		(d)	1	2	3	4	5	6	7
Cohumulon	MW	(%)	1,8	7,5	12,6	22,2	37,1	53,1	70,4
	MAX		1,8	7,9	13,2	23,3	39,0	55,7	73,9
	MIN		1,7	7,2	12,0	21,1	35,3	50,4	66,9
n-/ad-Humulon	MW	(%)	3,8	7,9	16,9	26,9	33,7	39,2	49,8
	MAX		4,2	8,7	18,6	29,6	37,1	43,1	54,8
	MIN		3,4	7,1	15,2	24,2	30,4	35,2	44,8
Colupulon	MW	(%)	5,5	7,0	18,6	30,8	45,8	44,1	55,0
	MAX		5,7	7,3	19,6	32,3	48,1	46,3	57,7
	MIN		5,2	6,6	17,7	29,2	43,6	41,9	52,2
n-/ad-Lupulon	MW	(%)	3,4	7,0	14,0	23,5	32,4	36,6	44,4
	MAX		3,6	7,3	14,7	24,6	34,1	38,5	46,6
	MIN		3,3	6,6	13,3	22,3	30,8	34,8	42,1

Max. Dauer		(d)	8	9	10	11	12	13	14
Cohumulon	MW	(%)	82,5	81,6	82,7	81,2	85,8	85,3	86,5
	MAX		86,6	85,7	86,9	85,3	90,1	89,5	90,8
	MIN		78,3	77,5	78,6	77,2	81,5	81,0	82,2
n-/ad-Humulon	MW	(%)	57,4	50,0	68,9	70,8	72,3	76,9	76,8
	MAX		63,1	55,0	75,8	77,8	79,5	84,6	84,5
	MIN		51,6	45,0	62,0	63,7	65,1	69,2	69,1
Colupulon	MW	(%)	68,3	71,2	87,2	79,4	80,7	83,2	84,5
	MAX		71,7	74,8	91,6	83,4	84,7	87,3	88,7
	MIN		64,9	67,7	82,9	75,5	76,6	79,0	80,3
n-/ad-Lupulon	MW	(%)	52,7	52,1	62,8	69,2	67,7	79,2	83,1
	MAX		55,3	54,7	65,9	72,6	71,1	83,1	87,3
	MIN		50,0	49,5	59,6	65,7	64,4	75,2	78,9

Tabelle A 6: Messwerte zu Abbildung 37:Konzentration (ppm) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).

pH-Wert		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
		Konzentration (ppm)												
Cohumulon	MW	9,4	12,2	14,4	17,6	18,8	20,2	40,4	42,4	41,0	42,0	23,0	17,9	19,4
	MAX	11,3	14,6	17,3	21,1	22,6	24,2	48,5	50,9	49,2	50,4	27,6	21,5	23,3
	MIN	7,5	9,8	11,5	14,1	15,0	16,2	32,3	33,9	32,8	33,6	18,4	14,3	15,5
n-/ad-Humulon	MW	10,0	16,0	22,8	19,2	21,0	24,0	91,0	88,2	85,0	89,2	29,3	18,8	20,2
	MAX	10,8	17,3	24,6	20,7	22,7	25,9	98,3	95,3	91,8	96,3	31,6	20,3	21,8
	MIN	9,2	14,7	21,0	17,7	19,3	22,1	83,7	81,1	78,2	82,1	27,0	17,3	18,6
Colupulon	MW	8,0	7,9	14,2	16,2	13,0	16,0	38,9	45,3	41,8	44,2	18,0	14,4	16,9
	MAX	8,8	8,7	15,6	17,8	14,3	17,6	42,8	49,8	46,0	48,6	19,8	15,8	18,6
	MIN	7,2	7,1	12,8	14,6	11,7	14,4	35,0	40,8	37,6	39,8	16,2	13,0	15,2
n-/ad-Lupulon	MW	6,7	7,3	14,7	19,6	12,5	15,0	55,2	34,0	54,6	65,8	17,9	16,0	15,4
	MAX	7,2	7,9	15,9	21,2	13,5	16,2	59,6	36,7	59,0	71,1	19,3	17,3	16,6
	MIN	6,2	6,7	13,5	18,0	11,5	13,8	50,8	31,3	50,2	60,5	16,5	14,7	14,2

Tabelle A 7: Messwerte zu Abbildung 38:Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-LM-4 (30,0 g, 1000,0 mL) (n = 10).

pH-Wert		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
		Löslichkeit (%)												
Cohumulon	MW	8,2	10,7	12,6	15,4	16,5	17,7	35,4	37,1	35,9	36,8	20,1	15,7	17,0
	MAX	9,9	12,8	15,1	18,5	19,8	21,2	42,4	44,5	43,1	44,1	24,2	18,8	20,4
	MIN	6,6	8,5	10,1	12,3	13,2	14,1	28,3	29,7	28,7	29,4	16,1	12,5	13,6
n-/ad-Humulon	MW	3,8	6,1	8,7	7,3	8,0	9,2	34,8	33,7	32,5	34,1	11,2	7,2	7,7
	MAX	4,1	6,6	9,4	7,9	8,7	9,9	37,6	36,4	35,1	36,8	12,1	7,8	8,3
	MIN	3,5	5,6	8,0	6,8	7,4	8,4	32,0	31,0	29,9	31,4	10,3	6,6	7,1
Colupulon	MW	8,1	8,0	14,4	16,4	13,2	16,2	39,4	45,8	42,3	44,7	18,2	14,6	17,1
	MAX	8,9	8,8	15,8	18,0	14,5	17,8	43,3	50,4	46,5	49,2	20,0	16,0	18,8
	MIN	7,3	7,2	12,9	14,8	11,8	14,6	35,4	41,3	38,1	40,3	16,4	13,1	15,4
n-/ad-Lupulon	MW	4,7	5,2	10,4	13,9	8,8	10,6	39,1	32,4	38,6	46,6	12,7	11,3	10,9
	MAX	6,2	6,7	13,5	18,0	11,5	13,8	50,8	42,2	50,2	60,5	16,5	14,7	14,2
	MIN	3,3	3,6	7,3	9,7	6,2	7,4	27,3	22,7	27,0	32,6	8,9	7,9	7,6

Tabelle A 8: Messwerte zu Abbildung 39: Verlauf der in Lösung gehenden Mengen an Humulonen und Isohumulonen in Abhängigkeit der Extraktionsdauer in H-LM-9 (5,0 kg; 50,0 L; pH 5,0 ± 0,5; T = 10,0 ± 2,0 °C; Normaldruck). Eingefügt sind die Trendlinien mit R² = 0,67 (Humulone) und R² = 0,86 (Isohumulone) (n = 10).

Dauer	(h)	48	120	144	168	240	288	312	336	408	432	504
Menge (mg)												
Isohumulone	MW	3,86	12,23	9,43	9,23	10,79	34,99	60,70	110,94	62,46	108,60	101,13
	MAX	4,63	14,68	11,32	11,08	12,95	41,99	72,84	133,13	74,95	130,32	121,35
	MIN	3,09	9,79	7,55	7,39	8,63	27,99	48,56	88,76	49,97	86,88	80,90
Humulone	MW	-	-	38,51	-	58,36	68,05	49,43	-	-	59,32	88,54
	MAX	-	-	46,21	-	70,03	81,66	59,31	-	-	71,18	106,25
	MIN	-	-	30,81	-	46,68	54,44	39,54	-	-	47,45	70,83

Tabelle A 9: Messwerte zu Abbildung 40: Entwicklung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (Mittelwert aus H-LM-9 und H-LM-10; pH 5,0 ± 0,5) (n = 10).

Dauer	(d)	2,0	3,0	6,0	8,0	14,0	
Oberflächenspannung	MW	(mN/m)	41,2	41,0	39,7	39,2	40,5
	MAX		41,6	41,4	40,1	39,6	40,9
	MIN		40,8	40,6	39,3	38,8	40,1

Tabelle A 10: Messwerte zu Abbildung 41: Konzentration (ppm) an Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei pH 7,0 ± 0,5 (n = 10).

Bezeichnung		R-LM-1	R-LM-2	R-LM-3	R-LM-4	R-LM-5	R-LM-6	R-LM-7	
Carnosol	MW	(ppm)	8,40	10,30	15,00	8,40	4,60	5,30	2,40
	MAX		11,34	13,91	20,25	11,34	6,21	7,16	3,24
	MIN		5,46	6,70	9,75	5,46	2,99	3,45	1,56
Carnosolsäure	MW	(ppm)	132,40	180,60	240,00	200,00	154,30	100,00	80,00
	MAX		145,64	198,66	264,00	220,00	169,73	110,00	88,00
	MIN		119,16	162,54	216,00	180,00	138,87	90,00	72,00

Tabelle A 11: Messwerte zu Abbildung 42: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 60 min bei pH 7,0 ± 0,5 (n = 10).

Bezeichnung		R-LM-1	R-LM-2	R-LM-3	R-LM-4	R-LM-5	R-LM-6	R-LM-7	
Carnosol	MW	(%)	26,25	25,75	23,44	13,13	5,75	2,65	0,60
	MAX		35,44	34,76	31,64	17,72	7,76	3,58	0,81
	MIN		17,06	16,74	15,23	8,53	3,74	1,72	0,39
Carnosolsäure	MW	(%)	41,38	45,15	37,50	31,25	19,29	5,00	2,00
	MAX		45,51	49,67	41,25	34,38	21,22	5,50	2,20
	MIN		37,24	40,64	33,75	28,13	17,36	4,50	1,80

Tabelle A 12: Messwerte zu Abbildung 43: Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-LM-1 – R-LM-3; t = 60 min; n = 10).

Bezeichnung	pH-Wert	Carnosol			Carnosolsäure		
		Löslichkeit (%)					
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
R-LM-1	2,0	6,56	7,55	5,58	9,41	11,29	7,53
	3,0	5,63	6,47	4,78	9,03	10,84	7,23
	4,0	5,94	6,83	5,05	10,63	12,75	8,50
	5,0	7,19	8,27	6,11	11,88	14,25	9,50
	6,0	20,00	23,00	17,00	21,25	25,50	17,00
	7,0	26,25	30,19	22,31	41,38	49,65	33,10
	8,0	20,00	23,00	17,00	37,81	45,38	30,25
	9,0	16,88	19,41	14,34	25,00	30,00	20,00
	10,0	15,63	17,97	13,28	21,25	25,50	17,00
	11,0	10,63	12,22	9,03	16,88	20,25	13,50
R-LM-2	2,0	6,00	6,90	5,10	8,50	9,78	7,23
	3,0	5,25	6,04	4,46	8,00	9,20	6,80
	4,0	4,00	4,60	3,40	9,00	10,35	7,65
	5,0	6,50	7,48	5,53	11,00	12,65	9,35
	6,0	18,75	21,56	15,94	25,00	28,75	21,25
	7,0	25,75	29,61	21,89	45,15	51,92	38,38
	8,0	17,00	19,55	14,45	35,75	41,11	30,39
	9,0	13,00	14,95	11,05	25,80	29,67	21,93
	10,0	11,75	13,51	9,99	22,25	25,59	18,91
	11,0	9,00	10,35	7,65	14,25	16,39	12,11
R-LM-3	2,0	3,75	4,50	3,00	6,25	7,19	5,31
	3,0	3,44	4,13	2,75	5,77	6,63	4,90
	4,0	3,13	3,75	2,50	7,19	8,27	6,11
	5,0	3,91	4,69	3,13	8,44	9,70	7,17
	6,0	17,50	21,00	14,00	23,44	26,95	19,92
	7,0	23,44	28,13	18,75	37,50	43,13	31,88
	8,0	19,06	22,88	15,25	31,50	36,23	26,78
	9,0	13,28	15,94	10,63	21,88	25,16	18,59
	10,0	9,84	11,81	7,88	18,91	21,74	16,07
	11,0	7,97	9,56	6,38	10,00	11,50	8,50

Tabelle A 13: Messwerte zu Abbildung 44:Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-LM-1 – R-LM-3; pH 7,0 ± 0,5; n = 10).

Bezeichnung	Dauer (min)	Carnosol			Carnosolsäure		
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
R-LM-1	10,0	6,56	7,55	5,58	9,41	11,29	7,53
	20,0	12,50	14,38	10,63	11,25	13,50	9,00
	30,0	16,88	19,41	14,34	14,69	17,63	11,75
	40,0	20,00	23,00	17,00	23,44	28,13	18,75
	50,0	22,50	25,88	19,13	31,56	37,88	25,25
	60,0	26,25	30,19	22,31	41,38	49,65	33,10
R-LM-2	10,0	6,00	6,90	5,10	8,58	10,29	6,86
	20,0	8,00	9,20	6,80	16,30	19,56	13,04
	30,0	12,75	14,66	10,84	21,20	25,44	16,96
	40,0	18,00	20,70	15,30	25,63	30,75	20,50
	50,0	20,00	23,00	17,00	32,60	39,12	26,08
	60,0	25,75	29,61	21,89	45,15	54,18	36,12
R-LM-3	10,0	3,75	4,31	3,19	6,28	7,54	5,03
	20,0	6,72	7,73	5,71	12,56	15,08	10,05
	30,0	9,38	10,78	7,97	16,30	19,56	13,04
	40,0	14,06	16,17	11,95	21,00	25,20	16,80
	50,0	17,50	20,13	14,88	27,56	33,08	22,05
	60,0	23,44	26,95	19,92	37,50	45,00	30,00

Tabelle A 14: Messwerte zu Abbildung 45:Konzentrationsverlauf (ppm) von Carnosol und Carnosolsäure in R-LM-2 (1,0 g, 100,0 mL, 1590 min, pH 7,0 ± 0,5; n = 10).

Dauer (h)	Carnosol			Carnosolsäure		
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
0,17	2,40	3,60	1,20	34,30	39,45	29,16
0,33	3,20	4,80	1,60	65,20	74,98	55,42
0,50	5,10	7,65	2,55	84,80	97,52	72,08
0,67	7,20	10,80	3,60	102,50	117,88	87,13
0,83	8,00	12,00	4,00	130,40	149,96	110,84
1,00	10,30	15,45	5,15	180,60	207,69	153,51
2,00	10,10	15,15	5,05	175,00	201,25	148,75
4,00	9,80	14,70	4,90	169,00	194,35	143,65

Dauer (h)	Carnosol			Carnosolsäure		
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
6,00	9,50	14,25	4,75	172,10	197,92	146,29
8,00	9,30	13,95	4,65	167,00	192,05	141,95
10,00	9,60	14,40	4,80	165,00	189,75	140,25
12,00	9,90	14,85	4,95	150,00	172,50	127,50
14,00	10,10	15,15	5,05	154,40	177,56	131,24
16,00	9,40	14,10	4,70	160,70	184,81	136,60
18,00	7,90	11,85	3,95	152,00	174,80	129,20
20,00	7,60	11,40	3,80	142,20	163,53	120,87
22,00	6,90	10,35	3,45	138,00	158,70	117,30
24,00	8,30	12,45	4,15	145,20	166,98	123,42
26,00	8,10	12,15	4,05	143,90	165,49	122,32
26,50	8,10	12,15	4,05	136,80	157,32	116,28

Tabelle A 15: Messwerte zu Abbildung 46 und Abbildung 47: Konzentration (g/L) an Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon in den wässrigen Hopfenlösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ (n = 10).

Bezeichnung			H-HTM-1	H-HTM-2	H-HTM-3	H-HTM-4
Isocohumulon	MW	(g/L)	0,020	0,020	0,050	0,070
	MAX		0,025	0,025	0,063	0,088
	MIN		0,015	0,015	0,038	0,053
Iso-n-humulon	MW	(g/L)	0,016	0,020	0,048	0,072
	MAX		0,021	0,026	0,062	0,094
	MIN		0,011	0,014	0,034	0,050
Isoadhumulon	MW	(g/L)	0,014	0,018	0,014	0,062
	MAX		0,020	0,025	0,020	0,087
	MIN		0,008	0,011	0,008	0,037
Cohumulon	MW	(g/L)	0,11	0,16	0,46	0,46
	MAX		0,17	0,24	0,69	0,69
	MIN		0,06	0,08	0,23	0,23
n-/ad-Humulon	MW	(g/L)	0,26	0,90	1,40	1,90
	MAX		0,39	1,35	2,10	2,85
	MIN		0,13	0,45	0,70	0,95
Colupulon	MW	(g/L)	0,05	0,05	0,12	0,08
	MAX		0,07	0,07	0,17	0,11
	MIN		0,03	0,03	0,07	0,05
n-/ad-Lupulon	MW	(g/L)	0,03	0,04	0,09	0,07
	MAX		0,04	0,06	0,14	0,11
	MIN		0,02	0,02	0,05	0,04

Tabelle A 16: Messwerte zu Abbildung 48: Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen bei pH $6,5 \pm 0,5$ (n = 10).

Bezeichnung			H-HTM-1	H-HTM-2	H-HTM-3	H-HTM-4
Cohumulon	MW	(%)	10,14	23,22	72,10	72,10
	MAX		11,66	26,70	82,92	82,92
	MIN		8,62	19,74	61,29	61,29
n-/ad-Humulon	MW	(%)	6,48	35,28	59,27	80,44
	MAX		7,77	42,34	71,13	96,53
	MIN		5,18	28,22	47,42	64,35
Colupulon	MW	(%)	9,61	15,13	39,22	26,14
	MAX		12,01	18,91	49,02	32,68
	MIN		7,21	11,35	29,41	19,61
n-/ad-Lupulon	MW	(%)	4,54	11,43	27,78	21,60
	MAX		6,81	17,15	41,67	32,41
	MIN		2,27	5,72	13,89	10,80

Tabelle A 17: Messwerte zu Abbildung 49: Vergleich der Konzentrationen (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des Verhältnisses von Einwaagemenge zu Lösungsmittelvolumen (n = 10).

Einwaagemenge (A) zu Lösungsmittelvolumen (B)		(%)	8,5	5,0
Isocohumulon	MW	(g/L)	0,020	0,050
	MAX		0,025	0,063
	MIN		0,015	0,038
Iso-n-humulon	MW	(g/L)	0,016	0,048
	MAX		0,021	0,062
	MIN		0,011	0,034
Isoadhumulon	MW	(g/L)	0,014	0,014
	MAX		0,020	0,020
	MIN		0,008	0,008
Cohumulon	MW	(g/L)	0,11	0,46
	MAX		0,14	0,58
	MIN		0,08	0,35
n-/ad-Humulon	MW	(g/L)	0,26	1,40
	MAX		0,36	1,96
	MIN		0,16	0,84
Colupulon	MW	(g/L)	0,05	0,12
	MAX		0,06	0,15
	MIN		0,04	0,09
n-/ad-Lupulon	MW	(g/L)	0,03	0,09
	MAX		0,04	0,14
	MIN		0,01	0,05

Tabelle A 18: Messwerte zu Abbildung 50:Konzentration (g/L) an Hopfenbitterstoffen in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH 6,5 ± 0,5) (n = 10).

Dauer		(d)	1	2	3	4	5	6	7
Cohumulon	MW	(g/L)	0,200	0,180	0,210	0,350	0,460	0,430	0,470
	MAX		0,230	0,207	0,242	0,403	0,529	0,495	0,541
	MIN		0,170	0,153	0,179	0,298	0,391	0,366	0,400
n-/ad-Humulon	MW	(g/L)	0,300	0,560	0,890	1,200	1,400	1,420	1,300
	MAX		0,360	0,672	1,068	1,440	1,680	1,704	1,560
	MIN		0,240	0,448	0,712	0,960	1,120	1,136	1,040
Colupulon	MW	(g/L)	0,020	0,050	0,080	0,100	0,120	0,121	0,110
	MAX		0,030	0,075	0,120	0,150	0,180	0,182	0,165
	MIN		0,010	0,025	0,040	0,050	0,060	0,061	0,055
n-/ad-Lupulon	MW	(g/L)	0,010	0,018	0,050	0,070	0,090	0,080	0,076
	MAX		0,015	0,027	0,075	0,105	0,135	0,120	0,114
	MIN		0,005	0,009	0,025	0,035	0,045	0,040	0,038
Isocohumulon	MW	(g/L)	0,006	0,010	0,020	0,030	0,050	0,040	0,050
	MAX		0,007	0,012	0,023	0,035	0,058	0,046	0,058
	MIN		0,005	0,009	0,017	0,026	0,043	0,034	0,043
Iso-n-humulon	MW	(g/L)	0,008	0,020	0,040	0,040	0,048	0,042	0,030
	MAX		0,010	0,024	0,048	0,048	0,058	0,050	0,036
	MIN		0,006	0,016	0,032	0,032	0,038	0,034	0,024
Isoadhumulon	MW	(g/L)	0,004	0,009	0,010	0,012	0,014	0,013	0,012
	MAX		0,005	0,012	0,014	0,016	0,019	0,018	0,016
	MIN		0,003	0,006	0,007	0,008	0,009	0,008	0,008

Tabelle A 19: Messwerte zu Abbildung 51:Löslichkeitsverlauf (%) der Hopfenbitterstoffe in H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L, pH 6,5 ± 0,5) (n = 10).

Dauer		(d)	1	2	3	4	5	6	7
Cohumulon	MW	(%)	31,35	28,21	32,92	54,86	72,10	70,57	73,67
	MAX		34,48	31,04	36,21	60,35	79,31	77,63	81,04
	MIN		28,21	25,39	29,63	49,38	64,89	63,51	66,30
n-/ad-Humulon	MW	(%)	12,70	23,71	37,68	50,80	59,27	60,12	55,04
	MAX		15,24	28,45	45,22	60,96	71,13	72,14	66,05
	MIN		10,16	18,97	30,14	40,64	47,42	48,09	44,03
Colupulon	MW	(%)	6,54	16,34	26,14	32,68	39,22	39,54	35,95
	MAX		8,17	20,42	32,68	40,85	49,02	49,43	44,93
	MIN		4,90	12,25	19,61	24,51	29,41	29,66	26,96
n-/ad-Lupulon	MW	(%)	3,09	5,56	15,43	21,60	27,78	24,69	23,46
	MAX		3,70	6,67	18,52	25,93	33,33	29,63	28,15
	MIN		2,47	4,44	12,35	17,28	22,22	19,75	18,77

Tabelle A 20: Messwerte zu Abbildung 52:Konzentration (g/L) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).

pH-Wert			5,0±0,5	6,0±0,5	7,0±0,5	8,0±0,5
Cohumulon	MW	(g/L)	0,200	0,460	0,190	0,170
	MAX		0,216	0,497	0,205	0,184
	MIN		0,184	0,423	0,175	0,156
n-/ad-Humulon	MW	(g/L)	0,900	1,400	0,860	0,520
	MAX		1,080	1,680	1,032	0,624
	MIN		0,720	1,120	0,688	0,416
Colupulon	MW	(g/L)	0,080	0,120	0,060	0,040
	MAX		0,100	0,150	0,075	0,050
	MIN		0,060	0,090	0,045	0,030
n-/ad-Lupulon	MW	(g/L)	0,060	0,090	0,030	0,015
	MAX		0,072	0,108	0,036	0,018
	MIN		0,048	0,072	0,024	0,012

Tabelle A 21: Messwerte zu Abbildung 53:Löslichkeit (%) der Hopfenbitterstoffe in Abhängigkeit des pH-Wertes nach einer Extraktionsdauer von 5 Tagen anhand der Ergebnisse von H-HTM-3 (5,0 kg, 100,0 L) (n = 10).

pH-Wert			5,0±0,5	6,0±0,5	7,0±0,5	8,0±0,5
Cohumulon	MW	(%)	31,35	72,10	29,78	26,65
	MAX		34,48	79,31	32,76	29,31
	MIN		28,21	64,89	26,80	23,98
n-/ad-Humulon	MW	(%)	38,10	59,27	36,41	22,02
	MAX		45,72	71,13	43,69	26,42
	MIN		30,48	47,42	29,13	17,61
Colupulon	MW	(%)	26,14	39,22	19,61	13,07
	MAX		32,68	49,02	24,51	16,34
	MIN		19,61	29,41	14,71	9,80
n-/ad-Lupulon	MW	(%)	18,52	27,78	9,26	4,63
	MAX		22,22	33,33	11,11	5,56
	MIN		14,81	22,22	7,41	3,70

Tabelle A 22: Messwerte zu Abbildung 54:Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in den wässrigen Lösungen nach einer Extraktionsdauer von 90 min bei pH 7,0 ± 0,5 (n = 5).

Bezeichnung			R-HTM-1	R-HTM-2	R-HTM-3
Carnosol	MW	(%)	0,75	0,63	0,88
	MAX		1,13	0,94	1,31
	MIN		0,38	0,31	0,44
Carnosolsäure	MW	(%)	3,75	5,25	4,75
	MAX		4,88	6,83	6,18
	MIN		2,63	3,68	3,33

Tabelle A 23: Messwerte zu Abbildung 55:Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (R-HTM-2; 90 min; n = 3).

pH-Wert	Carnosol			Carnosolsäure		
	Löslichkeit (%)					
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
2,0	0,25	0,45	0,05	3,00	4,05	1,95
3,0	0,33	0,59	0,07	2,50	3,38	1,63
4,0	0,23	0,41	0,05	2,25	3,04	1,46
5,0	0,50	0,90	0,10	5,00	6,75	3,25
6,0	0,53	0,95	0,11	4,75	6,41	3,09
7,0	0,63	1,13	0,13	5,25	7,09	3,41
8,0	0,55	0,99	0,11	5,00	6,75	3,25
9,0	0,50	0,90	0,10	4,75	6,41	3,09
10,0	0,53	0,95	0,11	5,00	6,75	3,25
11,0	0,53	0,95	0,11	5,10	6,89	3,32

Tabelle A 24: Messwerte zu Abbildung 56:Löslichkeit (%) von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit der Extraktionsdauer (R-HTM-2; pH 7,0 ± 0,5; n = 3).

Dauer (h)	Carnosol			Carnosolsäure		
	Löslichkeit (%)					
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
1,0	0,40	0,68	0,12	4,50	5,40	3,60
1,5	0,63	1,06	0,19	5,25	6,30	4,20
2,0	0,58	0,98	0,17	5,00	6,00	4,00
3,0	0,65	1,11	0,20	4,75	5,70	3,80
4,0	0,65	1,11	0,20	4,50	5,40	3,60
5,0	0,58	0,98	0,17	4,25	5,10	3,40
6,0	0,63	1,06	0,19	4,75	5,70	3,80

Tabelle A 25: Messwerte zu Abbildung 57: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH $3,0 \pm 0,5$, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).

Gasflussrate (L/h)	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen)		
	MW	MAX	MIN
0,520	3,3	3,8	2,8
0,580	3,3	3,8	2,8
0,672	3,3	3,8	2,8
0,765	3,3	3,8	2,8
0,905	3,3	3,8	2,8
1,045	4,7	5,4	4,0
2,000	10,0	11,5	8,5
2,800	20,0	23,0	17,0

Tabelle A 26: Messwerte zu Abbildung 58: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Rosmarin“: pH $4,0 \pm 0,5$, Porosität: P4, 18 mm Säuleninnendurchmesser, 300 mm Säulenlänge).

Gasflussrate (L/h)	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen)		
	MW	MAX	MIN
0,52	8,0	9,2	6,8
0,58	8,0	9,2	6,8
0,672	22,0	25,3	18,7
0,765	29,0	33,4	24,7
0,905	26,0	29,9	22,1
2,0	40,0	46,0	34,0
2,8	54,0	62,1	45,9

Tabelle A 27: Messwerte zu Abbildung 59 und Abbildung 60: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (Einstellung „Hopfen“: pH 3,0 ± 0,5)

	Gasflussrate	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen)											
	(L/h)	P4, 30min, 18x300			P4, 30min, 18x1500			P3, 30min, 40x900			P3, 30min, 40x1600		
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
Hopfen	0,5	3,3	4,0	2,7	1,5	1,7	1,3	0,9	1,1	0,7	0,6	0,7	0,5
	1,0	3,3	4,0	2,7	2,0	2,3	1,7	4,2	5,3	3,2	1,5	1,8	1,2
	1,8	4,7	5,6	3,7	4,0	4,6	3,4	7,0	8,8	5,3	4,0	4,8	3,2
	2,9	20,0	24,0	16,0	12,0	13,8	10,2	13,2	16,5	9,9	10,0	12,0	8,0
Rosmarin	0,5	7,5	9,0	6,0	4,0	4,4	3,6	6,0	7,5	4,5	2,0	2,5	1,5
	1,0	25,0	30,0	20,0	15,0	16,5	13,5	10,0	12,5	7,5	5,0	6,3	3,8
	1,8	38,0	45,6	30,4	25,0	27,5	22,5	18,0	22,5	13,5	9,4	11,8	7,1
	2,9	52,0	62,4	41,6	30,0	33,0	27,0	27,4	34,3	20,6	15,3	19,1	11,5

Tabelle A 28: Messwerte zu Abbildung 61: Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.

Gasflussrate		(L/h)	0,5	1,0	1,8	2,9
Anreicherung						
P4, 30min, 18x300	Isocohumulon	MW	4,7	4,0	1,4	1,1
		MAX	5,6	4,8	1,6	1,3
		MIN	3,8	3,2	1,1	0,8
	Iso-n-humulon	MW	0,6	6,1	1,5	1,0
		MAX	0,7	7,3	1,7	1,2
		MIN	0,5	4,9	1,2	0,8
	Isoadhumulon	MW	0,8	0,1	1,8	2,4
		MAX	1,0	0,1	2,4	3,1
		MIN	0,5	0,1	1,3	1,7
	Cohumulon	MW	4,1	13,2	5,1	2,5
		MAX	5,4	17,2	6,6	3,3
		MIN	2,9	9,3	3,5	1,8
	n-/ad-Humulon	MW	4,0	9,9	4,3	2,0
		MAX	5,4	13,3	5,8	2,7
		MIN	2,6	6,4	2,8	1,3
	Colupulon	MW	17,9	17,4	30,3	8,2
		MAX	22,4	21,8	37,8	10,2
		MIN	13,4	13,1	22,7	6,1
n-/ad-Lupulon	MW	6,3	6,3	8,9	3,4	
	MAX	7,2	7,2	10,2	3,9	
	MIN	5,3	5,3	7,6	2,9	

Gasflussrate		(L/h)	0,5	1,0	1,8	2,9	
Anreicherung							
P4, 30min, 18x1500	Isocohumulon	MW	3,4	8,7	1,6	1,4	
		MAX	4,1	10,5	1,9	1,7	
		MIN	2,7	7,0	1,3	1,2	
	Iso-n-humulon	MW	4,5	4,7	1,8	1,5	
		MAX	5,5	5,6	2,2	1,8	
		MIN	3,6	3,8	1,5	1,2	
	Isoadhumulon	MW	0,5	0,1	1,8	1,7	
		MAX	0,7	0,1	2,4	2,3	
		MIN	0,4	0,1	1,3	1,2	
	Cohumulon	MW	8,6	11,5	3,0	2,5	
		MAX	11,2	14,9	3,9	3,3	
		MIN	6,0	8,0	2,1	1,8	
	n-/ad-Humulon	MW	6,5	8,6	2,3	1,9	
		MAX	8,8	11,6	3,1	2,6	
		MIN	4,2	5,6	1,5	1,3	
	Colupulon	MW	18,3	40,8	8,0	7,5	
		MAX	21,9	49,0	9,6	9,0	
		MIN	14,6	32,6	6,4	6,0	
	n-/ad-Lupulon	MW	7,0	14,3	2,9	3,0	
		MAX	8,1	16,5	3,4	3,5	
		MIN	6,0	12,2	2,5	2,6	
	P3, 30min, 40x900	Isocohumulon	MW	18,3	24,3	19,2	7,2
			MAX	22,0	29,2	23,0	8,6
			MIN	14,6	19,4	15,4	5,8
Iso-n-humulon		MW	3,2	6,9	3,9	1,4	
		MAX	3,8	8,2	4,7	1,7	
		MIN	2,6	5,5	3,1	1,1	
Isoadhumulon		MW	1,8	3,2	2,1	1,2	
		MAX	2,3	4,1	2,7	1,6	
		MIN	1,3	2,2	1,5	0,8	
Cohumulon		MW	12,3	18,5	14,2	9,2	
		MAX	16,0	24,0	18,5	12,0	
		MIN	8,6	12,9	9,9	6,4	
n-/ad-Humulon		MW	11,2	14,3	10,6	8,3	
		MAX	15,1	19,4	14,3	11,2	
		MIN	7,3	9,3	6,9	5,4	
Colupulon		MW	14,2	21,0	12,3	6,4	
		MAX	17,0	25,2	14,8	7,7	
		MIN	11,4	16,8	9,8	5,1	
n-/ad-Lupulon		MW	31,5	37,5	24,2	6,7	
		MAX	36,2	43,1	27,8	7,7	
		MIN	26,8	31,8	20,6	5,7	

Gasflussrate		(L/h)	0,5	1,0	1,8	2,9
Anreicherung						
P3, 30min, 40x1600	Isocohumulon	MW	10,0	12,4	8,2	6,1
		MAX	12,0	14,9	9,8	7,3
		MIN	8,0	9,9	6,6	4,9
	Iso-n-humulon	MW	2,4	3,6	2,2	2,1
		MAX	2,9	4,3	2,6	2,5
		MIN	1,9	2,9	1,8	1,7
	Isoadhumulon	MW	1,4	1,8	1,6	1,2
		MAX	1,8	2,3	2,1	1,6
		MIN	1,0	1,3	1,1	0,8
	Cohumulon	MW	8,4	9,9	11,4	6,7
		MAX	10,9	12,9	14,8	8,7
		MIN	5,9	6,9	8,0	4,7
	n-/ad-Humulon	MW	8,6	9,4	10,2	7,2
		MAX	11,6	12,7	13,8	9,7
		MIN	5,6	6,1	6,6	4,7
	Colupulon	MW	10,2	12,6	11,0	6,9
		MAX	12,2	15,1	13,2	8,3
		MIN	8,2	10,1	8,8	5,5
n-/ad-Lupulon	MW	12,4	14,3	12,2	7,0	
	MAX	14,3	16,4	14,0	8,1	
	MIN	10,5	12,2	10,4	6,0	

Tabelle A 29: Messwerte zu Abbildung 62: Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min.

Gasflussrate		(L/h)	0,5	1,0	1,8	2,9
Anreicherung						
P4, 30min, 18x300	Carnosol	MW	40,0	30,0	22,4	12,5
		MAX	46,0	34,5	25,8	14,4
		MIN	34,0	25,5	19,0	10,6
	Carnosolsäure	MW	10,0	8,0	5,7	4,2
		MAX	13,0	10,4	7,4	5,5
		MIN	7,0	5,6	4,0	2,9
P4, 30min, 18x1500	Carnosol	MW	31,3	24,5	16,3	14,2
		MAX	36,0	28,2	18,7	16,3
		MIN	26,6	20,8	13,9	12,1
	Carnosolsäure	MW	12,0	9,5	5,3	3,5
		MAX	15,6	12,4	6,9	4,6
		MIN	8,4	6,7	3,7	2,5

Gasflussrate		(L/h)	0,5	1,0	1,8	2,9
P3, 30min, 40x900	Carnosol	MW	38,0	26,7	18,4	9,7
		MAX	43,7	30,7	21,2	11,2
		MIN	32,3	22,7	15,6	8,2
	Carnosolsäure	MW	20,0	14,6	9,5	3,6
		MAX	26,0	19,0	12,4	4,7
		MIN	14,0	10,2	6,7	2,5
P3, 30min, 40x1600	Carnosol	MW	28,0	21,4	13,8	8,5
		MAX	32,2	24,6	15,9	9,8
		MIN	23,8	18,2	11,7	7,2
	Carnosolsäure	MW	18,2	16,3	14,2	12,2
		MAX	23,7	21,2	18,5	15,9
		MIN	12,7	11,4	9,9	8,5

Tabelle A 30: Messwerte zu Abbildung 63 und Abbildung 64: pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Iso-co- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) sowie Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 30 min (18 mm Säulen- ID, 300 mm Säulenlänge).

pH-Wert		2-3			3-4			4-5			>5		
		Anreicherung											
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
Isocohumulon	A	24,3	30,4	18,2	2,6	3,1	2,1	4,7	5,5	4,0	2,9	3,2	2,6
Iso-n-humulon	B	6,9	8,6	5,1	15,5	18,6	12,4	5,4	6,2	4,6	3,7	4,0	3,3
Isoadhumulon	C	3,2	4,0	2,4	7,2	8,7	5,8	9,0	10,4	7,7	1,6	1,8	1,5
Cohumulon	D	18,5	23,1	13,9	36,6	43,9	29,2	11,8	13,5	10,0	4,7	5,2	4,3
n-/ad-Humulon	E	14,3	17,9	10,8	28,9	34,6	23,1	11,1	12,8	9,4	3,8	4,2	3,4
Colupulon	F	21,0	26,3	15,8	16,7	20,1	13,4	10,4	11,9	8,8	4,7	5,2	4,3
n-/ad-Lupulon	G	37,5	46,8	28,1	15,5	18,6	12,4	6,6	7,6	5,6	3,6	3,9	3,2
Carnosol		7,1	8,9	5,3	13,0	15,6	10,4	12,2	13,4	11,0	4,2	5,3	3,2
Carnosolsäure		2,6	3,2	1,9	7,4	8,9	5,9	7,5	8,3	6,8	3,7	4,6	2,7

Tabelle A 31: Messwerte zu Abbildung 65 und Abbildung 66: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad-Lupulon (G) bei pH $3,0 \pm 0,5$ sowie von Carnosol (H) und Carnosolsäure (I) bei pH $4,0 \pm 0,5$ (18 mm Säulen-ID, 300 mm Säulenlänge).

Porosität der Fritte	P0			P1			P2			P3			P4		
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
	Anreicherung														
A	2,3	2,9	1,7	2,6	3,3	1,8	2,6	3,4	1,8	4,2	5,7	2,7	22,1	25,4	18,8
B	1,5	1,9	1,1	1,5	2,0	1,1	3,4	4,4	2,4	4,8	6,5	3,1	5,2	6,0	4,4
C	1,4	1,8	1,1	1,2	1,6	0,8	1,5	2,0	1,1	7,5	10,1	4,9	2,8	3,2	2,4
D	1,9	2,4	1,4	3,7	4,8	2,6	4,3	5,6	3,0	9,9	13,4	6,4	17,3	19,9	14,7
E	1,4	1,8	1,1	2,9	3,8	2,0	3,2	4,2	2,2	10,4	14,0	6,8	12,2	14,0	10,4
F	2,1	2,6	1,6	1,7	2,2	1,2	4,3	5,6	3,0	8,9	12,0	5,8	18,0	20,7	15,3
G	1,2	1,5	0,9	1,6	2,1	1,1	3,2	4,2	2,2	5,4	7,3	3,5	34,0	39,1	28,9
H	4,2	5,3	3,2	3,2	3,8	2,6	8,3	9,1	7,5	11,8	14,8	8,9	13,0	16,3	9,8
I	2,6	3,2	1,9	2,3	2,8	1,8	5,4	5,9	4,9	6,3	7,9	4,7	7,4	9,3	5,6

Tabelle A 32: Messwerte zu Abbildung 67: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad-Lupulon (G) (P3; pH $3,0 \pm 0,5$; 30 min, 40 mm Säulen-ID, 1600 mm Säulenlänge).

		KW 10%			KW 20%			KW 40%			
		Anreicherung									
Isocohumulon	A	MW	2,6			3,5			3,3		
		MAX	3,1			3,9			3,8		
		MIN	2,1			3,2			2,8		
Iso-n-humulon	B	MW	2,8			7,9			6,9		
		MAX	3,4			8,7			7,9		
		MIN	2,2			7,1			5,9		
Isoadhumulon	C	MW	2,0			3,7			4,5		
		MAX	2,4			4,1			5,2		
		MIN	1,6			3,3			3,8		
Cohumulon	D	MW	3,5			5,1			5,2		
		MAX	4,2			5,6			6,0		
		MIN	2,8			4,6			4,4		
n-/ad-Humulon	E	MW	3,2			5,2			5,4		
		MAX	3,9			5,8			6,2		
		MIN	2,6			4,7			4,6		

			KW 10%	KW 20%	KW 40%
Anreicherung					
Colupulon	F	MW	3,8	11,0	11,0
		MAX	4,6	12,1	12,6
		MIN	3,1	9,9	9,3
n-/ad-Lupulon	G	MW	4,2	11,7	12,6
		MAX	5,0	12,9	14,5
		MIN	3,3	10,5	10,7

Tabelle A 33: Messwerte zu Abbildung 68: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (KW; in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 3,0 ± 0,5; 30 min, 40 mm Säulen- ID, 1600 mm Säulenlänge).

			KW 10%	KW 20%	KW 40%
Überführte Masse (in Prozent zur Gesamtmasse in der Vorlage) an Substanz im Spumat					
Isocohumulon	A	MW	19,44	28,00	23,89
		MAX	23,32	29,40	25,08
		MIN	15,55	26,60	22,70
Iso-n-humulon	B	MW	21,24	62,96	50,20
		MAX	25,49	66,11	52,71
		MIN	16,99	59,81	47,69
Isoadhumulon	C	MW	14,27	29,03	32,66
		MAX	17,12	30,48	34,30
		MIN	11,42	27,57	31,03
Cohumulon	D	MW	27,82	40,50	38,02
		MAX	33,38	42,52	39,92
		MIN	22,26	38,47	36,12
n-/ad-Humulon	E	MW	25,59	41,60	39,17
		MAX	30,71	43,68	41,13
		MIN	20,47	39,52	37,22
Colupulon	F	MW	28,85	87,30	79,74
		MAX	34,62	91,66	83,73
		MIN	23,08	82,93	75,76
n-/ad-Lupulon	G	MW	31,30	92,36	91,41
		MAX	37,56	96,97	95,98
		MIN	25,04	87,74	86,84

Tabelle A 34: Messwerte zu Abbildung 69: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 3,0 ± 0,5; 30 min).

Füllvolumen	(%)	40				60				80			100						
		Gasflussrate	(L/h)	0,5	1,0	1,8	2,9	0,5	1,0	1,8	2,9	0,5	1,0	1,8	2,9	0,5	1,0	1,8	2,9
A	MW	1,1	1,3	1,2	1,5	2,6	2,9	2,2	2,1	3,8	5,1	4,4	4,2	22,1	22,1	21,0	19,4		
	MAX	1,4	1,6	1,5	1,9	3,1	3,5	2,7	2,5	4,6	6,2	5,2	5,0	25,4	25,4	24,2	22,3		
	MIN	0,8	1,0	0,9	1,1	2,1	2,3	1,8	1,7	3,0	4,1	3,5	3,4	18,8	18,8	17,9	16,5		
B	MW	1,0	0,8	1,3	1,5	1,5	1,6	1,6	1,7	3,2	5,8	4,9	5,0	5,2	6,5	7,6	8,0		
	MAX	1,3	1,0	1,6	1,9	1,8	1,9	1,9	2,0	3,8	7,0	5,9	6,0	6,0	7,5	8,7	9,2		
	MIN	0,8	0,6	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4	2,6	4,7	4,0	4,0	4,4	5,5	6,5	6,8		
C	MW	1,3	1,1	1,4	1,4	1,2	0,8	1,6	1,8	6,4	14,8	3,2	7,2	2,8	3,0	3,6	4,0		
	MAX	1,6	1,4	1,8	1,8	1,4	1,0	1,9	2,2	7,7	17,7	3,9	8,6	3,2	3,5	4,1	4,6		
	MIN	1,0	0,8	1,1	1,1	1,0	0,6	1,3	1,4	5,1	11,8	2,6	5,8	2,4	2,6	3,1	3,4		
D	MW	1,5	1,6	1,5	1,6	3,7	3,5	3,6	3,4	8,5	12,5	11,1	10,2	17,3	14,5	16,2	15,3		
	MAX	1,9	2,0	1,9	2,0	4,4	4,2	4,3	4,1	10,2	15,0	13,3	12,2	19,9	16,7	18,6	17,6		
	MIN	1,1	1,2	1,1	1,2	3,0	2,8	2,9	2,7	6,8	10,0	8,8	8,2	14,7	12,3	13,8	13,0		
E	MW	1,4	1,5	1,5	1,8	2,9	3,3	2,5	2,4	9,5	11,2	11,0	9,6	12,2	11,2	10,4	13,4		
	MAX	1,8	1,9	1,9	2,3	3,5	4,0	3,0	2,9	11,4	13,5	13,2	11,5	14,0	12,9	12,0	15,4		
	MIN	1,1	1,1	1,1	1,4	2,3	2,6	2,0	1,9	7,6	9,0	8,8	7,7	10,4	9,5	8,8	11,4		
F	MW	2,1	1,9	2,0	2,2	1,7	2,5	1,9	2,0	7,6	15,5	5,3	6,3	18,0	18,9	19,0	17,3		
	MAX	2,6	2,4	2,5	2,8	2,0	3,0	2,3	2,4	9,1	18,5	6,3	7,6	20,7	21,7	21,9	19,9		
	MIN	1,6	1,4	1,5	1,7	1,4	2,0	1,5	1,6	6,1	12,4	4,2	5,0	15,3	16,1	16,2	14,7		
G	MW	1,3	1,2	1,5	1,6	1,6	2,3	1,7	1,9	4,6	8,1	5,2	6,7	34,0	40,7	32,1	33,8		
	MAX	1,6	1,5	1,9	2,0	1,9	2,8	2,0	2,3	5,5	9,7	6,2	8,0	39,1	46,8	36,9	38,9		
	MIN	1,0	0,9	1,1	1,2	1,3	1,8	1,4	1,5	3,7	6,5	4,1	5,4	28,9	34,6	27,3	28,7		

Tabelle A 35: Messwerte zu Abbildung 70: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 30 min).

Füllvolumen	(%)	40		60		80		100			
		Gasflussrate	(L/h)	0,5	1,8	0,5	1,8	0,5	1,8	0,5	1,8
Carnosol	MW			4,2	4,4	3,2	4,7	8,3	9,8	13,0	12,2
	MAX			5,5	5,7	4,0	5,9	9,5	11,3	15,6	14,6
	MIN			2,9	3,1	2,4	3,5	7,1	8,3	10,4	9,8
Carnosolsäure	MW			2,6	5,6	2,3	5,4	6,4	8,5	7,4	9,6
	MAX			3,3	7,3	2,9	6,8	7,4	9,8	8,9	11,5
	MIN			1,8	3,9	1,7	4,1	5,4	7,2	5,9	7,7

Tabelle A 36: Messwerte zu Abbildung 71 und Abbildung 72: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n/ad-Lupulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8 / 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).

Zerschäumungsdauer	(min)	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	45,0	60,0	75,0	90,0	105,0	120,0	
Anreicherung														
Isocohumulon	A	MW	1,2	3,7	5,0	6,0	19,0	22,1	18,3	15,2	2,6	2,9	2,2	2,1
		MAX	1,4	4,4	6,0	7,2	22,8	26,5	22,0	18,2	3,1	3,5	2,7	2,5
		MIN	1,0	3,0	4,0	4,8	15,2	17,7	14,6	12,2	2,1	2,3	1,8	1,7
Iso-n-humulon	B	MW	1,1	3,1	5,7	6,2	5,2	6,5	6,5	5,3	1,5	1,6	1,6	1,7
		MAX	1,4	3,9	7,1	7,8	6,5	8,1	8,1	6,6	1,9	2,0	2,0	2,1
		MIN	0,8	2,3	4,3	4,7	3,9	4,9	4,9	4,0	1,1	1,2	1,2	1,3
Isoadhumulon	C	MW	1,4	5,8	12,4	10,2	2,8	3,0	3,8	3,9	1,2	0,8	1,6	1,8
		MAX	1,8	7,3	15,5	12,8	3,5	3,8	4,8	4,9	1,5	1,0	2,0	2,3
		MIN	1,1	4,4	9,3	7,7	2,1	2,3	2,9	2,9	0,9	0,6	1,2	1,4
Cohumulon	D	MW	1,5	8,5	12,5	11,1	17,3	14,5	14,2	12,2	3,7	3,5	3,6	3,4
		MAX	1,7	9,8	14,4	12,7	19,9	16,7	16,3	14,0	4,3	4,0	4,1	3,9
		MIN	1,3	7,2	10,6	9,4	14,7	12,3	12,1	10,4	3,1	3,0	3,1	2,9
n-/ad-Humulon	E	MW	1,4	9,5	11,2	11,0	12,2	11,2	11,2	11,8	2,9	3,3	2,5	2,4
		MAX	1,8	11,9	14,0	13,7	15,3	14,0	14,0	14,8	3,6	4,1	3,1	3,0
		MIN	1,1	7,1	8,4	8,2	9,2	8,4	8,4	8,9	2,2	2,5	1,9	1,8
Colupulon	F	MW	2,1	7,6	15,5	15,2	18,0	18,9	17,5	14,2	1,7	2,5	1,9	2,0
		MAX	2,5	9,1	18,5	18,2	21,6	22,7	21,0	17,0	2,0	3,0	2,3	2,4
		MIN	1,7	6,1	12,4	12,2	14,4	15,1	14,0	11,4	1,4	2,0	1,5	1,6
n-/ad-Lupulon	G	MW	1,3	4,6	8,1	16,8	34,0	40,7	28,2	23,4	1,6	2,3	1,7	1,9
		MAX	1,6	5,5	9,7	20,2	40,8	48,8	33,8	28,1	1,9	2,8	2,0	2,3
		MIN	1,0	3,7	6,5	13,4	27,2	32,6	22,6	18,7	1,3	1,8	1,4	1,5

Tabelle A 37: Messwerte zu Abbildung 73 und Abbildung 74: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isoco-, Iso-n-, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n/ad-Lupulon (pH $3,0 \pm 0,5$; Gasflussrate: 0,5 / 1,0 / 1,8/ 2,9; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 1500 / 900 / 1600; Vorlagevolumen (mL): 100 / 500 / 2000 / 4500).

Zerschäumungsdauer	(min)	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	45,0	60,0	75,0	90,0	105,0	120,0	
Überführte Masse (in Prozent zur Gesamtmasse in der Vorlage) an Substanz im Spumat														
Isocohumulon	A	MW	2,2	4,3	7,0	12,3	20,4	37,8	36,4	37,4	35,3	36,6	37,0	35,9
		MAX	2,6	5,1	8,4	14,8	24,5	45,3	43,7	44,9	42,4	44,0	44,4	43,1
		MIN	1,8	3,4	5,6	9,8	16,3	30,2	29,1	29,9	28,2	29,3	29,6	28,7
Iso-n-humulon	B	MW	2,4	5,6	7,9	10,6	16,1	30,7	28,7	29,6	31,1	29,8	30,1	29,2
		MAX	3,0	7,0	9,9	13,3	20,1	38,4	35,9	37,0	38,9	37,3	37,7	36,5
		MIN	1,8	4,2	5,9	8,0	12,1	23,1	21,5	22,2	23,3	22,4	22,6	21,9
Isoadhumulon	C	MW	1,9	2,0	11,6	12,9	12,6	17,6	16,4	17,3	18,0	17,1	17,3	16,7
		MAX	2,4	2,5	14,5	16,1	15,8	22,0	20,5	21,6	22,5	21,4	21,6	20,9
		MIN	1,4	1,5	8,7	9,7	9,5	13,2	12,3	13,0	13,5	12,8	12,9	12,5
Cohumulon	D	MW	4,2	7,5	17,4	21,2	34,0	32,3	30,4	29,8	30,7	31,4	31,7	30,7
		MAX	4,8	8,6	20,0	24,4	39,1	37,2	35,0	34,3	35,3	36,1	36,4	35,3
		MIN	3,6	6,4	14,8	18,0	28,9	27,5	25,8	25,3	26,1	26,7	26,9	26,1
n-/ad-Humulon	E	MW	5,3	6,2	16,7	22,4	28,5	29,0	27,0	28,4	29,8	28,1	28,4	27,6
		MAX	6,6	7,7	20,9	28,0	35,6	36,3	33,8	35,5	37,3	35,2	35,5	34,4
		MIN	4,0	4,6	12,5	16,8	21,4	21,8	20,3	21,3	22,4	21,1	21,3	20,7
Colupulon	F	MW	4,8	7,2	17,2	17,9	22,6	37,2	34,0	36,4	35,6	36,1	36,5	35,4
		MAX	5,8	8,6	20,7	21,5	27,1	44,7	40,8	43,7	42,7	43,3	43,8	42,4
		MIN	3,8	5,7	13,8	14,3	18,1	29,8	27,2	29,1	28,5	28,9	29,2	28,3
n-/ad-Lupulon	G	MW	4,9	6,1	10,4	21,4	32,1	44,2	42,0	45,2	43,9	42,9	43,3	42,0
		MAX	5,6	7,0	12,0	24,6	36,9	50,8	48,3	52,0	50,5	49,3	49,8	48,3
		MIN	4,2	5,1	8,9	18,2	27,3	37,6	35,7	38,4	37,3	36,4	36,8	35,7

Tabelle A 38: Messwerte zu Abbildung 75 und Abbildung 76: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung und Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; Gasflussrate (L/h): 0,5 / 1,8; Porosität der Fritte: P3 / P4; Säulen- ID (mm): 18 / 40; Säulenlänge (mm): 300 / 900; Vorlagevolumen (mL): 100 / 4000).

Zerschäumungsdauer (min)		5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	45,0	60,0	75,0	90,0	105,0	120,0
Anreicherung													
Carnosol	MW	4,2	4,4	3,2	4,7	8,3	9,8	9,3	7,6	5,3	4,8	3,4	3,6
	MAX	4,8	5,1	3,7	5,4	9,5	11,3	10,7	8,7	6,1	5,5	3,9	4,1
	MIN	3,6	3,7	2,7	4,0	7,1	8,3	7,9	6,5	4,5	4,1	2,9	3,1
Carnosolsäure	MW	2,6	5,6	2,3	5,4	6,4	8,5	7,4	6,8	5,3	5,1	4,3	3,2
	MAX	3,0	6,4	2,6	6,2	7,4	9,8	8,5	7,8	6,1	5,9	4,9	3,7
	MIN	2,2	4,8	2,0	4,6	5,4	7,2	6,3	5,8	4,5	4,3	3,7	2,7
Überführte Masse (in Prozent zur Gesamtmasse in der Vorlage) an Substanz im Spumat													
Carnosol	MW	37,5	42,5	64,8	75,4	85,6	85,6	79,3	81,2	81,3	83,9	77,1	77,9
	MAX	41,3	46,8	71,3	82,9	94,2	94,2	87,2	89,3	89,5	92,3	84,8	85,7
	MIN	33,8	38,3	58,3	67,9	77,1	77,1	71,4	73,1	73,2	75,5	69,3	70,1
Carnosolsäure	MW	13,2	18,5	21,4	26,4	31,6	31,2	30,9	30,4	29,6	30,3	28,1	30,6
	MAX	15,2	21,3	24,6	30,4	36,3	35,9	35,5	35,0	34,1	34,8	32,3	35,2
	MIN	11,2	15,7	18,2	22,4	26,9	26,5	26,3	25,8	25,2	25,7	23,9	26,0

Tabelle A 39: Messwerte zu Abbildung 77: Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH 6,0 ± 0,5; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).

Gasflussrate (L/h)	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen)		
	MW	MAX	MIN
50,0	0,0	0,0	0,0
100,0	0,0	0,0	0,0
150,0	1,0	1,2	0,8
200,0	2,3	2,8	1,8
250,0	3,2	3,8	2,6
300,0	4,2	5,0	3,4
350,0	15,0	18,0	12,0
400,0	30,4	36,5	24,3

Tabelle A 40: Messwerte zu Abbildung 78:Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH 4,0 ± 0,5; Porosität der Fritte: P3; 55 mm Säuleninnendurchmesser; 800 mm Säulenlänge).

Gasflussrate (L/h)	Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen)		
	MW	MAX	MIN
50,0	0,4	0,5	0,3
100,0	0,8	1,0	0,6
150,0	1,4	1,7	1,1
200,0	2,3	2,8	1,8
250,0	3,0	3,6	2,4
300,0	7,0	8,4	5,6
350,0	10,0	12,0	8,0
400,0	12,0	14,4	9,6

Tabelle A 41: Messwerte zu Abbildung 79:Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (Einstellung „Hopfen“: pH 6,0 ± 0,5).

Gasflussrate (L/h)	P3, 60min, 450x800			P3, 60min, 55x800		
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
200,0	2,30	2,76	1,84	13,60	17,00	10,20
250,0	3,20	3,84	2,56	20,20	25,25	15,15

Tabelle A 42: Messwerte zu Abbildung 80:Spumatvolumen (in % vom Ausgangsvolumen) in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (Einstellung „Rosmarin“: pH 4,0 ± 0,5).

Gasflussrate (L/h)	P3, 40min, 450x800			P3, 40min, 55x800		
	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
200,0	1,1	1,4	0,8	2,3	2,8	1,8
280,0	2,0	2,6	1,4	5,0	6,0	4,0

Tabelle A 43: Messwerte zu Abbildung 81:Anreicherung der Isohumulone, Humulone und Lupulone in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min.

Gasflussrate		200,0			250,0		
(L/h)		Anreicherung					
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
P3, 450x800	Isocohumulon	1,9	2,3	1,5	1,8	2,2	1,5
	Iso-n-humulon	3,0	3,6	2,4	2,4	2,9	1,9
	Isoadhumulon	2,5	3,2	1,7	0,8	1,0	0,5
	Cohumulon	3,9	5,1	2,7	3,0	3,8	2,1
	n-/ad-Humulon	4,1	5,5	2,7	2,8	3,8	1,9
	Colupulon	0,9	1,0	0,7	0,3	0,4	0,2
	n-/ad-Lupulon	5,6	6,8	4,5	4,9	5,8	3,9
P3, 55x800	Isocohumulon	2,2	2,6	1,7	1,8	2,2	1,5
	Iso-n-humulon	2,0	2,4	1,6	2,4	2,9	1,9
	Isoadhumulon	1,6	2,1	1,1	0,8	1,0	0,5
	Cohumulon	10,2	13,2	7,1	3,0	3,8	2,1
	n-/ad-Humulon	11,1	15,0	7,2	2,8	3,8	1,9
	Colupulon	11,1	13,3	8,9	3,2	3,8	2,6
	n-/ad-Lupulon	14,8	17,8	11,8	4,9	5,8	3,9

Tabelle A 44: Messwerte zu Abbildung 82:Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure in Abhängigkeit von der Gasflussrate (L/h) nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min.

Gasflussrate		200,0			280,0		
(L/h)		Anreicherung					
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
P3, 450x800	Carnosol	1,8	2,3	1,3	1,4	1,8	1,0
	Carnosolsäure	2,9	3,6	2,2	1,6	2,0	1,2
P3, 55x800	Carnosol	13,0	16,9	9,1	4,5	5,9	3,2
	Carnosolsäure	10,9	13,6	8,2	2,9	3,6	2,2

Tabelle A 45: Messwerte zu Abbildung 83:pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) nach einer Zerschäumungsdauer von 60 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

pH-Wert			2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	>7
			Anreicherung					
Isocohumulon	A	MW	6,3	1,1	0,9	2,0	4,5	3,9
		MAX	7,5	1,3	1,1	2,5	5,4	4,5
		MIN	5,0	0,9	0,7	1,5	3,6	3,3
Iso-n-humulon	B	MW	1,8	1,8	1,4	1,1	1,2	4,4
		MAX	2,2	2,1	1,7	1,4	1,4	5,1
		MIN	1,5	1,5	1,1	0,8	0,9	3,8
Isoadhumulon	C	MW	4,8	1,2	1,6	1,4	1,2	1,1
		MAX	5,8	1,4	1,9	1,8	1,4	1,2
		MIN	3,8	1,0	1,3	1,1	0,9	0,9
Cohumulon	D	MW	6,7	3,7	2,4	2,5	3,8	2,2
		MAX	8,0	4,3	2,9	3,1	4,6	2,5
		MIN	5,3	3,1	1,9	1,9	3,1	1,9
n-/ad-Humulon	E	MW	5,6	2,5	2,7	3,5	5,1	2,5
		MAX	6,7	2,9	3,2	4,4	6,1	2,9
		MIN	4,5	2,1	2,2	2,6	4,1	2,1
Colupulon	F	MW	2,5	3,0	5,2	1,0	6,7	1,3
		MAX	3,0	3,5	6,2	1,3	8,1	1,5
		MIN	2,0	2,6	4,2	0,8	5,4	1,1
n-/ad-Lupulon	G	MW	3,0	4,0	3,0	2,0	13,1	4,6
		MAX	3,7	4,6	3,6	2,5	15,7	5,3
		MIN	2,4	3,4	2,4	1,5	10,5	3,9

Tabelle A 46: Messwerte zu Abbildung 84:pH-Abhängigkeit der Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure nach einer Zerschäumungsdauer von 40 min (55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

pH-Wert		2-3			3-4			4-5			>5		
		Anreicherung											
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
Carnosol		1,8	2,3	1,4	13,0	15,0	7,0	12,2	17,1	7,3	2,1	2,6	1,6
Carnosolsäure		1,5	1,9	1,1	7,4	9,4	1,4	10,9	15,3	6,5	1,9	2,4	1,4

Tabelle A 47: Messwerte zu Abbildung 85 und Abbildung 86: Einfluss der Porosität der Fritte auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 6,0 ± 0,5; 60 min; 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge) sowie von Carnosol und Carnosolsäure (pH 4,0 ± 0,5; 60 min; 55 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

Porosität der Fritte		P3			P4		
		Anreicherung					
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
Isocohumulon	A	6,3	7,8	4,7	3,9	5,0	2,7
Iso-n-humulon	B	1,8	2,3	1,4	1,6	2,1	1,1
Isoadhumulon	C	4,8	6,0	3,6	1,1	1,4	0,8
Cohumulon	D	6,7	8,4	5,0	2,2	2,9	1,5
n-/ad-Humulon	E	5,6	7,0	4,2	2,5	3,2	1,7
Colupulon	F	2,5	3,2	1,9	1,3	1,7	0,9
n-/ad-Lupulon	G	4,6	5,8	3,5	3,2	4,2	2,2
Carnosol		13,0	16,3	9,8	5,2	6,8	3,6
Carnosolsäure		7,4	9,3	5,6	2,8	3,6	2,0

Tabelle A 48: Messwerte zu Abbildung 87: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 6,0 ± 0,5; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

		KW 10%			KW 20%			KW 40%		
		Anreicherung								
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
Isocohumulon	A	6,3	7,8	4,7	3,1	4,0	2,2	1,1	1,3	0,8
Iso-n-humulon	B	1,8	2,3	1,4	1,6	2,1	1,1	0,8	1,0	0,6
Isoadhumulon	C	4,8	6,0	3,6	0,5	0,7	0,4	0,3	0,4	0,2
Cohumulon	D	6,7	8,4	5,0	4,4	5,8	3,1	1,5	1,8	1,1
n-/ad-Humulon	E	5,6	7,0	4,2	5,2	6,8	3,6	1,7	2,2	1,3
Colupulon	F	2,5	3,2	1,9	0,7	1,0	0,5	1,3	1,6	1,0
n-/ad-Lupulon	G	4,6	5,8	3,5	0,5	0,7	0,4	2,0	2,6	1,5

Tabelle A 49: Messwerte zu Abbildung 88: Einfluss der Konzentration an Kongreßwürze (in Prozent zum Vorlagevolumen) auf die Ausbeute von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (P3; pH 6,0 ± 0,5; 30 min, 450 mm Säulen- ID, 800 mm Säulenlänge).

		KW 10%			KW 20%			KW 40%		
Überführte Masse (in Prozent zur Gesamtmasse in der Vorlage) an Substanz im Spumat										
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
Isocohumulon	A	4,2	5,5	2,9	3,5	4,6	2,5	2,9	3,5	2,3
Iso-n-humulon	B	2,1	2,7	1,5	2,0	2,6	1,4	0,8	0,9	0,6
Isoadhumulon	C	4,0	5,2	2,8	3,4	4,4	2,4	2,9	3,5	2,3
Cohumulon	D	5,0	6,5	3,5	4,0	5,2	2,8	2,6	3,1	2,1
n-/ad-Humulon	E	4,3	5,6	3,0	4,1	5,3	2,9	2,1	2,5	1,7
Colupulon	F	5,0	6,5	3,5	3,7	4,8	2,6	2,1	2,5	1,7
n-/ad-Lupulon	G	8,0	10,4	5,6	6,9	9,0	4,8	5,5	6,6	4,4

Tabelle A 50: Messwerte zu Abbildung 89: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Isoco- (A), Iso-n- (B), Isoadhumulon (C), Cohumulon (D), n-/ad-Humulon (E), Colupulon (F) und n-/ad- Lupulon (G) (pH 6,0 ± 0,5; 60 min).

Füllvolumen (%)		40			60			80			100		
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
P3, 55x800, 50 L	A	0,9	1,0	0,7	1,3	1,6	1,0	1,6	2,0	1,1	2,2	2,8	1,5
	B	0,8	1,0	0,6	1,2	1,5	0,9	1,4	1,9	1,0	2,0	2,6	1,4
	C	0,6	0,8	0,5	1,0	1,2	0,7	1,2	1,5	0,8	1,6	2,1	1,1
	D	4,1	4,9	3,3	6,1	7,6	4,6	7,3	9,5	5,1	10,2	13,2	7,1
	E	4,5	5,3	3,6	6,7	8,3	5,0	8,0	10,4	5,6	11,1	14,5	7,8
	F	4,4	5,3	3,5	6,6	8,3	5,0	8,0	10,4	5,6	11,1	14,4	7,8
	G	5,9	7,1	4,7	8,9	11,1	6,7	10,7	13,9	7,5	14,8	19,2	10,4
P3, 450x850, 100 L	A	0,7	0,8	0,5	1,1	1,4	0,8	1,6	2,1	1,1	1,9	2,5	1,3
	B	1,1	1,3	0,8	1,8	2,2	1,3	2,6	3,3	1,8	3,0	3,9	2,1
	C	0,9	1,0	0,7	1,4	1,8	1,1	2,1	2,7	1,5	2,5	3,2	1,7
	D	1,4	1,6	1,1	2,3	2,8	1,7	3,3	4,3	2,3	3,9	5,1	2,7
	E	1,4	1,7	1,1	2,4	3,0	1,8	3,5	4,5	2,4	4,1	5,3	2,9
	F	0,7	0,8	0,5	0,8	1,0	0,6	0,9	1,2	0,6	1,9	2,5	1,3
	G	2,0	2,4	1,6	3,3	4,1	2,5	4,8	6,2	3,4	5,6	7,3	3,9

Tabelle A 51: Messwerte zu Abbildung 90: Einfluss der Füllmenge (in Prozent zur maximalen Füllmenge) im Vorlagebehälter auf die Anreicherung von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; 40 min).

	Füllvolumen (%)	40			60			80			100		
		MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN	MW	MAX	MIN
55x800, 50 L	Carnosol	1,1	1,5	0,7	1,9	2,6	1,2	3,2	4,0	2,4	13,0	16,3	9,8
	Carnosolsäure	1,2	1,7	0,7	1,6	2,2	1,0	2,1	2,6	1,6	7,4	9,3	5,6
450x850, 100 L	Carnosol	1,0	1,4	0,7	1,4	2,0	0,8	1,9	2,5	1,3	5,0	6,3	3,8
	Carnosolsäure	1,1	1,5	0,7	1,6	2,2	1,0	1,7	2,2	1,2	3,7	4,6	2,8

Tabelle A 52: Messwerte zu Abbildung 91 und Abbildung 92: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung von Isocohumulon, Iso-n-humulon, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH $6,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Dauer	(min)	Anreicherung												
		10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0	110,0	120,0	
Isocohumulon	A	MW	0,7	1,1	1,0	1,5	1,6	1,9	1,8	0,0	1,6	1,3	1,3	1,1
		MAX	0,8	1,3	1,2	1,8	2,0	2,3	2,2	0,0	1,9	1,6	1,6	1,3
		MIN	0,5	0,9	0,8	1,2	1,3	1,5	1,5	0,0	1,2	1,0	1,0	0,9
Iso-n-humulon	B	MW	1,1	1,8	1,3	2,0	2,6	3,0	2,4	0,0	1,4	1,2	1,1	1,5
		MAX	1,4	2,3	1,6	2,6	3,3	3,9	3,2	0,0	1,9	1,6	1,4	1,9
		MIN	0,7	1,2	0,9	1,4	1,8	2,1	1,7	0,0	1,0	0,8	0,8	1,0
Isoadhumulon	C	MW	0,9	1,4	1,5	1,4	2,1	2,5	1,7	1,2	1,2	1,1	1,0	0,9
		MAX	1,0	1,7	1,8	1,7	2,5	3,0	2,0	1,4	1,4	1,3	1,2	1,1
		MIN	0,7	1,1	1,2	1,1	1,7	2,0	1,4	1,0	0,9	0,9	0,8	0,7
Cohumulon	D	MW	1,4	2,3	2,1	2,4	3,3	3,9	3,0	0,0	2,1	1,2	1,0	1,8
		MAX	1,6	2,6	2,4	2,8	3,8	4,5	3,4	0,0	2,4	1,4	1,2	2,0
		MIN	1,2	1,9	1,8	2,1	2,8	3,3	2,5	0,0	1,8	1,0	0,9	1,5
n-/ad-Humulon	E	MW	1,4	2,4	2,2	2,3	3,5	4,1	2,8	0,0	2,1	1,9	1,5	1,7
		MAX	1,8	3,0	2,8	2,9	4,4	5,1	3,6	0,0	2,6	2,4	1,9	2,1
		MIN	1,1	1,8	1,7	1,8	2,6	3,1	2,1	0,0	1,6	1,4	1,1	1,3

Dauer	(min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0	110,0	120,0	
Anreicherung														
Colupulon	F	MW	0,7	0,8	1,3	1,6	1,7	1,9	1,5	1,6	1,6	1,3	1,4	1,9
		MAX	0,8	1,0	1,6	1,9	2,0	2,3	1,8	1,9	1,9	1,6	1,7	2,3
		MIN	0,5	0,6	1,0	1,3	1,4	1,5	1,2	1,3	1,3	1,0	1,1	1,5
n-/ad-Lupulon	G	MW	2,0	3,3	3,5	4,0	4,8	5,6	4,9	0,0	3,2	2,1	1,9	2,0
		MAX	2,4	3,9	4,2	4,8	5,7	6,8	5,8	0,0	3,8	2,5	2,3	2,4
		MIN	1,6	2,6	2,8	3,2	3,8	4,5	3,9	0,0	2,6	1,7	1,5	1,6

Tabelle A 53: Messwerte zu Abbildung 93 und Abbildung 94: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Ausbeute von Isocohumulon, Iso-n-humulon, Isoadhumulon, Cohumulon, n-/ad-Humulon, Colupulon und n-/ad-Lupulon (pH 6,0 ± 0,5; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 250,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen- ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Dauer	(min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0	110,0	120,0	
Überführte Masse (in Prozent zur Gesamtmasse in der Vorlage) an Substanz im Spumat														
Isocohumulon	A	MW	0,4	0,8	1,6	3,0	3,2	3,5	3,3	3,4	3,2	3,4	3,4	3,2
		MAX	0,5	1,0	1,9	3,6	3,8	4,2	3,9	4,0	3,8	4,1	4,1	3,8
		MIN	0,3	0,6	1,3	2,4	2,6	2,8	2,6	2,7	2,5	2,7	2,7	2,5
Iso-n-humulon	B	MW	0,3	0,9	3,0	4,2	5,3	5,4	5,0	5,2	4,9	5,2	5,3	4,9
		MAX	0,4	1,1	3,7	5,3	6,6	6,8	6,3	6,5	6,1	6,5	6,6	6,1
		MIN	0,2	0,7	2,2	3,2	4,0	4,1	3,8	3,9	3,7	3,9	4,0	3,6
Isoadhumulon	C	MW	0,2	0,6	0,3	0,4	0,9	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,2
		MAX	0,2	0,7	0,4	0,5	1,1	1,7	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6	1,5
		MIN	0,2	0,5	0,2	0,3	0,7	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0
Cohumulon	D	MW	1,4	2,4	3,2	3,2	7,2	10,7	10,0	10,3	9,8	10,4	10,5	9,6
		MAX	1,6	2,8	3,7	3,7	8,3	12,3	11,5	11,8	11,2	12,0	12,1	11,1
		MIN	1,2	2,0	2,7	2,7	6,1	9,1	8,5	8,7	8,3	8,8	8,9	8,2
n-/ad-Humulon	E	MW	1,6	2,2	2,6	3,2	7,2	10,8	10,1	10,4	9,8	10,5	10,6	9,7
		MAX	2,0	2,8	3,3	4,1	9,1	13,5	12,6	13,0	12,3	13,1	13,3	12,2
		MIN	1,2	1,7	2,0	2,4	5,4	8,1	7,5	7,8	7,4	7,9	8,0	7,3
Colupulon	F	MW	2,0	2,5	2,5	2,3	5,2	7,7	7,2	7,4	7,0	7,5	7,6	7,0
		MAX	2,4	3,0	3,0	2,8	6,2	9,3	8,6	8,9	8,4	9,0	9,1	8,4
		MIN	1,6	2,0	2,0	1,9	4,1	6,2	5,8	5,9	5,6	6,0	6,1	5,6
n-/ad-Lupulon	G	MW	2,5	2,6	2,8	1,1	2,5	3,7	3,5	3,6	3,4	3,6	3,7	3,4
		MAX	3,0	3,1	3,4	1,3	3,0	4,5	4,2	4,3	4,1	4,3	4,4	4,0
		MIN	2,0	2,1	2,2	0,9	2,0	3,0	2,8	2,9	2,7	2,9	2,9	2,7

Tabelle A 54: Messwerte zu Abbildung 95 und Abbildung 96: Einfluss der Zerschäumungsdauer (min) auf die Anreicherung und Ausbeute von Carnosol und Carnosolsäure (pH $4,0 \pm 0,5$; Gasflussrate (L/h): 200,0 / 280,0; Porosität der Fritte: P3; Säulen-ID (mm): 55 / 450; Säulenlänge (mm): 800 / 800; Vorlagevolumen (L): 50 / 100).

Dauer	(min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100,0	110,0	120,0
Anreicherung													
Carnosol	MW	1,0	2,4	5,0	11,0	5,0	3,2	3,3	2,2	1,7	1,9	1,3	1,2
	MAX	1,3	3,0	6,3	13,8	6,3	4,0	4,1	2,8	2,1	2,3	1,7	1,5
	MIN	0,8	1,8	3,8	8,3	3,8	2,4	2,5	1,7	1,2	1,4	1,0	0,9
Carnosolsäure	MW	1,1	3,1	4,7	6,3	3,7	3,0	2,5	2,1	1,9	2,0	1,6	1,4
	MAX	1,4	3,9	5,9	7,9	4,6	3,8	3,2	2,7	2,4	2,5	2,0	1,7
	MIN	0,8	2,3	3,5	4,7	2,8	2,3	1,9	1,6	1,4	1,5	1,2	1,0
Überführte Masse (in Prozent zur Gesamtmasse in der Vorlage) an Substanz im Spumat													
Carnosol	MW	2,5	10,0	15,1	25,1	22,6	23,1	24,6	27,6	23,3	23,8	24,3	22,6
	MAX	2,8	11,0	16,6	27,6	24,8	25,4	27,1	30,4	25,7	26,2	26,8	24,8
	MIN	2,3	9,0	13,6	22,6	20,3	20,8	22,1	24,8	21,0	21,5	21,9	20,3
Carnosolsäure	MW	2,1	8,5	12,7	21,2	19,1	19,5	20,8	23,3	19,7	20,1	20,6	19,1
	MAX	2,4	9,8	14,6	24,4	21,9	22,4	23,9	26,8	22,7	23,2	23,6	21,9
	MIN	1,8	7,2	10,8	18,0	16,2	16,6	17,7	19,8	16,8	17,1	17,5	16,2

Tabelle A 55: Messwerte zu Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf des Verhältnisses von Carnosolsäure : Carnosol (T = 100 °C, pH $11,0 \pm 0,5$).

Dauer	(min)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0
Verhältnis Carnosolsäure : Carnosol	MW	14,33	12,00	10,22	9,49	9,35	9,07
	MAX	16,48	13,80	11,75	10,92	10,75	10,43
	MIN	12,18	10,20	8,68	8,07	7,95	7,71

CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Lorenz Gabel
Geburtstag und -ort: 10. März 1980 in Marburg / Lahn
Nationalität: deutsch

AUSBILDUNG

Promotion TU München
01/2005 – 03/2008 Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie

Thema: Zur Effizienz der Zerschäumungsanalyse im halbtechnischen Maßstab am Beispiel von *Humulus lupulus* L. und *Rosmarinus officinalis* L.

Hochschulstudium TU München
10/1999 – 11/2004
Studiengang: Brauwesen und Getränketechnologie (Dipl.-Ing. Univ.)
Diplomarbeit: Propagation von *Saccharomyces cerevisiae* mit Ethanol als C-Quelle und der Einfluss auf die Gäreigenschaften der Hefe

Schulbildung Alfred-Wegener-Schule Kirchhain
08/1986 – 06/1999
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife