

C15 - Die Ladungstitration - eine schnelle Alternative zum Forciertest

Einleitung

Für die Bierindustrie ist die Produktstabilität ein wichtiges Qualitätsmerkmal. Zur Untersuchung dieser Produktstabilität sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Eins der Probleme zur Qualität ist die vorzeitige Trübung von filtrierten Bieren. Um diese Trübung zu analysieren wurde bisher der sehr langwierige Forciertest verwendet. Wenn man nun Bier als eine kolloidale Dispersion ansieht, können die kolloidchemischen Messmethoden wie z.B. die Dynamische Lichtstreuung (DLS) oder das Strömungspotential in Verbindung mit einer Ladungstitration zur Anwendung kommen.^[1,2]

Strömungspotential und Ladungstitration

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

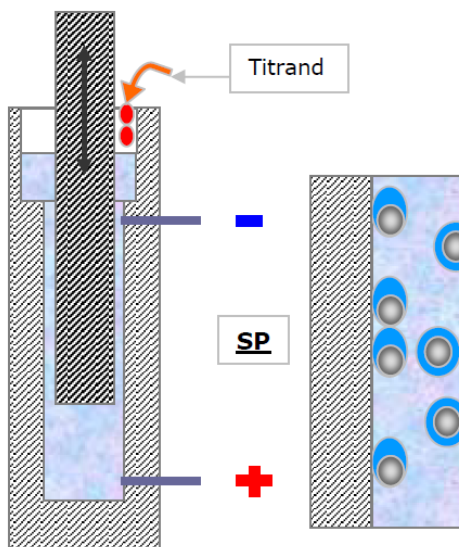


Abbildung 1: Aufbau des Stabino®.

Oszillatorische Verdrängung der Ionenwolke 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.

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 StabiSizer® 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 1** ist der Aufbau der Stabino®-Messanordnung gezeigt.

Durchführung

Um die Trübung bzw. die kolloidale Stabilität von filtrierten Bieren zu bestimmen, wurden Ladungstitrations mit dem ladungskalibrierten kationischen Polyelektrolyt 0,001 N P-DADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) durchgeführt. Um einen Vergleich zum Forciertest zu bekommen, wurde dieser parallel durchgeführt. Beim Forciertest wurde nach jedem Warmtag eine Ladungstitation durchgeführt, sowie die Trübung unter einem 90° Winkel in EBC-Formazineinheiten gemessen.^[3, 4]

Messergebnisse

Die in **Abbildung 2A** dargestellte erhaltene Titrationskurve des gemessenen Strömungspotentials (ψ) wird, wie in **Abbildung 2B** gezeigt, durch eine mathematische Funktion angenähert. Durch die Berechnung der ersten und zweiten Ableitung dieser Funktion kann ein lokales Minimum bei -284 mV und 0,43 ml berechnet werden.^[3]

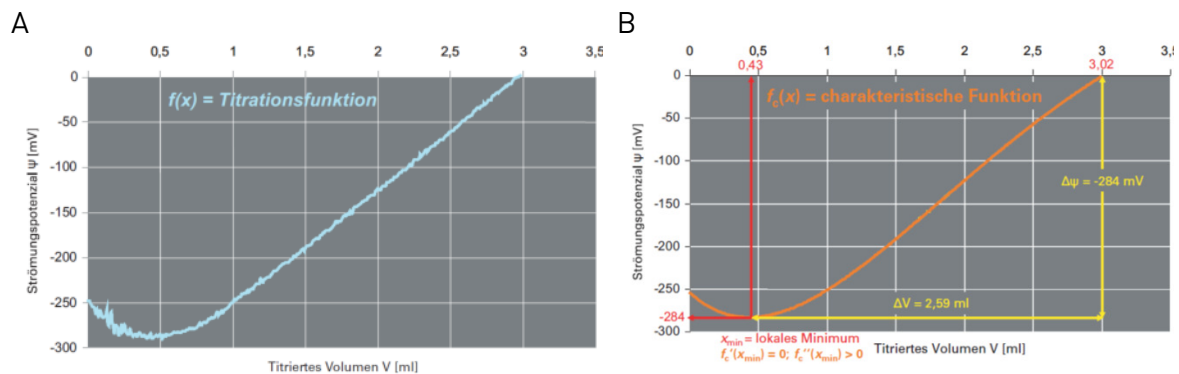


Abbildung 2: A) Titrationskurve von filtriertem Bier B) Funktion der Titrationskurve mit dem lokalen Minimum sowie einer Nullstelle bei 3,03 ml 0,001 N P-DADMAC (entnommen aus:^[3])

Wie in der Durchführung beschrieben wurden parallel zum Forciertest das Strömungspotential und eine Ladungstitation an jedem Warmtag durchgeführt. In **Abbildung 3** sind die Titrationskurven der Ladungstitation einer Bierprobe gezeigt.^[3]

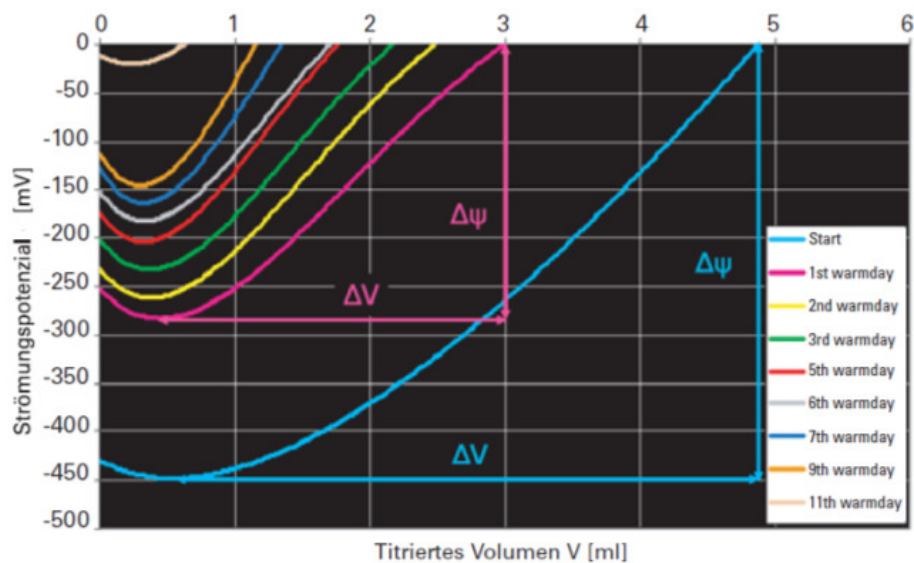


Abbildung 3: Titrationskurven der Ladungstitration an jedem Warmtag. (entnommen aus:^[3]) Die Messungen zeigen alle den typischen Verlauf der Titrationskurve wie bei der frischen Bierprobe. Durch die Berechnung von $\Delta\psi$ und ΔV für jede Titrationskurve wird deutlich, dass mit der Alterung sowohl das Strömungspotenzial sowie das verbrauchte Volumen an P-DADMAC abnimmt. Zum Vergleich ist in **Abbildung 4** die Trübungskurve einer filtrierten Bierprobe dargestellt. Hier ist deutlich zusehen, dass vor allem im ersten Zeitintervall der Kurve nur sehr geringfügige Änderungen der Kurve zu sehen sind.^[3]

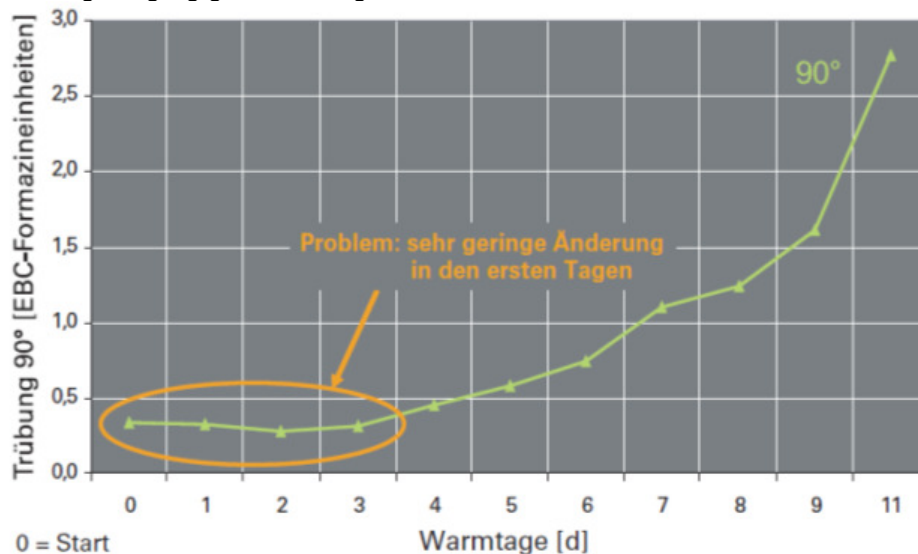


Abbildung 4: Gemessene Trübungskurve einer filtrierten Bierprobe in Abhängigkeit der Warmtage unter einem 90° Winkel. (entnommen aus:^[3])

Die in **Abbildung 5A** dargestellten Kurven zeigen das titrierte Differenzvolumen ΔV in Abhängigkeit der Zeit sowie die Trübung in Abhängigkeit der Zeit. Auch hier wird sehr deutlich, dass die Änderung des Volumens zu Beginn der Messungen am größten ist, woraus ein eindeutiger Vorteil zum Forciertest zu sehen ist.^[3]

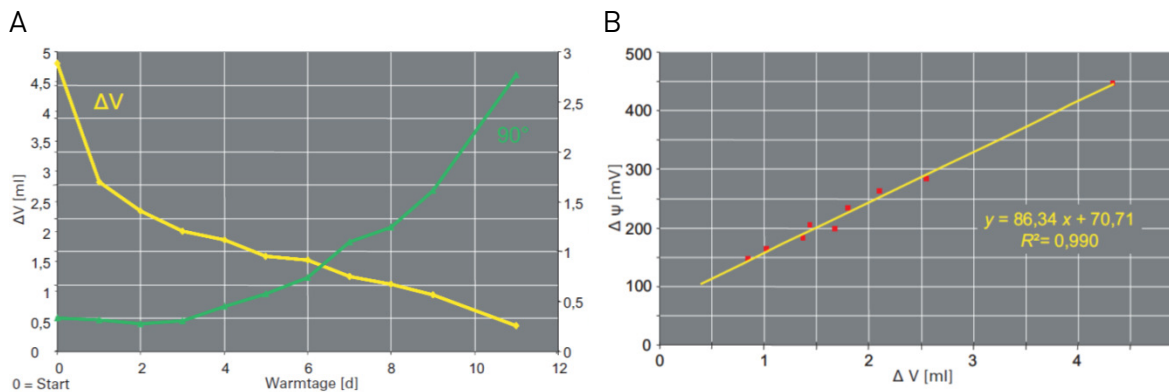


Abbildung 5: A) Abnahme von ΔV und Anstieg der Trübung in Abhängigkeit der Wartage
B) Zusammenhang von ΔV und $\Delta \psi$ in Abhängigkeit der verschiedenen Wartage. (entnommen aus:^[3])

Setzt man die berechneten Differenzen V von jedem Wartage ins Verhältnis zum Potential ψ , ergibt dies einen linearen Zusammenhang mit $R^2 = 0,990$. Dieser Zusammenhang ist in **Abbildung 5B** grafisch dargestellt.

Aus dieser Ladungstitrationsmethode geht hervor, dass eine einzige Messung zur Beurteilung der Stabilität der Bierprobe reicht.^[3]

Zusammenfassung

Mit der Ladungstiteration kann im Gegensatz zum Forciertest sehr schnell Aufschluss zur Stabilität des Bieres erhalten werden. Durch eine einzige Messung (ca. 5 – 10 min) kann noch vor der Lagerung die Stabilität beurteilt werden. Des Weiteren gibt es noch andere interessante Anwendungsmöglichkeiten für das Strömungspotential und die Ladungstiteration. Zu diesen Möglichkeiten gehören die Vorhersehbarkeit des Gushing, sowie die schnelle Bestimmung von Stickstoffverbindungen während des Würzekochens.

Literatur

- [1] TITZE, J., CHRISTIAN, M. 2010: *Combined Particle Analysis – Eine neuartige Methode in der Brau- und Getränkeanalytik. Getränkeindustrie* **64** Nr. 10, S. 52-55
- [2] TITZE, J., ILBERG, V., JACOB, F., PARLAR, H., 2008: *Einsatzmöglichkeiten der Ladungstiterationsmethode zur Beurteilung der chemisch-physikalischen Bierstabilität, Teil 1. Brauwelt* **148**, Nr. 18/19, S. 506-509.
- [3] TITZE, J., ILBERG, V., JACOB, F., PARLAR, H., 2008: *Einsatzmöglichkeiten der Ladungstiterationsmethode zur Beurteilung der chemisch-physikalischen Bierstabilität, Teil 2. Brauwelt* **148**, Nr. **23**, S. 624-527.
- [4] TITZE, J., CHRISTIAN, M., ILBERG, V., JACOB, F., 2010: *Particle analysis – A combined method to analyze the colloidal characteristics of particles. BrewingScience* **63**, Nr. 5/6, S. 62-71.