

C17 - Größen- und Ladungsanalytik zur Vorhersage von Gushing

Gushing ist das Überschäumen von kohlenstoffhaltigen Getränken beim Öffnen der Flasche, wie in **Abbildung 1** gezeigt. Gushing ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal der Getränkeindustrie. Dieses Phänomen kann bei allen kohlenstoffhaltigen Getränken wie zum Beispiel bei Bier, Schorlen, oder Wasser auftreten. Das Gushing wird in primäres und sekundäres Gushing unterschieden. Das primäre Gushing ist auf die Rohstoffe des Bieres zurückzuführen. Das sekundäre Gushing kann auf Nanopartikel, aus Eisen, Calciumoxalat oder Tenside, die während der Produktion entstehen, zurückgeführt werden. Für das primäre Gushing werden zwei Proteingruppen verantwortlich gemacht. Dabei handelt es sich um pilzspezifische Hydrophobine und um unspezifische Lipidtransferproteine (ns-LTP) die anlagentypisch sind.



Abbildung 1: Gushing beim Öffnen einer Bierflasche

Ziel der Forschung ist es nun, Substanzen zu finden und zu charakterisieren, die Gushing begünstigen oder verhindern, um Gushing vorhersagen zu können. Da Gushing wie oben beschrieben durch Nanopartikel hervorgerufen wird, eignen sich zur Analytik hervorragend die kolloid-chemischen Messmethoden wie Dynamische Lichtstreuung und das Strömungspotential in Verbindung mit einer Ladungstitration.^[1-11]

Strömungspotential und Ladungstitration

Ob eine Grenzfläche zum flüssigen Medium eine ebene Fläche ist, eine Partikel- oder Moleküloberfläche darstellt, für alle gelten dieselben Gesetze. Eine geladene Oberfläche zieht aus der flüssigen Umgebung gegenpolige Überschuss - Ionen an, welche die Ladung nach außen hin abschirmen.

Die lose gebundenen Ionen der Ladungswolke (Doppelschicht) können durch ein elektrisches Feld oder durch mechanische Arbeit (Strömung) abgeschert werden. Das Potential, was sich an der Scherschicht ausbildet, kann mit dem Stabino® gemessen werden. Dort wird die Probe in einer Art Kapillare in Bewegung gesetzt und die Ladungswolke in Richtung der Strömung verschoben, woraus das Strömungspotential (proportional zum Zetapotential) resultiert.

Bei der Ladungstitration mit Polyelektrolytlösungen wird die Ladung der Partikel neutralisiert und damit die Gesamtladung bestimmt. Das Zetapotential / Strömungspotential ist ein Maß für die Stabilität einer Dispersion, das heißt je höher oder niedriger das Potential bzw. die titrierte Ladungsmenge ist, desto stabiler ist die Dispersion. In **Abbildung 2** ist der Aufbau der Stabino®-Messanordnung zur Bestimmung der Grenzflächenladung gezeigt.

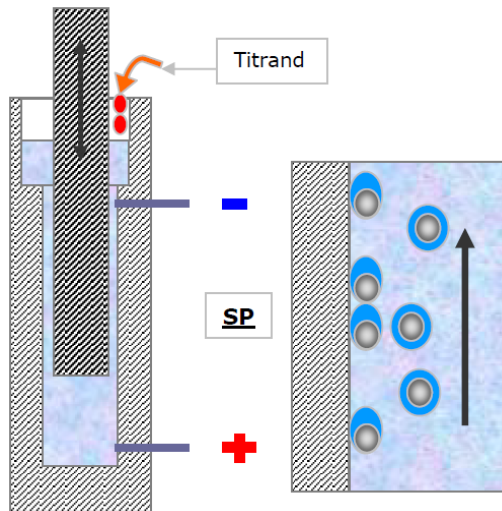


Abbildung 2: Aufbau des Stabino®.

Oszillatorische Verdrängung der Ionen-wolke um die Partikel, die an den porösen Wänden des PTFE-Probenbehälters und -kolbens haften durch die Auf- und Abbewegung des Verdrängerkolbens. Die dadurch oszillierende Ladungswolke wird als sinusförmiges Strömungspotential SP an den beiden Elektroden abgegriffen.

180° heterodyne Dynamische Lichtstreuung (DLS)

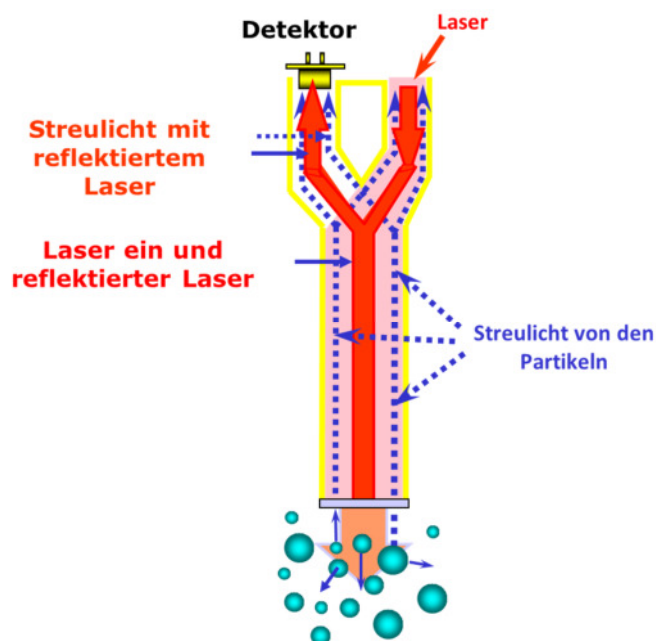


Abbildung 3: Die im Text beschriebene 180° DLS Methode

Der Laser wird durch eine optische Faser und ein Saphir-Fenster auf die Probe fokussiert. Dabei wird an dem Saphir-Glas ein Teil des eingehenden Laserlichtes reflektiert. Das Laserlicht und das rückgestreute Laserlicht interferieren am Detektor. Aufgrund des hervorragenden Signal- zu Rauschverhältnisses wird kein aufwändiges Detektions-system benötigt. Der schwankende Teil des Signals rührt von der Brown'schen Molekularbewegung der Partikel und wird durch die schnelle Fourier-Methode in ein Powerspektrum umgewandelt, welches die Laserfrequenz berücksichtigt. Ohne weitere Annahme des Verteilungs-modells wird die Größenverteilung aus dem Powerspektrum berechnet.

Ergebnisse

Bei der Untersuchung von oberflächenaktiven Tensiden wurden Partikel mit einer Größe zwischen 1 nm und 2 nm gefunden. Diese Partikelgröße konnte auch in Gushing-positiven Proben gefunden werden, so dass daraus geschlossen wird, dass Gushing von kleinen Nanopartikeln induziert werden kann. In Gushing negativen Proben konnten diese kleinen Nanopartikel nicht nachgewiesen werden. In **Abbildung 4** ist der Unterschied zwischen einer Gushing-positiven und Gushing-negativen Probe gezeigt. ^[1-2]

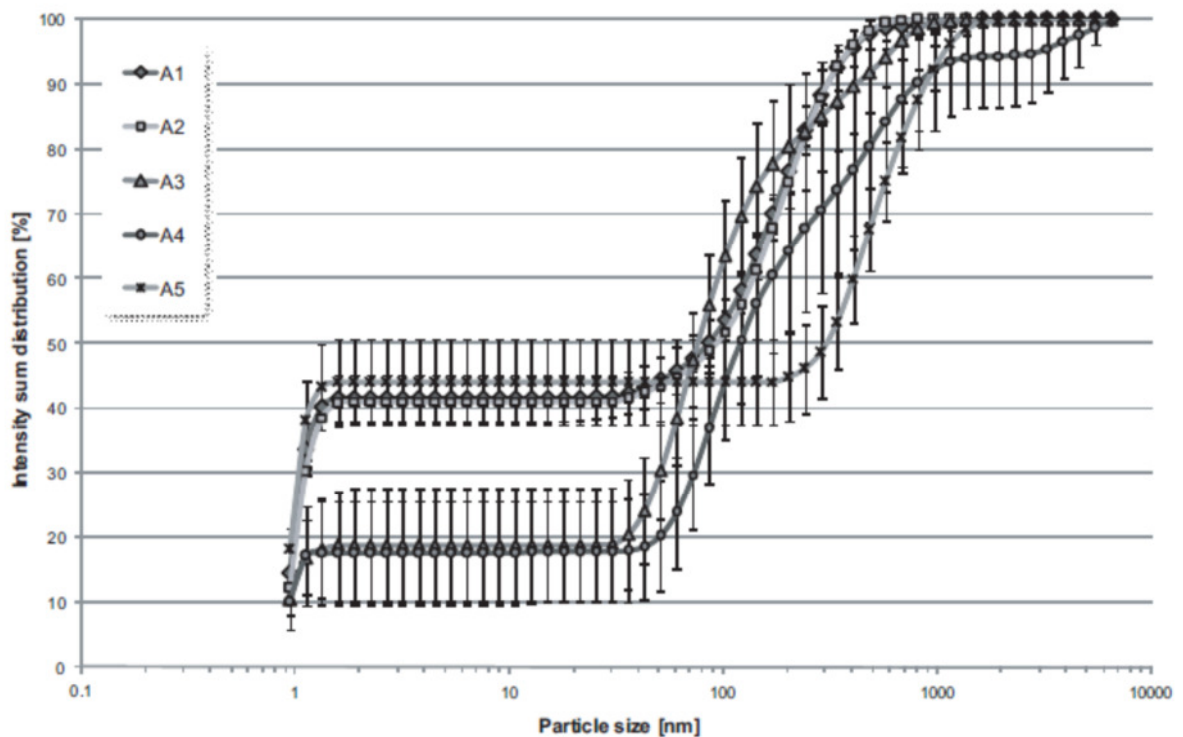


Abbildung 4: Unterschied zwischen Gushing positiven und Gushing negativen Proben. (entnommen aus: ^[1-2])

Die Proben A1, A2 und A5 sind Gushing-positiv, da sie einen wesentlich größeren Anteil an Nanopartikeln mit einer Größe zwischen 1 und 10 nm besitzen, die Proben A3 und A5 weisen hingegen nur einen sehr geringen Anteil der sehr kleinen Nanopartikel auf. In Getränkeproben, die kein Gushing vorweisen, konnten diese 1-2 nm großen Nanopartikel nicht nachgewiesen werden. Dadurch können Gushing-positive von Gushing-negativen Getränken unterschieden werden. ^[1-2]

Mit Hilfe des Strömungspotentials und der damit verbunden Ladungstitration lassen sich die Ergebnisse der Größenmessung weiter verifizieren. Da die hier untersuchten Proben allesamt ein negatives Strömungspotential aufwiesen, wurden die Proben mit 0,001 N P-DADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) titriert. Aus den Titrationsen geht hervor, dass Gushing-positive Proben einen höheren Verbrauch an P-DADMAC haben wie die Gushing-negativen Proben, wie in **Abbildung 5** zu sehen ist. ^[1-2]

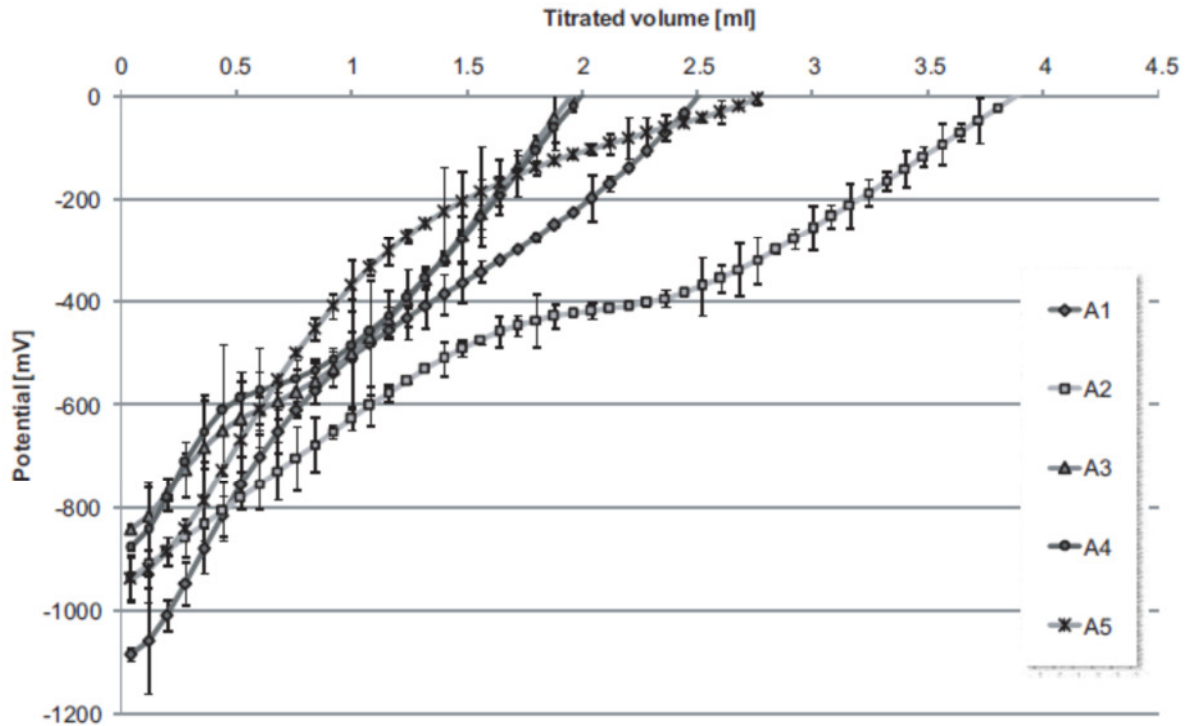


Abbildung 5: Titrationskurven von Gushing-positiven und Gushing-negativen Proben. (entnommen aus: ^[1])

Dass die Gushing-positiven Proben einen größeren Verbrauch im Gegensatz zu den Gushing-negativen Proben haben, kann über die spezifische Oberfläche erklärt werden. Viele kleine Nanopartikel haben eine größere Oberfläche als größere Nanopartikel. Daher können die kleinen Partikel in Summe mehr Ladung tragen als große. ^[1-2]

Zusammenfassung

Durch die Kombination von Größenbestimmung und Ladungstitration können Gushing induzierende Partikel nachgewiesen und quantifiziert werden, so dass das Gushing vorhersehbar wird. Neben dem Gushing gibt es vor allem für die Ladungstitration noch weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten in der Getränkeindustrie wie z.B. eine schnelle Alternative zum Forciertest sowie die schnelle Bestimmung von Stickstoffverbindungen während des Würzkochens.

Literatur

- [1] TITZE, J., ILBERG V., 2010: Ladungstitration zur Charakterisierung hoch molekularer Stickstoffverbindungen während des Würzekochens, Brauwelt **51-52**, Nr. 15-16, S. 624-527.
- [2] CHRISTIAN, M., ILBERG, V., AYDIN, A. A., TITZE, J., FRIESS, A., JACOB, F., PARLAR, H., 2009: *New Gushing Mechanism Proposed by Applying Particle Size Analysis and Several Surfactants*. BrewingScience **62**, Nr. 7/8, S. 100-107.
- [3] CHRISTIAN, M., TITZE, J., JACOB, F., PARLAR, H., ILBERG, V., 2011: *Aktuelle Forschungsentwicklung in der Gushing-Analyse - Teil 1*. Brauwelt **151**, Nr. 23, S. 696-699.
- [4] CHRISTIAN, M., TITZE, J., JACOB, F., PARLAR, H., ILBERG, V., 2011: *Entwicklung und Unterdrückung von Gushing in der Würzeherstellung*. Brauwelt **151**, Nr. 18, S. 558-561.
- [5] CHRISTIAN, M., TITZE, J., ILBERG, V., JACOB, F., 2010: *New cognitions on gushing in the wort production process and in quantifying the gushing potential of malt*. CERVISIA, Belgian Journal of Brewing and Biotechnology **35**, Nr. 2, S. 35-37.
- [6] CHRISTIAN, M., ILBERG, V., TITZE, J., PARLAR, H., JACOB, F., 2009: *New Ideas for Quantifying the Gushing Potential of Malt*. BrewingScience **62**, Nr. 11/12, S. 164-171.
- [7] CHRISTIAN, M., TITZE, J., ILBERG, V., JACOB, F., 2011: *Novel perspectives in gushing analysis - A review*. Journal of the Institute of Brewing **117**, Nr. 2/3, paper accepted for publication.
- [8] CHRISTIAN, M., ILBERG, V., TITZE, J., FRIESS, A., JACOB, F., PARLAR, H., 2009: *Gushing Laboratory Tests as Successful Methods for Obtaining New Cognitions on Gushing*. BrewingScience **62**, Nr. 5/6, S. 83-89.
- [9] ILBERG, V., TITZE, J., CHRISTIAN, M., JACOB, F., PARLAR, H., 2009: *Desarollo y conocimientos en la analítica: Pruebas rápidas para el gushing*. Brauwelt en Español **13**, Nr. 1, S. 20-23.
- [10] ILBERG, V., TITZE, J., CHRISTIAN, M., JACOB, F., PARLAR, H., 2009: *Current developments and findings in rapid gushing test analysis*. Brauwelt International **27**, Nr. 1, S. 22-25.
- [11] ILBERG, V., TITZE, J., CHRISTIAN, M., JACOB, F., PARLAR, H., 2008: *Aktuelle Entwicklungen und Erkenntnisse in der Analytik des Gushingschnelltests*. Brauwelt **148**, Nr. 32, S. 906-909