

ÜBER STOFFTRANSPORTPROZESSE WÄHREND  
DER VERKLEISTERUNG UND DES ENZYMATISCHEN ABBAUS  
VON PARTIKULÄRER GERSTENSTÄRKE

DISSERTATION

S I M O N H E N K E



# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

WISSENSCHAFTSZENTRUM WEIHENSTEPHAN  
FÜR ERNÄHRUNG, LANDNUTZUNG UND UMWELT

LEHRSTUHL FÜR VERFAHRENSTECHNIK DISPERSER SYSTEME

## Über Stofftransportprozesse während der Verkleisterung und des enzymatischen Abbaus von partikulärer Gerstenstärke

Dipl.-Ing. (Univ.)

**Simon Henke**

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.-Ing. Heiko Briesen

Prüfer

1. Univ. Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer (i.R.)
2. Univ. Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski
3. Univ. Prof. Dr.-Ing. Stefan Heinrich

Technische Universität Hamburg-Harburg

Die Dissertation wurde am 28.12.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 25.05.2016 angenommen.



---

## VORWORT UND DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme zwischen Januar 2011 und August 2015 durchgeführt. Während dieses Zeitraums befand sich die Hochschule durchgehend in Berufungsverhandlungen, um das vakante Ordinariat des Lehrstuhls zu besetzen. Dass es in dieser Zeit des Umbruchs, mit mehreren kommissarischen Leitern am Institut, für mich möglich war die Arbeit an einer Dissertation zu beginnen und abzuschließen, liegt an der Bereitschaft von Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer trotz seines Ruhestandes weiterhin Doktoranden zu betreuen. Ich danke meinem Doktorvater für die Möglichkeiten, die er mir eingeräumt hat und dass er seine Zeit, sein Wissen und seine Ideen geteilt hat und so wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Den Herrn Professoren Dr. Langowksi und Dr.-Ing. Heinrich danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Meinem Bürokollegen Dipl.-Ing. C. Nied danke ich für die gemeinsame Zeit im Büro O9. Die vielen guten Diskussionen haben die Entwicklung der Arbeit wesentlich gefördert. Danke mein Freund! Ebenso gilt mein Dank allen anderen Kollegen, die dazu beigetragen haben, dass trotz der außergewöhnlichen Situation ein produktives und motivierendes Arbeitsumfeld vorlag. Herrn Rauscher, Herrn Nepomuk Wagner, Herrn Seitzl sowie den vielen Lehrlingen der Werkstatt danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Umsetzung zahlreicher konstruktiver Details.

Viele Studenten, die ich betreuen durfte, haben maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Ich möchte mich bei allen aus dem *Team Maisch* herzlich bedanken!

Für die Finanzierung der Arbeit möchte ich der *Weihenstephaner Jubiläumsstiftung 1905 des VeW e.V.*, der *AiF/FEI* sowie dem Verein *Freunde des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik disperser Systeme e.V.* und im Besonderen Frau Dr. Kuschel für Ihren Einsatz danken. Ebenso gilt mein Dank allen Firmen die im Rahmen meines Forschungsprojektes einen Beitrag geleistet haben sowie den Kollegen des Lehrstuhls für Brau- und Getränketechnologie sowie des Lehrstuhls für Systemverfahrenstechnik für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern danke ich an dieser Stelle für ihr uneingeschränktes Vertrauen und dass sie mir diesen Weg ermöglicht haben. Meine Frau Lucia war eine stetige Quelle des Ausgleichs und des Ansporns, ohne die ich die sprichwörtliche Flinte manchmal in den Stärkekleister geworfen hätte. Für diesen Rückhalt bedanke ich mich herzlich.

Ihnen lieber Leser möchte ich für das entgegengebrachte Interesse danken, das Sie bereits durch das Öffnen dieser Arbeit zum Ausdruck bringen.



*Wenn es überhaupt eine gute Idee gibt,  
dann die Idee der Skepsis gegenüber allen guten Ideen.*

*GERHARD POLT frei nach POPPER*





## INHALTSVERZEICHNIS

<b>VORWORT UND DANKSAGUNG .....</b>	<b>I</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS .....</b>	<b>III</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>VI</b>
<b>ENGLISH SUMMARY – ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung und Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit.....	3
<b>2 GRUNDLAGEN UND KENNNTNISSTAND .....</b>	<b>5</b>
2.1 Stärke – Aufbau, Struktur und Prozesseigenschaften .....	5
2.1.1 Zusammensetzung, Aufbau und strukturelle Eigenschaften von partikulärer Stärke .....	5
2.1.2 Physikalische Eigenschaften der Stärke im Wasserüberschuss.....	8
2.1.3 Enzymatischer Abbau der Stärke .....	12
2.2 Grundlagen des Stofftransports.....	17
2.2.1 Bilanzgleichung des Stofftransports .....	18
2.2.2 Diffusive Stoffübertragung an Phasengrenzflächen im System Fest/Flüssig .....	19
2.2.3 Konvektiver Stofftransport im System Fest/Flüssig .....	20
2.2.4 Stoffübertragung mit Umwandlungsreaktion.....	25
<b>3 MATERIAL UND METHODEN .....</b>	<b>29</b>
3.1 Charakterisierung realer Maischen .....	29
3.2 Entwicklung von Modellstärkesuspensionen.....	32
3.3 Experimentelle Methoden zur Erfassung der Verkleisterungsprozesse .....	35
3.3.1 Optische Verfahren (Doppelbrechung) .....	35
3.3.2 Partikelgrößenentwicklung von Stärke im Wasserüberschuss .....	36
3.3.3 Wasseraufnahme von partikulärer Stärke.....	38
3.3.4 Stärkepolymerfreisetzung aus partikulärer Stärke .....	40
3.3.5 Experimentelle Methoden zur Erfassung rheologischer Daten von Stärkesuspensionen .....	41

3.4	Experimentelle Bestimmung molekularer Diffusionskoeffizienten von in Wasser gelösten Stärkopolymeren .....	44
3.4.1	Diaphragmadiffusionszelle .....	44
3.4.2	Optische Methode <i>Turbiscan</i> <sup>TM</sup> .....	51
3.5	Enzymatischer Abbau partikulärer Stärke.....	55
3.6	Analytische Methoden .....	57
3.6.1	Enzymatischer Stärkenachweis.....	57
3.6.2	Stärkenachweis mit der Jodstärke-Reaktion .....	57
3.6.3	Gesamtzuckerbestimmung nach DUBOIS.....	58
3.6.4	Bestimmung reduzierender Zucker.....	59
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>61</b>
4.1	Charakterisierung realer Maische .....	61
4.2	Schlussfolgerungen aus der Maischecharakterisierung .....	64
4.3	Isolierung und Klassierung von Stärketeilchen aus Gerste .....	67
4.4	Charakterisierung der Prozesse während der Stärkeverkleisterung .....	70
4.4.1	Verlust der Doppelbrechung von partikulärer Gerstenstärke .....	70
4.4.2	Quellung von Stärketeilchen im Wasserüberschuss .....	72
4.4.3	Wasseraufnahme von Stärketeilchen .....	76
4.4.4	Polymerfreisetzung aus partikulärer Stärke .....	78
4.5	Einfluss der Verkleisterungsprozesse auf rheologische Eigenschaften von Stärkesuspensionen .....	85
4.6	Diffusionskoeffizienten von Stärkopolymeren in wässriger Lösung .....	88
4.7	Enzymatische Stärkedegradation .....	92
4.7.1	Einfluss der Verkleisterung auf den enzymatischen Abbau partikulärer Stärke .....	92
4.7.2	Enzymatischer Abbau von Stärkefreisetzungserzeugnissen.....	96
<b>5</b>	<b>STOFFTRANSPORTPROZESSE WÄHREND VERKLEISTERUNG UND ENZYMATISCHER HYDROLYSE PARTIKULÄRER STÄRKE .....</b>	<b>101</b>
5.1	Diffusive Wasseraufnahme und intrapartikeläre Reaktion .....	101
5.2	Freisetzung von Stärkopolymeren aus partikulärer Stärke.....	106

---

5.3	Transportprozesse mit gekoppelter enzymatischer Reaktion.....	111
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>121</b>
7.1	Rohstoffspezifikationen .....	121
7.2	Zerkleinerung und Klassierung von Gerste .....	122
7.3	Rheologische Daten von Stärkesuspensionen.....	124
7.4	Bauteilzeichnungen.....	125
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>126</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>137</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>141</b>
	<b>LEBENS LAUF.....</b>	<b>142</b>

---

## ZUSAMMENFASSUNG

Die enzymatische Hydrolyse von Stärke spielt in zahlreichen Industriezweigen eine essentielle Rolle. Um eine effiziente Degradation partikulärer Stärke zu bewerkstelligen, ist in den allermeisten Fällen eine mit der Hydrolyse einhergehende Verkleisterung der Stärke notwendig. Der Begriff Verkleisterung wird im Allgemeinen verwendet, um alle Eigenschaftsänderungen zu beschreiben, die Stärke während der Suspendierung im Wasserüberschuss unter Temperatureinfluss durchläuft.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht darin, die unterschiedlichen Mechanismen der Stärkeverkleisterung experimentell zu quantifizieren und die dabei stattfindenden Stofftransportvorgänge zu beschreiben. Weiterhin wird der Einfluss der Verkleisterungsmechanismen auf die enzymatische Hydrolyse dargestellt sowie ein experimenteller Ansatz zur Beschreibung der Hydrolysekinetik von gelösten Stärkopolymeren verfolgt. Da die Mechanismen der Stärkeverkleisterung und Hydrolyse in realen Systemen sehr verwickelt sind, wurden experimentelle Ansätze gewählt, die eine weitgehende Entkopplung der Prozesse erlauben. Ausgehend von realen Gerstenmalzmaisesuspensionen wurde anhand experimenteller Untersuchungen festgestellt, dass die Schrottagglomeratgrößen, die mit brauereotypischen Zerkleinerungsmaschinen erzeugt werden, keinen signifikanten Einfluss auf die Verkleisterungs- und Hydrolyseprozesse der Stärke haben. Anhand einer Stofftransportmodellvorstellung wurde abgeleitet, dass der Transportwiderstand innerhalb der porösen Agglomeratstruktur vernachlässigbar klein ist, im Vergleich zum Stofftransportwiderstand an der primären Stärkepartikel. Ausgehend von dieser Vereinfachung wurde das untersuchte Stoffsystem für die vorliegende Arbeit dahingehend abstrahiert, dass isolierte Stärkeprimärpartikeln zur Untersuchung der Stofftransportkinetiken eingesetzt wurden. Die angewandte experimentelle Methodik erlaubt es, die für die Verkleisterung eminent wichtige Wasseraufnahme in die Stärkepartikel zu diskreten Zeitpunkten zu ermitteln. Die Ergebnisse wurden genutzt, um mittels der instationären Stofftransportbilanzgleichung Geschwindigkeitskonstanten für die Diffusion freien Wassers in der Stärkepartikel als auch Reaktionskonstanten für die Stärkehydratisierungsreaktion in der Partikel abzuleiten. Der konvektiv-diffusive Transport bei der Freisetzung von Stärkopolymeren aus partikulärer Stärke wurde mittels instationären Bilanzgleichungen beschrieben und die notwendigen Transportkoeffizienten experimentell ermittelt. Die Ergebnisse ermöglichen die Lokalisation der Widerstandslage der instationären Stoffübertragung innerhalb der Partikel, womit intensivierende Maßnahmen des konvektiven Transports in der kontinuierlichen Phase von Stärkesuspensionen nicht zielführend sind. Die Ergebnisse der enzymatischen Hydrolyse partikulärer Stärke haben gezeigt, dass ein nicht unerheblicher Teil der Hydrolysereaktion innerhalb der Stärkepartikel stattfindet und somit eine Kopplung von Enzymreaktion und Transportprozessen notwendig ist.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse erlauben einen näheren Einblick in die verwickelten Zusammenhänge der Verkleisterung und enzymatischen Hydrolyse von partikulärer Stärke und stellen grundlegende Daten und mechanistische Zusammenhänge für eine modellbasierte, prädiktive Modellierung der Stärkehydrolyse bereit.

---

## ENGLISH SUMMARY – ABSTRACT

Enzymatic hydrolysis of starch is essential in various industrial fields. In most cases hydrolysis is accompanied with gelatinization that is necessary for an efficient degradation of particulate starch. In general, gelatinization is an umbrella term for all mechanisms taking place during suspending starch particles in excess water with higher temperatures and affecting the physico-chemical properties of starch.

The objectives of this thesis are the experimental verification of the kinetics of the different gelatinization mechanisms, as well as to deliver a mathematical description of the mass transport mechanisms taking place. Furthermore the impact of gelatinization mechanisms on the hydrolysis of particulate starch is shown and an approach to describe the hydrolysis kinetics of starch polymers in solution is delivered. As the mechanisms of gelatinization and hydrolysis are highly convoluted in real food systems, experimental approaches were used, that allow a decoupled observation of the involved mechanisms. Experimental observations with barley malt mashes of practical relevance showed that gelatinization and starch hydrolysis are not affected by the grist size distribution obtained with comminution machines typical for the brewing industry. Outgoing from a mass transfer model concept it was derived that mass transfer resistance of grist agglomerates is negligible compared to the resistance at primary starch particles. For this reason model starch systems were established for the experimental part of this work, based on primary starch particles isolated from barley.

An experimental approach allowed measuring the eminently important water uptake of starch particles and the temperature dependent kinetics of the process. Based on the general transient mass transfer balance equation, the experimental data were used to define effective diffusion coefficients and reaction rate constants of free water within the starch particle and the hydration reaction rate constants of starch, respectively. Mass transport of starch polymers during leaching from particulate starch was described by coupling transient mass transfer equation with convective transport in the fluid phase of starch suspensions. The necessary mean transport coefficients of diffusing species were measured experimentally. The results allowed the location of the mass transfer resistance within the starch particle. Due to these findings intensification of convective transport within the fluid phase of starch systems is not an opportunity for shorter process times. Hydrolysis of pre-gelatinized starch particles showed that a major part of starch depolymerisation is located within the starch particle. For this reason an approach is necessary that couples mass transfer with enzyme reaction kinetics.

The results of the present thesis show a deeper insight into the convoluted mechanisms of starch gelatinization and enzymatic degradation of particulate starch and deliver basic mechanistic information and data for a predictive modeling approach of starch hydrolysis.

## FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

*Lateinisches Alphabet*

$\text{\AA}$	Ångström	$10^{-10} \text{ m}$
$A_0$	Präexponentieller Faktor	$\text{s}^{-1}$
$A_p$	Oberfläche einer Partikel	$\text{m}^2$
$A_O$	Querschnittsfläche	$\text{m}^2$
$A_\psi$	Effektive Membranquerschnittsfläche	$\text{m}^2$
$c$	Konzentration	$\text{kgm}^{-3}$
$c_v$	Feststoffvolumengehalt	-
$c_{v,max}$	Maximaler Feststoffvolumengehalt	-
$c_w$	Widerstandsbeiwert	-
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$D_f$	Diffusionskoeffizient fluide Phase	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$\bar{D}_f$	Integraler Diffusionskoeffizient fluide Phase	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\text{m}$
$D_p$	Effektiver Diffusionskoeffizient disperse Phase	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$d_R$	Rührerdurchmesser	$\text{m}$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{kJmol}^{-1}$
$\dot{j}$	Massenstromdichte	$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$
$k$	Reaktionskonstante	$\text{s}^{-1}$
$l$	Membrandicke	$\text{m}$
$m$	Masse	$\text{kg}$
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kgs}^{-1}$
$n$	Drehzahl	$\text{min}^{-1}$
$p$	Druck	$\text{Nm}^{-2}$
$P$	Leistung	$\text{W}$
$P_m$	Massebezogene Leistung	$\text{Wkg}^{-1}$
$r$	Radiale Ortskoordinate einer Kugel	$\text{m}$
$R$	Radius einer sphärischen Partikel	$\text{m}$
$r_G$	Gyrationsradius	$\text{nm}$
$r_H$	Hydrodynamischer Radius	$\text{nm}$
$r_M$	Molekularradius	$\text{nm}$
$T$	Absolute Temperatur	$\text{K}$
$U$	Enzymeinheit, die der Bildung von 1 mg Malto- se aus Stärke bei 20 °C und pH 6.9 in 3 Minuten entspricht	-
$V$	Volumen	$\text{m}^3$

$v$	Strömungsgeschwindigkeit	$\text{ms}^{-1}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$
$w_f$	Sinkgeschwindigkeit	$\text{ms}^{-1}$
$x_{50,i}$	Medianwert	$\mu\text{m}$

**Griechisches Alphabet**

$\alpha$	Wärmeübergangszahl	$\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$
$\beta$	Stofftransportfaktor	$\text{ms}^{-1}$
$\delta_c$	Grenzschichtdicke	$\text{m}$
$\varepsilon$	Porosität	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	$\text{mPas}$
$\eta_f$	Dynamische Viskosität fluide Phase	$\text{mPas}$
$\eta_s$	Suspensionsviskosität	$\text{mPas}$
$\vartheta$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\kappa$	Konstriktivität	-
$\nu$	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$\nu_f$	Kinematische Viskosität fluide Phase	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$
$\rho$	Dichte	$\text{kgm}^{-3}$
$\rho_s$	Feststoffdichte	$\text{kgm}^{-3}$
$\tau$	Diffusionszeit	$\text{s}$
$\tau_p$	Tortuosität	-
$\chi$	Normierte Konzentration	-
$\overline{\chi}$	Mittlere normierte Konzentration	-
$\Psi$	Zellkonstante	$\text{m}^{-2}$
$\mathfrak{R}$	Universelle Gaskonstante	$8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$[\eta]$	Intrinsische Viskosität	-

**Dimensionslose Kennzahlen**

$Bi$	Biot	$\frac{\beta_f \cdot d}{D_p}$
$Da$	Damköhler II	$\frac{k \cdot R^2}{D_i}$
$ Fo$	Fourier	$\frac{D_i \cdot t}{R^2}$
$ Fr$	Froude	$\frac{n^2 \cdot d}{g}$
$ Le$	Lewis	$\frac{c_p \cdot \rho_s \cdot D_i}{\lambda}$

$Ne$	Newton	$\frac{P}{n^3 \cdot d^5 \cdot \rho_f}$
$Pe$	Péclet	$Re \cdot Sc = \frac{v_f \cdot d}{D_f}$
$Re$	Reynolds	$\frac{v \cdot d}{\nu_f} = \frac{n \cdot d^2}{\nu_f} = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho_f}{\eta_f}$
$Sc$	Schmidt	$\frac{\nu_f}{D_f}$
$Sh$	Sherwood	$\frac{\beta_f \cdot d}{D_f}$
$\xi_{50,3}(t)$	Normierter Median einer Verteilung	$\frac{x_{50,3}(t) - x_{50,3}(0)}{x_{50,3}(\infty) - x_{50,3}(0)}$
$\eta_{rel}$	Relative Viskosität	$\frac{\eta_s}{\eta_f}$
$\xi$	Normierte Ortskoordinate	$\xi = \frac{r}{R}$
$\chi(t)$	Normierte Konzentration	$\frac{c_i(t) - c_i(0)}{c_i(\infty) - c_i(0)}$

### Allgemeine Abkürzungen

AACC	American Association of Cereal Chemists
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope)
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V.
AM	Amylose
AP	Amylopektin
ASBC	American Society of Brewing Chemists
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
EBC	European Brewery Convention
FEI	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V.
lfr.	lufttrocken
MBAA	Master Brewers Association of the Americas
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PFM NMR	Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance
REM	Rasterelektronenmikroskop



---

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VdS	Verfahrenstechnik disperser Systeme

**Indices**

f	Fluide Phase
ges	Gesamt
i	Allgemeine Laufvariable
p	Partikuläre Phase
rel	Relativ
s	Suspension



# 1 Einleitung

Die industrielle Lebensmittelherstellung ist geprägt von eng verzahnten Prozessketten und Produktionsabläufen. Um sowohl hohen Qualitätsanforderungen als auch den ökonomischen und ökologischen Erfordernissen Genüge zu tun, müssen die Prozesse exakt aufeinander abgestimmt sein. Vor diesem Hintergrund müssen Optimierungspotentiale der ineinandergreifenden Prozesse eruiert, bewertet und umgesetzt werden. Dazu ist es notwendig Wissen über die grundlegenden Mechanismen zu schaffen, da lediglich dies langfristig zu wirklichen Verbesserungen führen kann. Im Bereich der Bierherstellung hat dies ebenso Gültigkeit wie in allen anderen Industriezweigen. Der Maischprozess ist für die gesamte Bierherstellung von essentieller Bedeutung, da alle nachfolgenden Verarbeitungsprozesse sowie die endgültige Qualität des Produktes maßgeblich von dessen Erfolg abhängen. Die Hauptaufgabe des Maischens ist es, die im Getreiderohstoff enthaltene Stärke durch physikalische und enzymatische Vorgänge in Lösung zu überführen und somit eine zuckerreiche Lösung (*Würze*) bereitzustellen. Das Maischen stellt einen sehr komplexen Vorgang dar, da neben der Rohstoffqualität, die maßgeblichen Anteil an technologischen Fragestellungen hat, eine Vielzahl an verfahrenstechnischen Grundoperationen Einfluss auf den Prozess nehmen.

## 1.1 Problemstellung und Motivation

Der Maischprozess, der technologisch sehr gut untersucht ist [7, 150], stellt einen rein empirisch gesteuerten Prozess dar. Im Gültigkeitsgebiet des deutschen Reinheitsgebotes beschränkt sich die Einflussnahme an dieser Stelle im Allgemeinen auf die Definition von Temperatur-Zeit-Profilen. Diese basieren auf dem Wissen über die am Prozess beteiligten Enzyme und deren Wirkungsoptima sowie technologischen Erkenntnissen über die resultierende Würzezusammensetzung. Fortschritte im Bereich der Züchtung von geeigneten Rohstoffen und deren Verarbeitung beim Mälzen führten zu erheblichen Zeiteinsparungen beim Maischen [151]. Apparative Verbesserungen sind vielfach zur Optimierung technologischer Belange erfolgt (bspw. Verminderung der Sauerstoffaufnahme) [150]. Anstrengungen zur Beeinflussung verfahrenstechnischer Problemstellungen, wie der homogenen Durchmischung von Wasser und geschrotetem Rohstoff [11] sowie der homogenen Temperaturverteilung bzw. dem zügigen Wärmeübergang [99], wurden vielfach unternommen und erfolgreich umgesetzt.

Beim Maischen handelt es sich um einen Prozess, bei dem große Volumina auf hohe Temperaturen erhitzt werden müssen und der dementsprechend energieintensiv ist. Aus diesem Grund ist eine messwertbasierte Regelung bzw. eine prädiktive modellbasierte Auslegung der tatsächlichen Erfordernisse des Prozesses wünschenswert.

Zahlreiche Arbeiten in der Literatur beschäftigen sich mit diesem Problemkreis.

MEDDINGS [137] entwickelt eine Modellvorstellung zur Extraktbildung während des Maischens. Er geht von einem diffusiven Austausch zwischen Malz und umgebender Flüssigkeit aus, der von einer Reaktion in beiden Phasen begleitet wird. Der Vorgang umfasst sowohl die Wasseraufnahme als auch die Verkleisterung der Stärke sowie enzymatische Umwandlungen. Anhand experimenteller Ergebnisse zur Extraktbildung leitet er Reaktionskonstanten und Diffusionskonstanten ab, die beide mehrere ganz unterschiedliche Mechanismen in sich vereinen. SCHUR [175] verwendet einfache kinetische Ansätze zur Beschreibung der Extraktentwicklung beim Maischen und macht eine Abhängigkeit der Umwandlungsreaktionen vom diffusiven Transport aus, auf den er jedoch nicht näher eingeht.

MARC & ENGASSER [134] beschreiben ein Modell, das die Stärkehydrolyse durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylase erfasst und die Bildung der niedermolekularen Zucker im zeitlichen Verlauf abbildet. In die aus einer Massenbilanz folgende Lösung des notwendigen Differentialgleichungssystems fließen zahlreiche Parameter ein, vornehmlich in Form von empirisch ermittelten Löslichkeitskonstanten. Die von den gleichen Autoren bereits zuvor veröffentlichten mechanistischen Zusammenhänge zwischen Reaktion und Diffusion [59] werden in diesem Modell nicht berücksichtigt.

KOLJONEN [113] verwendet einen vergleichbaren Modellansatz unter Reduktion der Parameter. Der bereits von MEDDINGS und SCHUR beschriebene bzw. vermutete Einfluss des diffusiven Austauschs innerhalb der Feststoffphase wird hier nicht berücksichtigt. Es gehen jedoch Löslichkeitskonstanten für die wichtigsten Enzyme in das Modell ein, die EINSIEDLER [56] in seiner analogen Betrachtung übernimmt. BRANDAM [23] erweitert die genannten Modelle, indem er die Verkleisterung der Stärke detaillierter abbildet. Durch einen kinetischen Ansatz 1. Ordnung beschreibt er die Verkleisterung und unterscheidet zusätzlich zwischen großen und kleinen Stärkekörnern. Transportmechanismen, die bei der Verkleisterung auftreten, zieht er nicht in Betracht.

MACGREGOR [131] entwickelt rein empirische Korrelationen anhand von Laboruntersuchungen zum gebildeten Zuckerspektrum beim Maischen in Abhängigkeit der Aktivität der amylolytischen Enzyme.

KIRSE & BRIESEN [108] verwenden eine Modellierung basierend auf Populationsbilanzen, um die enzymatische Hydrolyse verzweigter Polymere, wie bspw. Amylopektin zu beschreiben. Der hohe Detaillierungsgrad erlaubt eine sehr gute Vorhersage der Depolymerisation von in Lösung befindlichen Polymeren. Zur Beschreibung der Hydrolyse partikulärer Stärke müssen jedoch Transportprozesse von der dispersen in die fluide Phase ebenso berücksichtigt werden.

Allen genannten Arbeiten ist gemein, dass sie zur Parameterabschätzung auf Laborexperimente zurückgreifen müssen. Dies liegt vornehmlich am Mangel an Inline- und Onlinemesssystemen, die es erlauben, die Umwandlungen beim Maischen zu erfassen. Vor diesem Hintergrund betrieb HERRMANN [86] Anstrengungen, um den Maischfortschritt über die Suspensionsviskosität der Maische zu detektieren. Wenngleich damit lediglich eine summarische Größe des Stärkeumsatzes beschrieben werden kann, lässt die Messgröße wichtige Rückschlüsse auf den Zustand der Stärke und

die Rohstoffqualität zu [73]. MITZSCHERLING [142] verfolgt den Ansatz, den Fortschritt der Umwandlungen über eine Messstrecke in einem Bypass des Maischgefäßes zu ermitteln. Zu diesem Zweck wird die Maische über einen Siebzyklon geklärt und verschiedene Eigenschaften der fluiden Phase erfasst. Die Spezifität der Messgrößen reicht jedoch nicht zur Validierung der bereits angeführten Simulationen aus.

Der Einfluss des eingesetzten Rohstoffs auf den Prozess wurde eingehend untersucht und technologisch beschrieben [104, 174]. Aus den Arbeiten geht hervor, dass schwankende Rohstoffqualitäten die Verarbeitung erschweren. Insbesondere die Bedeutung der Stärkeverkleisterung auf den Prozess sowie die technologischen Auswirkungen werden von SCHÜLL [174] detailliert beschrieben.

Aus dem Literaturüberblick lassen sich folgende grundlegende Problemstellungen ableiten, die einer prädiktiven Beschreibung des Maischprozesses sowie einer darauf basierten Regelung dieses elementaren Prozessschrittes entgegenstehen:

- (1) Die messtechnische Erfassung des Fortschritts der Umwandlungsmechanismen während des Maischens gestaltet sich schwierig. Mittels Inline- bzw. Onlinemesssystemen können nur summarische Größen betrachtet werden, die keinen Aufschluss über wichtige Detailinformationen liefern. Gerade diese sind jedoch entscheidend zur Regelung des Prozesses.
- (2) Eine prädiktive Prozessauslegung basierend auf empirischen Modellen erfasst zumeist nur die Abbaumechanismen von gelösten Stärkepolymeren in der fluiden Phase der Maischesuspension. Jahrgangsbedingte Rohstoffschwankungen betreffen jedoch insbesondere die Eigenschaften der *partikulären* Stärke, die intragranulare Struktur und die chemisch-physikalische Modifizierung der Stärke und verursachen mitunter Probleme während des Prozesses.
- (3) Die Beteiligung von diffusiven Widerständen sowie Stoffübertragungsmechanismen bei der Amylyse partikulärer Stärke während des Maischens ist oftmals angesprochen. Eine gezielte experimentelle Erfassung von entsprechenden Konstanten erfolgte bisher nicht.
- (4) In einer Vielzahl von Untersuchungen scheidet die zweifelsfreie Aussage und Zuordnung von Eigenschaften und Mechanismen an der Komplexität der Maischezusammensetzung und der Überlagerung der Einzelmechanismen.

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Es wurde bereits dargestellt, dass sich bisherige Modellsätze zur prädiktiven Berechnung des Stärkeabbaus beim Maischen zumeist auf die amylytischen Vorgänge in der fluiden Phase konzentrieren. Die Zielgröße ist in den meisten Fällen der gebildete vergärbare Extrakt in der fluiden Phase. Stärke liegt jedoch insbesondere zu Beginn des Prozesses partikulär vor und die Desintegration der Partikeln ist eine zeit- und temperaturabhängige Rohstoffeigenschaft. Da die Vorgänge an der partikulären Stärke Einfluss auf die enzymatischen Abbauprozesse nehmen, diese jedoch in den angesprochenen empi-

rischen Modellen wenig berücksichtigt wurden, sollen im Rahmen dieser Arbeit die Vorgänge an partikulärer Stärke näher untersucht werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Mechanismen des Stärkeabbaus sowie die chemisch-physikalischen Modifikationen der Stärke während der Verkleisterung unter spezieller Berücksichtigung der daran beteiligten Transportprozesse zu untersuchen. Die Umsetzung der angestrebten Ziele beinhaltet unter anderem die Forderung nach sinnvollen Vereinfachungen des komplexen Stoffsystems Maische, die es rechtfertigen, die Stofftransportmechanismen an Modellstärkesystemen experimentell zu untersuchen. Dies ermöglicht eine isolierte Betrachtung der Einzelphänomene, die genutzt werden soll, um die Mechanismen der Stoffübertragung zu beschreiben. Anhand der experimentell ermittelten Daten soll die Frage erörtert werden, wie die Widerstandslage während der Verkleisterung und der enzymatischen Hydrolyse von partikulärer Stärke verteilt ist und ob gegebenenfalls über die Prozesstechnik Einfluss genommen werden kann. Wie aus dem Literaturüberblick hervorgeht, stellen insbesondere die Mechanismen an partikulär vorliegender Stärke eine Herausforderung dar und fanden bisher in diesem Kontext wenig detaillierte Beachtung.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich neben diesem einleitenden Kapitel in vier weitere Hauptkapitel. Neben der Darlegung des Kenntnisstandes im Bereich der Stärkeforschung, werden in Kapitel zwei die notwendigen Grundlagen der instationären Stoffübertragung an partikulären Systemen aufgeführt. In Kapitel drei werden die experimentellen Methoden und die Herangehensweise zur Bestimmung notwendiger Zusammenhänge zur Beschreibung der Transportvorgänge an partikulärer Stärke beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse der unterschiedlichen Verkleisterungsmechanismen und des Zusammenhangs zum enzymatischen Abbau finden sich in Kapitel 4, gefolgt von Betrachtungen zur Berechnung der Stoffübertragungsmechanismen an einer Stärkepartikel in Kapitel 5.

Mit diesem Ansatz soll ein Beitrag zum besseren mechanistischen Verständnis des Maischprozesses geleistet werden, solange Stärkepartikeln noch als solche vorliegen und nicht einer thermisch-enzymatischen Desintegration unterlegen sind. Die physikalischen Ansätze zur Beschreibung der Verkleisterungsmechanismen partikulärer Stärke können in weiterführenden Arbeiten genutzt werden, um mit detaillierten Daten zur enzymatischen Polymerhydrolyse ein prädiktives Modell der Stärkehydrolyse bereitzustellen.

## 2 Grundlagen und Kenntnisstand

### 2.1 Stärke – Aufbau, Struktur und Prozesseigenschaften

Stärke stellt das wichtigste Speicherkohlenhydrat der Pflanzen dar und ist seit jeher maßgeblich für die Ernährung von Mensch und Tier. Dementsprechend beschäftigt sich die Forschung seit langem gezielt mit den Eigenschaften der Stärke als auch den technologischen und verfahrenstechnischen Fragestellungen zu deren Gewinnung und Verarbeitung. Dies resultiert in einer Fülle von wissenschaftlichen Arbeiten und Forschungsergebnissen zu Stärken ganz unterschiedlicher pflanzlicher Ursprünge. Die für spezifische Stärken gewonnenen Erkenntnisse können jedoch nicht zwangsläufig auf alle Stärkeursprünge übertragen werden. Es muss im Einzelfall geprüft werden, ob die Resultate auch für andere als die untersuchte Stärke Gültigkeit besitzen. Gleiches gilt auch für Stärke der gleichen Pflanzengattung, jedoch mit bspw. unterschiedlichen Sorten oder Wuchsbedingungen. Dieser Umstand führt zu widersprüchlichen Aussagen in der Literatur, da beispielsweise für vermeintlich „gleiche“ Gerstensorten ganz unterschiedliche Ergebnisse publiziert sind.

Nachfolgend sind die wichtigsten Erkenntnisse und Zusammenhänge zielgerichtet auf die Ausrichtung der vorliegenden Arbeit beschrieben. Die Berücksichtigung aller wissenschaftlichen Erkenntnisse sowie eine vollständige Aufarbeitung der existierenden Literatur und deren teilweise sehr widersprüchlichen Aussagen kann aufgrund der Fülle der vorhandenen Arbeiten zum Thema Stärke im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden.

*Despite the progress made in understanding starch granule structure, one can appreciate 'Pandora's box' has been opened only slightly, and we are only beginning to explore its boundaries.*

PÉREZ, BALDWIN & GALLANT, 2009 [154]

#### 2.1.1 Zusammensetzung, Aufbau und strukturelle Eigenschaften von partikulärer Stärke

Stärke besteht zu 98 – 99 % aus den beiden Kohlenhydraten Amylose und Amylopektin. Bei Amylose handelt es sich um vornehmlich lineare  $\alpha$ -1,4-Glucose Ketten, die lediglich wenige Verzweigungspunkte (4 -18 pro Molekül) aufweisen. Das Molekulargewicht liegt im Bereich von  $10^5$  –  $10^6$  Da, was 700 – 5000 Glucoseeinheiten entspricht. Amylose bildet eine helikale Struktur aus, deren Windungen aus 6 -9 Glucosemolekülen bestehen [154]. In Gerstenstärke liegt der Massenanteil von Amylose an der Gesamtstärke bei 20 – 30 %, obwohl auch abweichende Sorten mit deutlich niedrigeren bzw. höheren Anteilen existieren [17, 205]. Neben Amylose stellt Amylopektin den zweiten Kohlenhydratan-

teil der Stärke dar. Amylopektin zeichnet sich durch ein deutlich höheres Molekulargewicht, jedoch auch durch eine höhere Schwankungsbreite der Kettenlänge ( $50 - 500 \cdot 10^6$  Da) aus [165]. Zahlreiche  $\alpha$ -1,6-glycosidische Verbindungen führen zu der stark verzweigten Struktur des Amylopektins, die ursächlich für die unterschiedlichen Eigenschaften gegenüber Amylose sind. Amylopektin nimmt in Gerstenstärke mit 70 – 99 %, je nach Sorte, den Hauptanteil in Stärke ein.

In nativer Stärke bilden die beiden Kohlenhydrate, nicht zuletzt bedingt durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften, die komplexe Struktur der Stärkekörner aus. Stärkekörner liegen in A- und B-Körnern vor, wobei die Existenz der letzteren sehr stark vom Stärkeursprung abhängt [18]. In Gerstenstärke machen A-Körner ( $10 - 20 \mu\text{m}$ ) einen Anteil von 10 % bezogen auf die Anzahl, jedoch bis zu 90 % bezogen auf die Masse aus [130, 200]. Für B-Stärkekörner ( $1 - 5 \mu\text{m}$ ) verhält es sich gerade umgekehrt. Die Struktur der Stärkegranula ist vielfach untersucht und beschrieben [12, 68, 69, 122, 146, 155, 186, 187]. Aufgrund der Tag- und Nachtphasen während des Wachstums des Stärkekorns bilden sich abwechselnde Schichten aus kristallinen bzw. semikristallinen Bereichen konzentrisch um das Zentrum im Stärkekorn (Hilum). Entsprechend der radial zunehmenden Oberfläche nimmt die Schichtdicke bei konstanter Massenzunahme hin zur Kornoberfläche ab. Dies führt dazu, dass native Stärke einen kristallinen Anteil von 15 – 45 % aufweist, der zur Eigenschaft der Doppelbrechung im polarisierten Licht führt. Die kristallinen Bereiche des Korns werden vornehmlich durch den Anteil an Amylopektin und dessen Vernetzung hervorgerufen. Wenngleich verschiedene andere Modelle vorliegen [157], ist das *Blocklet*-Modell die wohl am meisten verbreitete Vorstellung über die innere Struktur von Stärkekörnern. Bereits 1874 beschreibt NÄGELI [146], dass die Stärke aus unterschiedlichen Schichten besteht und diese Schichten aus Anteilen an Amylose\* und Amylopektin zusammengesetzt sind. Er stellte fest, dass die weicheren Schichten vornehmlich aus Amylose bestehen, jedoch einen Anteil an Amylopektin aufweisen. Erst durch REM- [68, 69] und AFM-Mikroskopie [10] konnte ein auf allen vorhergehenden Erkenntnissen basierendes Strukturmodell entwickelt und fundiert nachgewiesen werden. Die vorherrschende Modellvorstellung zur Struktur der Stärke ist schematisch in Abb. 2.1 aufgeführt. Auf der obersten strukturellen Ebene ist das ganze Stärkekorn mit den um das Zentrum angeordneten Wachstumsringen gezeigt. Die Wachstumsringe bestehen aus nahezu kugelförmigen *Blocklets*, die innerhalb der einzelnen Schichten aufeinander gestapelt sind. Es konnte gezeigt werden, dass *Blocklets* in kristallinen Bereichen des Stärkekorns deutlich größer sind als in semikristallinen Bereichen [68]. Aufgrund des Umstands, dass Stärken, die weitgehend resistent gegenüber einem hydrolytischen Abbau sind, vornehmlich kristalline Strukturen mit großen *Blocklets* aufweisen, wurde der Schluss gezogen, dass die Größe dieser Strukturmerkmale für die Angreifbarkeit der Stärke entscheidend ist [69]. Die verschiedenen Schichten des Korns sind von Porenkanälen durchzogen, die von der Oberfläche bis ins Zentrum reichen. Zahlreiche Quellen konnten dieses

---

\* Amylose und Amylopektin werden hier [146] lediglich als mit Jod „blau“- bzw. „gelb“ färbende Substanz bezeichnet ohne die heute gebräuchliche Terminologie zu verwenden.



Merkmal ausmachen, wobei Einigkeit darüber besteht, dass die Porenkanäle [62, 61, 90, 91] eine wichtige Rolle sowohl bei der Stärkeverkleisterung (vgl. Kapitel 2.1.2), als auch beim enzymatischen Abbau (vgl. Kapitel 2.1.3) spielen. Naheliegender ist, dass die Poren in nativer Stärke mit amorpher Stärke, vornehmlich Amylose, gefüllt sind, wengleich dieser Punkt umstritten ist. Proteine, die mit der Bildung von Amylose im Korn assoziiert sind, konnten im Porenbereich gefunden werden [77] und unterstützen damit die Vermutung, dass die Porenstruktur mit Stärkepolymeren gefüllt ist.

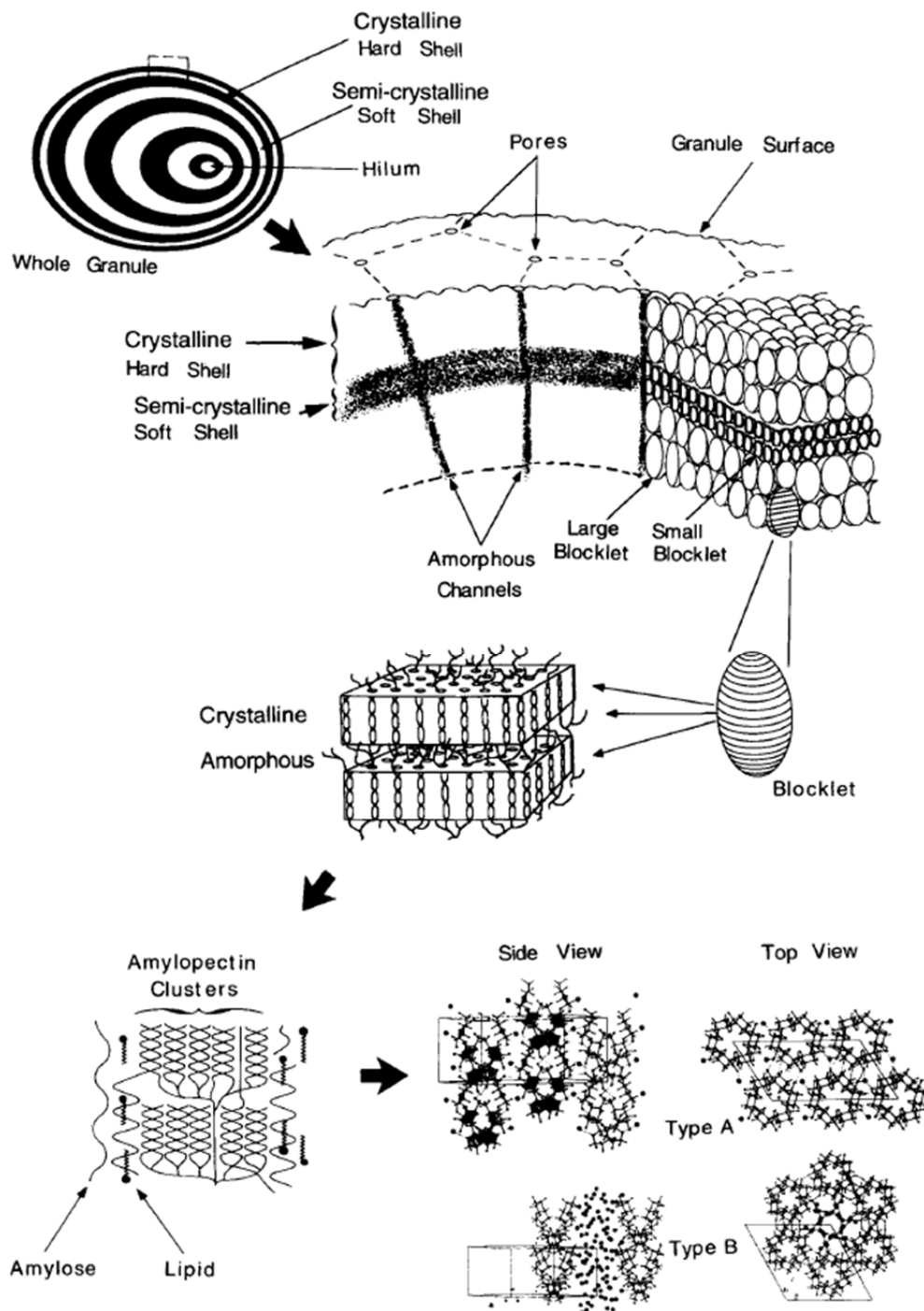


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Zusammensetzung partikulärer Stärke [68]

Die *Blocklet*-Struktur selbst ist aus amorphen und kristallinen *Lamellen* zusammengesetzt, wobei der kristalline Bereich vornehmlich aus Amylopektin besteht, das Doppelhelices ausbildet. Die Amylopektindoppelhelices innerhalb einer Schicht sind über Seitenketten miteinander und teilweise mit der nächsten kristallinen Schicht verbunden. Die amorphe Schicht innerhalb eines solchen *Clusters* hat eine stabilisierende Wirkung auf das Korn und liefert gleichzeitig ein gewisses Maß an Elastizität. Der Bereich besteht vornehmlich aus ungeordnet vorliegender Amylose, die teilweise Komplexe mit Lipiden eingeht [143]. Über die dreidimensionalen Strukturen der Amylopektinhelices (*Superhelix*) innerhalb der Cluster liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die hier nicht weiter behandelt werden sollen [155].

Anhand von NMR-Studien [185, 192, 193] konnten die strukturellen Eigenschaften durch die Verteilung von intragranulärem Wasser in nativen Stärkepartikeln größtenteils bestätigt werden. Durch Messung der Relaxationszeiten im NMR-Experiment unterschiedlich behandelter Stärken wurden drei unterschiedliche *Wasservorkommen* im Stärkekorn ermittelt. Neben Wasser, das in Porenkanälen ausgemacht wurde, konnte ebenfalls zwischen Wasser, das in amorphen Wachstumsringen und solchem in semikristallinen Bereichen unterschieden werden. Weiterhin konnte aufgezeigt werden, dass insbesondere amorphe Wachstumsringe und die Porenstrukturen miteinander vernetzt sind und Wasser austauschen.

Aus den geschilderten Erkenntnissen zur inneren Struktur der Stärkekörner geht hervor, dass es sich um einen hochkomplexen Aufbau handelt. Jahrgangsbedingte Rohstoffschwankungen werden oftmals in Verbindung mit den klimatischen Verhältnissen während des Wuchses gebracht und führen zu Problemen während der Verarbeitung [104, 174]. Die Ursachen dafür sind maßgeblich im Einfluss des strukturellen Aufbaus und der Zusammensetzung der kristallinen und amorphen Bereiche des Stärkekorns zu suchen und wirken sich auf die Prozesse der Verkleisterung und der Hydrolyse der Stärke aus [20].

### 2.1.2 Physikalische Eigenschaften der Stärke im Wasserüberschuss

Die Verarbeitung von Stärke in den unterschiedlichsten Industriebereichen geht zumeist mit der Erhitzung von Stärke im Wasserüberschuss einher. Dies ist darin begründet, dass die Stärke dabei grundlegende morphologische Änderungen, vor allem jedoch auch Eigenschaftsänderungen ausbildet, die man sich zu Nutze machen will bzw. die die Verarbeitung erleichtern [20].

Alle physikalischen und strukturellen Vorgänge bzw. Veränderungen, die mit der Erhitzung von Stärke im Wasserüberschuss einhergehen, werden unter dem Sammelbegriff *Verkleisterung* beschrieben. Obwohl sich zahlreiche Forschergruppen mit der Thematik auseinandergesetzt haben, ist der Prozess der Verkleisterung und der damit einhergehenden strukturellen Veränderungen nicht vollständig verstanden [203]. Dies liegt vornehmlich daran, dass der komplexe Aufbau des Stärkekorns selbst nicht umfänglich beschrieben ist bzw. hier noch Forschungsbedarf besteht. Der Ablauf der

Verkleisterung ist in einzelne Phasen zu unterteilen und kann nach JENKINS & DONALD [96] wie folgt beschrieben werden. Im Wasserüberschuss nimmt das Korn Wasser auf. Dies jedoch zunächst vornehmlich in die amorphen Bereiche des Korns, die über die Porenstruktur [68] miteinander verknüpft sind. Dies geht mit einer zügigen Volumenzunahme der Partikeln einher. In kaltem Wasser ist die Volumenzunahme reversibel, erst ab einer kritischen Temperatur sind diese und die nachfolgenden Änderungen irreversibel. Die Volumenzunahme verschiedener Stärkepartikeln wurde vielfach untersucht und über unterschiedliche Faktoren beschrieben [39, 82, 133, 189]. Die mit den amorphen Bereichen verknüpften semikristallinen Strukturen werden bei weiterer Wasseraufnahme hydratisiert und die Struktur damit zerstört. Als Folge davon nimmt der Kristallinitätsgrad ab, was ursächlich für das Verschwinden der doppelbrechenden Eigenschaften ist [97]. Mit der Wasseraufnahme geht eine Freisetzung von Stärkepolymeren einher. Die Zusammensetzung und Menge [153] des freigesetzten Materials hängt vom Stärkeursprung und der Kornzusammensetzung ab, jedoch überwiegt die Vorstellung, dass es sich in erster Linie um Amylose handelt [49, 122]. In hoch konzentrierten Stärkesuspensionen bilden die freigesetzten Polymere Gele (Stärkekleister) aus, die zum viskoelastischen Verhalten von Stärkesuspensionen führen. Die Lösung von Stärkepolymeren in Verbindung mit der Volumenzunahme der Partikeln geht mit einer Viskositätsänderung von Stärkesuspensionen einher, die mittels rheometrischer Methoden intensiv untersucht wurden [52]. Das Schmelzen der kristallinen Bereiche kann über optische Methoden nicht weiter verfolgt werden, da sich diese Änderungen nicht mehr im Wellenlängenbereich des Lichts abspielen, sondern auf einer niedrigeren Strukturebene. Mittels differenzkalorimetrischer Methoden (DSC) kann die Strukturänderung der kristallinen Bereiche über die Schmelzenthalpie ermittelt werden [20]. Trotz der weitgehenden strukturellen Veränderungen bleibt die Stärke über einen längeren Zeitraum in einem partikulären Zustand. Erst bei höheren Temperaturen tritt ein vollständiger Verlust der Kornstruktur auf. Nichtsdestotrotz bleibt ein Anteil der Stärke in einem kristallinen Zustand und geht nicht in Lösung über [212].

Es existieren zahlreiche Ansätze zur Beschreibung der Kinetik der Verkleisterung. BIRCH [21] ermittelte die Entwicklung der Verkleisterung über die Menge an freigesetzter Amylose aus ganzen und zerkleinerten Reiskörnern, gelöst in Kaliumhydroxid. Ebenfalls für Reiskörner entwickelten BAKSHI & SINGH [9] ein Modell, das die diffusive Wasseraufnahme in Reiskörner mittels *Fick'scher* Diffusion erfasst. Sie gehen davon aus, dass die Wasseraufnahme mit einer Hydratisierungsreaktion innerhalb der Reiskörner einhergeht. Diese Verkleisterungsreaktion und die zugehörigen Reaktionskonstanten ermittelten sie anhand von Experimenten zur Entwicklung der Verkleisterung analog zu BIRCH [21]. Die Temperaturabhängigkeit wurde über einen *Arrhenius*-Zusammenhang erfasst und die entsprechenden Koeffizienten experimentell ermittelt. Eine Grenztemperatur wird angegeben, unterhalb derer die Hydratisierungsreaktion und oberhalb derer der diffusive Transport limitierend wirken. Das Modell berücksichtigt die Unterschiede des Transports innerhalb der Reiskornmatrix und dem

primären Stärkepartikel nicht. Analoge Betrachtungen für zerkleinerte Reiskörner [16] und Kichererbsen [209] sind bei anderen Autoren zu finden.

Einen vergleichbaren Ansatz verfolgten CALZETTA RESIO ET AL. [34] zur Bestimmung der Verkleisterungskinetik von Amaranthstärke. Anhand des zeitlichen Verlaufs der Wasserabsorption von ganzen Amaranthkörnern und der Anpassung mittels einer Diffusionsbilanzgleichung ermittelten sie sowohl Reaktionskonstanten als auch effektive Diffusionskoeffizienten. Die Verkleisterungsreaktion wird nicht experimentell bestimmt, die Anpassung der Diffusionsgleichung an experimentelle Werte der Wasseraufnahme wird mit zwei Regressionsparametern durchgeführt. Oberhalb von 63.5 °C ermitteln sie den diffusiven Transport als limitierend. Experimentelle Daten zur Verkleisterung von Weizenstärke anhand von DSC-Messungen liefert TURHAN [195] und zeigt, dass die Wasser-Stärke-Reaktion einer Reaktion 1. Ordnung folgt.

Anhand von experimentellen Messungen zur Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit von Maisstärkesuspensionen während der Verkleisterung, wandten KARAPANTSIOS ET AL. [101, 100] verschiedene empirische Modelle an, um die Verkleisterungskinetik zu erfassen. Die erzielten Ergebnisse bestätigen eine abschnittsweise Verkleisterung analog zu der strukturellen Modellvorstellung von JENKINS & DONALD [96]. Demnach finden die Reaktionen der Verkleisterung zunächst zügig statt, sind dann jedoch durch den weiteren Stofftransport von Wasser limitiert [167]. Eine Unterscheidung zwischen Reaktionsmechanismen und diffusivem Transport wird nicht vorgenommen.

SAYAR ET AL. [169] wandten das *unreacted shrinking core model*, das vornehmlich bei Gas-Feststoffsystemen (z.B. Verbrennung von Kohle) genutzt wird, auf die Verkleisterung von Kichererbsenstärke an. Die Verkleisterungsreaktion wird als Reaktion an der Partikeloberfläche angenommen, wobei die Reaktionsfront im zeitlichen Verlauf radial in Richtung Zentrum der Partikel verläuft. Anhand geeigneter Annahmen gehen die Autoren davon aus, dass lediglich die Reaktion limitierend wirkt und diffusiver Transport als auch Wärmeübertragung keine Rolle spielen. Die Verkleisterungsreaktion wird anhand des Doppelbrechungsverlustes der Stärke experimentell bestimmt, um das Modell zu validieren. Vor dem Hintergrund des strukturellen Aufbaus von insbesondere Gerstenstärke ist die Übertragung dieser Herangehensweise auf andere Stärken fragwürdig. Der Transport ins Gerstenstärkepartikel findet maßgeblich über die Poren und die damit vernetzten amorphen Bereiche des Korns statt [61, 96], was eine reine Oberflächenreaktion ausschließt. Erbsenstärke weist deutlich verminderte Quelleigenschaften und keine Porenstruktur auf [18], was den Ansatz für diesen Anwendungszweck rechtfertigt.

KIBAR ET AL. [105] machen die Limitierungen der Verkleisterung vornehmlich am Stofftransport von Wasser ins Stärkekorn als auch von Stärkepolymeren aus dem Korn in die Umgebung fest, nehmen jedoch keine Bilanzierung vor.

BRIFFAZ ET AL. ermittelten den Verkleisterungsverlauf von Reisstärke in Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt mittels optischer [30] als auch kalorimetrischer Methoden [31]. Die experimentellen Ergebnisse der DSC-Messungen passten sie mittels vielparametrischen, empirischen Modellen unter Definition eines Verkleisterungsgrades an. Anhand des definierten Verkleisterungsgrades verwenden sie eine bimodale Sigmoidfunktion zur Berechnung des Gleichgewichtswassergehaltes. Die Bimodalität begründet sich mit Schmelzenthalpieverläufen, die zunächst auf die strukturellen Eigenschaftsänderungen der Stärke und im Anschluss auf das Schmelzen von Amylose-Lipidkomplexen, zurückzuführen ist. Ausgehend von den experimentell ermittelten Verkleisterungsverläufen entwickelten die Autoren [29] ein mechanistisches Modell, das den Wassertransport in das Reiskörnerkorn basierend auf diffusivem Transport beschreibt. Es wird unterschieden zwischen diffusivem Transport in nicht verkleisterter Stärke und verkleisterter Stärke. Die Unterscheidung wird anhand eines kritischen Wassergehaltes festgelegt, der aus den empirischen Korrelationen der experimentellen Daten ermittelt wurde. Die Validierung des Modells erfolgte durch gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme von Reiskörnern in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

Aus experimentellen Daten zur Trocknungskinetik von unterschiedlichen Stärkeschüttungen berechneten VAGENAS ET AL. [196] effektive Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur, Restfeuchte und Porosität der Schüttung. Unterschieden wird bei der angewandten Modellvorstellung zwischen Wasserdiffusion im Stärkeprimärpartikel und Wasserdampfdiffusion in der porösen Packung. Die Koeffizienten für die intragranuläre Diffusion werden durch Regression der instationären *Fick'schen* Diffusionsgleichung an die experimentellen Daten der Trocknungskinetik ermittelt. Der Anteil der Wasserdampfdiffusion in der porösen Schüttung wird anhand zahlreicher verschiedener empirischer Modelle der Literatur beschrieben, die hier nicht wiedergegeben werden sollen. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen HANSON ET AL. [78], die die Berechnung der Koeffizienten anhand vereinzelter Stärkeprimärpartikeln (Maisstärke  $x_{50,0} = 8 \mu\text{m}$ ) vornahmen. Die hier berechneten effektiven Koeffizienten liegen im Bereich  $10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und damit um den Faktor  $10^3$  niedriger als von VAGENAS ET AL. berichtet. Die Ursache dafür liegt wohl in der Größenordnung der Partikelaggregate, bei der letztere Autoren Unterschiede um den Faktor  $10^3$  feststellen.

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bestimmung der Verkleisterungskinetik der unterschiedlichsten Stärkearten. In den allermeisten Fällen wurden diese Anstrengungen für ganze Getreidekörner bzw. Partikelkonglomerate vorgenommen. Ansätze zur Modellierung der Verkleisterungskinetik mit einem mechanistischen Ansatz erfassen die Wasseraufnahme in die Partikel über diffusiven Transport. Intragranuläres Wasser reagiert durch Hydratisierung der Stärkepolymere, was oftmals durch einen Reaktionsmechanismus 1. Ordnung beschrieben wird. Untersuchungen zu den strukturellen Eigenschaften der Stärke, insbesondere durch NMR-Messtechnik und optische Methoden, legen eine poröse Struktur der Partikeln nahe. Durch die Quervernetzung der Porenstruktur mit amorphen Bereichen des Korns ist der Verkleisterungsmechanismus in der Stärkepartikel zweigeteilt. Es ist

zu unterscheiden zwischen schnell zugänglichen, amorphen und weniger schnell zugänglichen semi-kristallinen bzw. kristallinen Bereichen.

Aus dem Literaturüberblick lassen sich grundlegende Mechanismen ableiten, die an der Verkleisterung beteiligt sind und denen im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit nachgegangen werden soll:

- (1) Wasseraufnahme in die Stärkepartikel
- (2) Quellung der amorphen Bereiche der Stärkepartikel
- (3) Hydratisierung kristalliner Bereiche der Stärkepartikel
- (4) Stärkepolymerfreisetzung aus der Stärkepartikel

### 2.1.3 Enzymatischer Abbau der Stärke

An der enzymatischen Hydrolyse von Stärkopolymeren sind vornehmlich das Endoenzym  $\alpha$ -Amylase und das Exoenzym  $\beta$ -Amylase beteiligt, als auch die Isoamylase. Während die beiden erstgenannten  $\alpha$ -1,4-glycosidische Verbindungen hydrolysieren, spaltet letztere  $\alpha$ -1,6-glycosidische Verbindungen, die vornehmlich die Verzweigungen des Amylopektins hervorrufen. Glycosyltransferasen spielen eine untergeordnete Rolle, sind jedoch beim Stärkeabbau während des Maischens berücksichtigt worden [175]. Die Einflussparameter auf den enzymatischen Abbau wie Ionenkonzentration, pH Wert als auch Temperaturoptima und Inaktivierungsbedingungen sind in unzähligen Arbeiten für die unterschiedlichsten Bereiche ermittelt worden. Ein Überblick findet sich unter anderem bei [150].

Beim enzymatischen Abbau von Stärke muss zwischen dem von bereits in Lösung vorliegenden Polymeren und dem Abbau an partikulärer Stärke unterschieden werden. Letzterer ist offensichtlich erheblich von der Stärkesorte und damit von der inneren Struktur der Partikel abhängig, wie aus den vorherigen Kapiteln hervorgeht.

#### *Enzymatischer Angriff an partikulärer Stärke*

Bereits LEACH [123] stellte fest, dass weniger die äußere Oberfläche als die innere Struktur der Partikeln deren enzymatischen Abbau beeinflusst. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass amylopektinreiche Stärken leichter abbaubar sind als solche mit normalem Amylopektingehalt (60 – 70 %). Anhand von Dichtemessungen hydrolysierter Partikeln wird gefolgert, dass Enzyme nicht bevorzugt in amorphen Bereichen bzw. nicht kristallinen Bereichen des Korns angreifen. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von GALLANT ET AL. [69, 197] die feststellten, dass der Angriff von Enzymen an nativen Partikeln zunächst eine lochförmige Oberflächenkorrosion zur Folge hat. Ausgehend von den Oberflächenlöchern erweitern sich die angeschlossenen, amorphen Porenkanäle, die ins Zentrum der Partikel führen [62, 61]. Durch die Vernetzung der amorphen Wachstumsringe innerhalb des Kornes bauen Enzyme vornehmlich in diesen Bereichen der Partikel ab, da diese leicht zugänglich sind. HELBERT [81] konnte mittels goldmarkierter Amylasen deren Diffusion bis ins Innere von Stärkepartikeln optisch nachweisen. Er unterscheidet zwischen der Hydrolyse auf dem Weg ins Kornzentrum, die

entlang der Polysaccharidketten verläuft, und der Hydrolyse im Inneren des Korns, wo eine Erosion im Bereich des Diffusionsweges des Enzyms stattfindet. SUJKA & JAMROZ [183] stellten eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche von Stärkekörnern durch die Wirkung von amylolytischen Enzymen fest. Weiterhin wurde anhand von Edelgas- und Quecksilberporosimetrie die Vergrößerung der inneren Oberfläche bestätigt. Mittels TEM- und REM-Aufnahmen konnten Poren und Hohlräume, die eine poröse Struktur der Stärkepartikeln nahelegen, festgestellt werden. Im Fall von einigen Stärken, die im Zentrum Hohlräume aufweisen, wurde die Theorie von HELBERT [81] eines Abbaus von innen nach außen bestätigt.

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche der Stärkepartikeln auf den enzymatischen Abbau ist vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Vorherrschend ist die Meinung, dass kleinere B-Stärkekörner, trotz ihrer höheren spezifischen Oberfläche, durch amylolytische Enzyme weniger gut angreifbar sind als große Stärkekörner [14]. Dies ist anhand unterschiedlicher Faktoren zu begründen. Es wurde gezeigt, dass die äußere spezifische Oberfläche nur zu Beginn der Hydrolyse, wenn Enzyme an der Oberfläche adsorbieren, von Bedeutung ist [115]. Dies führt dazu, dass kleinere Stärkekörner mehr Enzym adsorbieren können [130]. Im zweiten Schritt der Hydrolyse, deren Zeitaufwand deutlich überwiegt, sind entsprechend den bereits angeführten Theorien vornehmlich strukturelle Eigenschaften wie Oberflächenporen und die innere Struktur entscheidend. Insbesondere ein hoher Anteil an amorpher Stärke in der Partikel [204] beeinflusst die Abbaugeschwindigkeit positiv. B-Stärkekörner weisen einen höheren Kristallinitätsgrad auf, haben keine Oberflächenporen und sind somit schlechter abbaubar. Zusätzlich dazu ist der Anteil an in Lipidkomplexen gebundener Amylose höher als in A-Stärkepartikeln, was die Abbaurrate zusätzlich negativ beeinflusst, da diese erst bei hohen Temperaturen dissoziieren und eine Hydrolyse erlauben [147, 179].

Während die vorangestellten Untersuchungen in der Hauptsache für den  $\alpha$ -amylolytischen Angriff durchgeführt wurden, beschäftigten sich SARIKAYA ET AL. [168] auch mit dem Angriff durch  $\beta$ -Amylase an nativen Stärkepartikeln. Während  $\alpha$ -Amylase sowohl an der Kornoberfläche als auch über Poren im Inneren der Stärke angreift, konnte für  $\beta$ -Amylase zum einen eine geringe Affinität zum Angriff an partikulärer Stärke festgestellt werden und zum anderen, dass der Angriff lediglich an der Kornoberfläche stattfindet.

Wie aus der angeführten Literatur hervorgeht, spielt der diffusive Transport von Enzymen ins Stärkekorn eine Rolle beim enzymatischen Abbau innerhalb der Stärkepartikel. Experimentelle Untersuchungen zum enzymatischen Abbau von Kartoffel- und Maisstärke nutzten DHITAL ET AL. [50], um den Einfluss der Enzymdiffusion auf den Abbau zu ermitteln. Aus den ermittelten Abbauraten, die mittels Kinetiken 1. Ordnung angenähert wurden sowie der spezifischen Oberfläche der Partikeln, wurden Diffusionskonstanten im Größenordnungsbereich  $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnet. Die Unterschiede in den ermittelten effektiven Koeffizienten für die unterschiedlichen Stärken wurden anhand der strukturellen Eigenschaften der eingesetzten Stärken begründet. Während Maisstärke über Poren verfügt, ist

die Kartoffelstärkeoberfläche glatt und bietet eine geringere spezifische Angriffsfläche. Die Modellierung über eine diffusive Limitierung macht damit lediglich für Maisstärke Sinn, da hier Enzym im Porensystem transportiert wird. Für Kartoffelstärke ist die Ursache der Limitierung im langsamen Abbau an der kristallinen Kornoberfläche zu suchen. Eine Unterscheidung zwischen enzymatischem Abbau an der Partikel und Abbau von gelösten Stärkepolymeren in der umgebenden kontinuierlichen Phase wird nicht durchgeführt. Zu vergleichbaren Ergebnissen gelangen KONG ET AL. [115], die feststellten, dass Reisstärke, trotz der effektiv größeren äußeren spezifischen Oberfläche, bei langen Reaktionszeiten langsamer hydrolysiert wird als Maisstärke. Die Porenstruktur der Maisstärke wird als ursächlich für die schnellere Hydrolyse ausgemacht.

Bei den für das Maischen üblichen Prozesstemperaturen ist davon auszugehen, dass Stärke über einen langen Zeitraum partikulär vorliegt. Lediglich hohe Temperaturen führen zu einer zügigen vollständigen Degradation der partikulären Struktur. Zudem wird berichtet, dass selbst nach der Desintegration noch kristalline Bruchstücke vorliegen, die einer enzymatischen Hydrolyse widerstehen [212].

### ***Enzymatischer Abbau von Polymeren***

Anhand der Ausführungen unter Kapitel 2.1.1 wird deutlich, dass die Erhitzung von Stärke in Wasser zu einer fortschreitenden Auflösung der Partikeln führt. Dies geht mit einer Lösung von Stärkepolymeren einher, was neben Betrachtungen des partikulären enzymatischen Angriffs auch den Stärkepolymerabbau von gelösten Polymeren erfordert.

Die Zielsetzung von Untersuchungen zum Abbau von Stärkepolymeren in Lösung ist zumeist die Entwicklung der Polymerkettenlänge. Neben gelchromatographischen Methoden, wird Größenausschlusschromatographie [17] als auch dynamische Feldflussfraktionierung verwendet [38], um Auskunft über die Molekülkettenlänge zu erhalten. Die durch die Amylolyse entstehenden Produkte und deren Größe hängen maßgeblich vom eingesetzten Enzym und dessen Spezifität ab [164]. Ebenso nimmt die Substratkettenlänge und Verzweigung der Polymere Einfluss auf die Produktbildung und die Produktzusammensetzung [83]. Gerstenstärke besteht vornehmlich aus vergleichsweise kurzkettigen verzweigten Amylopektinpolymeren, was einen zügigen Abbau zu kurzkettigen Zuckern ermöglicht. Im Vergleich liefert Mais- und Weizenstärke eine breitere Polymerkettenlängenverteilung, da die größeren Ausgangsmoleküle langsamer abbaubar sind [148], insbesondere bei hoher Anzahl an Verzweigungen im Polymer [165]. Die Kinetik des enzymatischen Abbaus von Polymeren in Lösung wird in der Literatur vereinzelt beschrieben, wobei zumeist ein Michaelis-Menten-Ansatz bzw. ein Reaktionsmechanismus 1. Ordnung verwendet wird. Einen Überblick geben unter anderem [25, 114].

### ***Enzymatischer Abbau in Abhängigkeit der Verkleisterung***

In den meisten Anwendungsfällen findet der enzymatische Abbau parallel zur Stärkeverkleisterung statt. Dies begründet sich darin, dass die Hydrolyse am nativen Stärkekorn sehr langsam ist bzw. kris-



talline Bereiche des Korns einem Abbau gar nicht zugänglich sind. Vor diesem Hintergrund ist der Einfluss des Verkleisterungsfortschritts auf den enzymatischen Abbau von Bedeutung.

Grundlegende Untersuchungen dazu machten LAURO ET AL. [121], die feststellten, dass eine partielle Verkleisterung selbst bei niedrigen Temperaturen von 55 °C zu einem Anstieg der enzymatischen Umsetzungsraten im Vergleich zu unverkleisterter Stärke führt. Negativ wirken sich hohe Lipidgehalte auf den Abbau aus, da gelöste Amylose Komplexe mit Lipiden eingeht, die erst bei hohen Temperaturen dissoziieren [120]. KIMURA & ROBYT [107] führten eine Verkleisterung von unterschiedlichen Stärken bei der jeweiligen *Onset*-Verkleisterungstemperatur\* für lange Zeiträume (> 1 h) durch. Es konnte analog zu LAURO [121] gezeigt werden, dass die Hydrolyserate durch die Verkleisterung um ein Vielfaches zunahm. Eine Variation der Dauer der Vorverkleisterung zwischen einer und vier Stunden zeigte keinen Einfluss auf die Umwandlungsreaktionen, woraus sich schließen lässt, dass die limitierenden Mechanismen bereits unterhalb dieser Zeiträume abgeschlossen sind. LI ET. AL. [127] ermittelten die Verkleisterung bei verschiedenen Temperaturen über das Verhältnis aus Stärkevolumen nach 30 min Verkleisterung bezogen auf das Ausgangsstärkevolumen (*swelling factor*). Die bereits angeführten Ergebnisse zur Beschleunigung der Hydrolyse durch die Verkleisterung konnten bestätigt werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Abbaurate höher ist, wenn die Vorverkleisterung bereits vor der enzymatischen Hydrolyse stattgefunden hat und nicht parallel dazu. Dies wird damit begründet, dass ein Teil der Enzyme im letzteren Fall katalytisch an die äußere Oberfläche der Partikel bindet, die sie jedoch aufgrund der kristallinen Oberflächenstruktur nicht effektiv abbauen können. Im Fall der Vorverkleisterung sind die Oberflächenporen bereits geweitet, wodurch der diffusive Transport ins Innere erleichtert ist. Unterstützt wird dies durch die Untersuchungen von TESTER ET AL. [190], die den Einfluss der Verkleisterung auf die Hydrolyse in Systemen mit limitiertem Wassergehalt betrachteten. Neben der starken Abhängigkeit zwischen Verkleisterungsfortschritt und dem verfügbaren Wassergehalt zur Verkleisterung, wird auch ein positiver Effekt der Verkleisterung auf den enzymatischen Abbau beschrieben. Als ursächlich dafür wird die bei fortschreitender Verkleisterung zunehmende Menge an amorph vorliegender Stärke angegeben, die sofort hydrolysiert werden kann. Weiterhin wirkt sich die durch die Verkleisterung zunehmende Porosität positiv auf die Geschwindigkeit der Amylolyse aus, wie es auch von SUJKA & JAMROZ [182] ermittelt wurde.

Aus dem angeführten Literaturüberblick geht hervor, dass die strukturellen Eigenschaften der Stärke maßgeblichen Einfluss auf die Prozesseigenschaften von Stärke nehmen. Eine Beschreibung des Mechanismus der enzymatischen Hydrolyse erfordert die Betrachtung unterschiedlicher Teilbereiche, die berücksichtigt werden müssen. Neben dem enzymatischen Abbau von gelösten Polymeren findet auch ein Abbau im Inneren der Stärkepartikel statt. Der Fortschritt des enzymatischen Abbaus ist an den Fortschritt der Stärkeverkleisterung gekoppelt. Es konnte gezeigt werden, dass eine effektive und zü-

---

\* Die *Onset*-Verkleisterungstemperatur ist bei verschiedenen Autoren unterschiedlich definiert. Im vorliegenden Fall handelt es sich um die Temperatur, bei der die Stärkepartikeln beginnen, ihre Doppelbrechungseigenschaften zu verlieren.

gige enzymatische Umsetzung nur durch eine Verkleisterung erreicht werden kann. Aufgrund der verschiedenen Mechanismen, die unter Verkleisterung verstanden werden, ist von Interesse, welche der Teilmechanismen die limitierenden Faktoren darstellen.

## 2.2 Grundlagen des Stofftransports

Die einleitenden Kapitel haben gezeigt, dass es sich bei den Änderungen, die die Stärke bei deren Verarbeitung erfährt, um Umwandlungsprozesse handelt, die alle mit der Übertragung von Stoff einhergehen. Aus diesem Grund soll im Folgenden ein Überblick über die physikalischen Zusammenhänge der Stoffübertragung gegeben werden, insoweit es für die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit von Bedeutung ist.

Ganz allgemein ergibt sich ein Stofftransport aufgrund von Konzentrationsunterschieden in einem Kontrollraum. Aus der ungerichteten, stochastischen Bewegung der Einzelmoleküle (*Brown'sche Molekularbewegung*) ergibt sich ein gerichteter Strom hin zur niedrigeren Konzentration, da sich aus Bereichen hoher Konzentration statistisch gesehen mehr Moleküle heraus, als hinein bewegen. Wenn gleich Ortswechsel der Moleküle weiter auftreten, kommt der gerichtete Fluss zum Erliegen, wenn ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Entscheidend für das Ausmaß des Stoffstroms sind die Höhe des *treibenden* Gradienten sowie die Beweglichkeit der Moleküle. Letztere hängt im Besonderen von der Temperatur ab. Der Stofftransport gehört neben Energie- und Impulstransport zu den drei grundlegenden Transportprozessen. Die zur Beschreibung entwickelten Transportgleichungen sind in ihrem Aufbau gemäß Tab. 2.1 analog, lediglich die entsprechenden Transportkoeffizienten sowie die *treibenden* Gradienten unterscheiden sich. Für den Impulstransport nach NEWTON ergibt sich die Schubspannung aus dem Geschwindigkeitsgradienten und der von der Schubspannung unabhängigen dynamischen Viskosität  $\eta$ . Der analoge Ansatz von FOURIER beschreibt die Energiestromdichte in Abhängigkeit des Temperaturgradienten. Der Transportkoeffizient ist in diesem Fall die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ .

**Tab. 2.1 Analogie der Transportgleichungen für Impuls, Energie und Stoff für den eindimensionalen Fall**

	Transportgleichung	Transportkoeffizient
Impulstransport, NEWTON	$\tau_m = -\eta \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$	Dynamische Viskosität $\eta$
Energietransport, FOURIER	$\dot{q}_m = -\lambda \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$
Stofftransport, FICK	$\dot{J} = -D_f \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$	Diffusionskoeffizient $D_f$

Der Ansatz zur Berechnung der flächenbezogenen Massenstromdichte ist den anderen Transportprozessen analog und lässt sich über den Konzentrationsgradienten berechnen. Der Transportkoeffizient ist im Fall der Stoffübertragung der molekulare Diffusionskoeffizient  $D_f$ , der ein Maß für die Beweglichkeit der Moleküle darstellt. In der vorliegenden Darstellung ist der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration. Bei hohen Konzentrationen tritt eine Behinderung des Transportstroms durch Stöße der Moleküle auf, die sich in einer Erniedrigung der Molekülbeweglichkeit niederschlägt.

Für die anderen beiden Transportprozesse sind Stöße der beteiligten Moleküle der Transportgeschwindigkeit nicht abträglich, da Impuls und Energie auch über einen Stoß übertragen werden können.

### 2.2.1 Bilanzgleichung des Stofftransports

Eine integrale Bilanz über die allein diffusiven Stoffströme in ein differentielles Volumenelement hinein sowie aus diesem heraus, ergibt eine Bilanzgleichung der Form nach Gl. (2.1). Der linke Term  $\partial c_i / \partial t$  beschreibt die zeitliche Massenzunahme in einem Volumenelement (Speicherterm). Aus dem ersten Term der rechten Seite ergibt sich die diffusive Konzentrationsänderung (Transportterm). Der zweite Term stellt eine Reaktionsstromdichte dar, die sich aus der Konzentrationsänderung der betrachteten Komponente durch eine bspw. chemische Reaktion ergibt (Umwandlungsterm) [24].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 \cdot c_i + \dot{r}_i \quad \text{Gl. (2.1)}$$

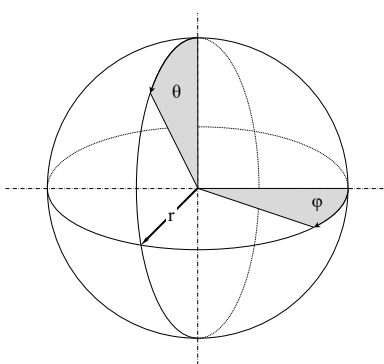
Im sphärischen Koordinatensystem (vgl. Abb. 2.2) ergibt sich der Nablaoperator nach Gl. (2.2).

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left( r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \left( \sin(\theta) \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2(\theta)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad \text{Gl. (2.2)}$$

Für den eindimensionalen Fall unter Vernachlässigung der Terme in azimuthaler ( $\varphi$ ) und tangentialer ( $\theta$ ) Richtung sowie einem konstanten Transportkoeffizienten vereinfacht sich der Zusammenhang in Gl. (2.1) zu Gl. (2.3).

$$\frac{\partial c_i(r,t)}{\partial t} = D_i \cdot \left( \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_i(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_i(r,t)}{\partial r^2} \right) + \dot{r}_i \quad \text{Gl. (2.3)}$$

Unter der Voraussetzung, dass keine Reaktion stattfindet, wird der Umwandlungsterm gleich null. Damit ist die Gleichung analog der instationären *Fick'schen* Diffusionsgleichung [63] und beschreibt

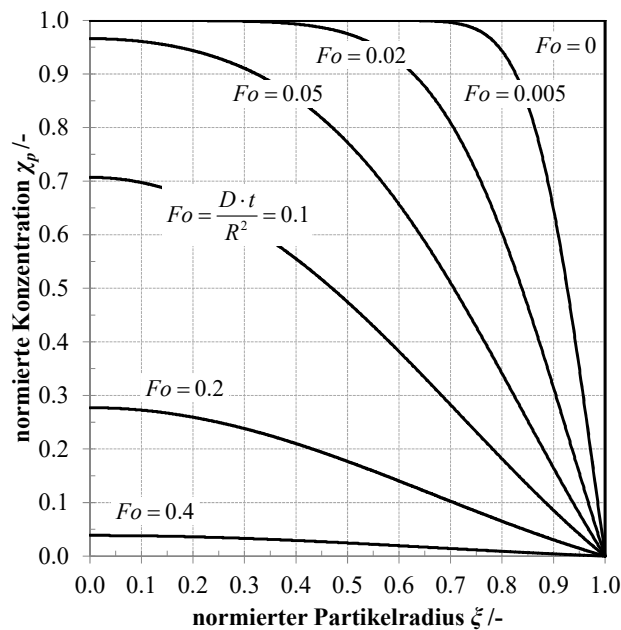


**Abb. 2.2 Kugelkoordinaten**

die Änderung der Konzentration einer Komponente in Abhängigkeit von der Zeit und dem Ort innerhalb des Volumenelements bzw. des definierten Bilanzraums. Die Lösung der Differentialgleichung erfordert die Definition von zwei Randbedingungen an den Grenzen des Bilanzraums sowie einer Anfangsbedingung (vgl. Gl. (2.4)). Für die nachfolgenden Bedingungen lässt sich die Gleichung numerisch lösen oder eine analytische Lösung nach bspw. [42] angeben. Beispielhaft sollen die in Gl. (2.4) aufgeführten Rand- und Anfangsbedingungen dienen, um die Diffusion in einem kugelförmigen Feststoff zu beschreiben. Zu Beginn ist die Konzentration homogen an allen Orten  $r$  des Feststoffs. Am rechten Rand der Kugel fällt die Konzentration auf einen konstanten Wert ab. Im Kugelzentrum ist definiert, dass aus Symmetriegründen kein Transport in negative Richtung stattfindet.

$$AB : c_i(r, t)|_{t=0} = c_{i0} \quad 1. RB : c_i(r, t)|_{r=R} = c_{iR} \quad 2. RB : \frac{\partial c_i(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Gl. (2.4)}$$

Das resultierende Konzentrationsprofil ergibt sich aus Abb. 2.3 für unterschiedliche dimensionslose



**Abb. 2.3 Konzentrationsänderung innerhalb einer sphärischen Partikel mit der dimensionslosen Zeit (Fourier-Zahl) als Parameter**

Zeiten. Die dimensionslose Zeit bildet sich mit dem Diffusionskoeffizienten und der quadrierten charakteristischen Längeneinheit (hier: der Kugelradius  $R$ ) und entspricht der *Fourier-Zahl*  $Fo$ . Die Ortskoordinate  $\xi$  ist über den Kugelradius dimensionslos gemacht. Die normierte Konzentration  $\chi_p$  ergibt sich aus dem Quotienten der zum jeweiligen Zeitpunkt auftretenden Konzentrationsdifferenz zur maximalen Konzentrationsdifferenz.

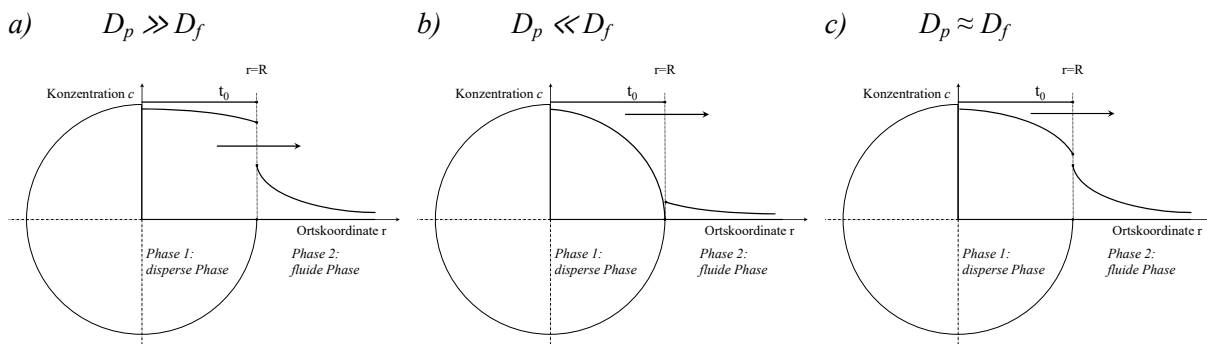
Mit der angeführten Differentialgleichung lässt sich ebenso die Ausbreitung eines gelösten Stoffes in einem Fluid beschreiben, solange dieses in vollkommener Ruhe ist und keine konvektive Bewegung auftritt.

Neben der hier beschriebenen Verarmung an Stoff innerhalb der Kugel ist eine diffusive Anreicherung durch Anpassung der entsprechenden Randbedingung analog.

### 2.2.2 Diffusive Stoffübertragung an Phasengrenzflächen im System Fest/Flüssig

In Mehrphasensystemen, wo beispielsweise ein kugelförmiger Feststoff in einer kontinuierlichen Phase dispergiert vorliegt, findet neben dem diffusiven Transport im Feststoff ein weiterer Transport der diffundierenden Komponente in der fluiden Phase statt. Befindet sich letztere in vollkommener Ruhe, ist auch dieser Transport diffusiv. In Abhängigkeit der Medien, in denen der Molekültransport stattfindet, ergeben sich für die unterschiedlichen Bereiche unterschiedliche Molekülbeweglichkeiten. Es können drei Fälle unterschieden werden, die aus Abb. 2.4 hervorgehen. Ist der Transport der diffundierenden Komponente in der dispersen Phase deutlich schneller als in der kontinuierlichen, ergibt sich eine nahezu homogene örtliche Konzentrationsverteilung innerhalb der Partikel (Fall *a*). Die diffundierende Komponente kann von der Grenzfläche nicht schnell genug abtransportiert werden. Der gegensätzliche Grenzfall gilt für hohe Diffusionsgeschwindigkeiten in der kontinuierlichen Phase (Fall *b*). Dies führt dazu, dass die Konzentration innerhalb der Partikel direkt an der Phasengrenze auf null abfällt, da der Stoff in der kontinuierlichen Phase sofort abtransportiert wird. Die Berechnung des Konzentrationsfeldes innerhalb der Partikel ergibt sich damit direkt aus dem vorgestellten Beispiel mit

den Anfangs- und Randbedingungen unter Gl. (2.4) und der Lösung für das Konzentrationsfeld in Abb. 2.3.



**Abb. 2.4** Schematische Darstellung des diffusiven Stoffübergangs über die Phasengrenze einer Partikel

In Fall *c*) ist die Beweglichkeit der Moleküle in beiden Phasen annähernd gleich, wodurch zur Lösung die Kopplung von zwei instationären Diffusionsgleichungen mittels entsprechenden Übergangsbedingungen notwendig ist [171].

### 2.2.3 Konvektiver Stofftransport im System Fest/Flüssig

Der diffusive Stofftransport von der dispersen in die kontinuierliche Phase wird in technischen Apparaten zumeist durch einen erheblichen Anteil an konvektivem Transport durch eine strömende bzw. beschleunigte fluide Phase erhöht. Dies geschieht vornehmlich durch die Quervermischung innerhalb der fluiden Phase, die mit der turbulenten Umströmung der dispersen Phase einhergeht. Aufgrund der zahlreichen geometrischen, kinematischen und stofflichen Einflussgrößen auf den konvektiven Stoffübergang wird der Einfluss der konvektiven Stoffübertragung zumeist über dimensionsanalytische Beziehungen dargestellt. Der experimentelle Aufwand lässt sich damit um ein Vielfaches reduzieren. Für Stoffübergangsprobleme an der Phasengrenzfläche einer Partikel ergibt sich die Relevanzliste für den Stoffübergangsfaktor  $\beta_f$  nach Gl. (2.5)

$$\beta_f = f(D_f, d_p, \eta_f, \rho_f, v) \quad \text{Gl. (2.5)}$$

Anhand einer Dimensionsanalyse ergeben sich die nachfolgenden Kennzahlen *Sherwood*  $Sh$ , *Schmidt*  $Sc$  und *Reynolds*  $Re$ . Erstere enthält den Stofftransportfaktor  $\beta_f$  als Zielgröße und beschreibt das Verhältnis aus konvektiv zu diffusiv übertragenem Stoff.

$$Sh = \frac{\beta_f \cdot d_p}{D_f} \quad \text{Gl. (2.6)}$$

Die *Schmidt*-Zahl ist eine reine Stoffgröße und ein Maß für den Quotienten aus Impuls- und Stoffübertragung.

$$Sc = \frac{v_f}{D_f} \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Die *Reynolds*-Zahl charakterisiert den Strömungszustand um eine Partikel und ergibt sich mit der Relativgeschwindigkeit um eine Partikel  $v$  zu Gl. (2.8).

$$Re_p = \frac{v \cdot d_p}{\nu_f} \quad \text{Gl. (2.8)}$$

Der funktionelle Zusammenhang der genannten Kennzahlen zur Beschreibung der konvektiven Stoffübertragung an einer umströmten Kugel ist vielfach untersucht [6, 28] und ist in den allermeisten Fällen auf den erstmals von FRÖSSLING [65] mitgeteilten allgemeinen Ansatz in Gl. (2.9) zurückzuführen.

$$Sh = 2 + a \cdot Re_p^b \cdot Sc^c \quad \text{Gl. (2.9)}$$

WETZLER [206] gibt eine Übersicht über relevante Beziehungen unter Angabe der jeweiligen Koeffizienten ( $a, b, c$ ). In Analogie zum Wärmeübergang sind die *Nusselt*-Beziehungen in [202] ebenso zweckmäßig. Es existieren zahlreiche Abwandlungen für die Beschreibung des konvektiven Stofftransports zur Berücksichtigung von spezifischen Prozessparametern. Im Bereich des Stoffübergangs an Feststoffen ist insbesondere die Suspendierung der Partikeln im Rührkessel [55, 111] und der Einfluss des Suspendierzustandes Gegenstand von Untersuchungen. HERNDL [84] führt in die *Sherwood*-Beziehung nach RANZ & MARSHALL [159] für den turbulenten bzw. die nach FRIEDLANDER [64] für den laminaren Strömungsbereich eine modifizierte Berechnung der Partikelreynoldszahl ein. Aus experimentellen Daten zum Suspendierzustand der Partikeln in Abhängigkeit der eingetragenen massebezogenen Rührleistung  $P_m$  entwickelt er eine empirische Korrelation zwischen Partikel- und Rührerreynoldszahl entsprechend Gl. (2.10).

$$\left( \frac{P_m \cdot d_p^4}{\nu_f^3} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot Re_R^{0.1} = 4.4 \cdot Re_p^{\frac{3}{4}} \quad \text{Gl. (2.10)}$$

$$P_m = \frac{Ne(Re_R) \cdot n^3 \cdot d_R^5}{\rho_{sus} \cdot V_{sus}}$$

Für die Beschreibung der konvektiven Stoffübertragung existieren neben dem dimensionsanalytischen Ansatz zahlreiche Modelle, von denen die Filmtheorie nach LEWIS & WHITMAN [126] die gebräuchlichste ist. Der vollständige Widerstand gegen die Stoffübertragung wird in diesem Modell in eine fiktive Konzentrationsgrenzschicht  $\delta_c$  an der Partikeloberfläche gelegt, in der der Transport rein diffusiv mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_f$  erfolgt. Der Massenstrom ergibt sich aus dem idealisiert angenommenen linearen Konzentrationsgradienten zwischen Phasengrenze und der Konzentration im Kern der bewegten fluiden Phase  $c_f$ . Der Stofftransportfaktor leitet sich damit direkt aus dem Quotienten von molekularem Diffusionskoeffizienten  $D_f$  zur fiktiven Konzentrationsgrenzschicht  $\delta_c$  ab.

$$\dot{m} = \frac{D_f}{\delta_c} \cdot A_p \cdot (c_i|_{r=R} - c_f) = \beta_f \cdot A_p \cdot (c_i|_{r=R} - c_f) \quad \text{Gl. (2.11)}$$

Aus dieser Überlegung heraus ergibt sich für den Transport von einer Kugel des Radius  $R$  in ein ruhendes Fluid der Zusammenhang in Gl. (2.12).

$$-D_f \cdot A_p \cdot \frac{(c_i|_{r=R} - c_f)}{R} = \beta_f \cdot A_p \cdot (c_i|_{r=R} - c_f) \quad \text{Gl. (2.12)}$$

Durch Gleichsetzen mit der Definitionsgleichung der *Sherwood-Zahl* ergibt sich für die in Ruhe befindliche Kugel des Durchmessers  $d_p$  der Zusammenhang in Gl. (2.13)

$$Sh = \frac{\beta_f \cdot d_p}{D_f} = \frac{D_f}{R} \cdot \frac{d_p}{D_f} = \frac{d_p}{R} = 2 \quad \text{Gl. (2.13)}$$

Setzt man im dimensionsanalytischen Ansatz in Gl. (2.9) die *Reynolds-Zahl* gleich null ( $Re = 0$ ), für eine Partikel ohne Relativgeschwindigkeit zur umgebenden fluiden Phase, ergibt sich die exakt gleiche Lösung.

Aufgrund der zumeist konvektiven Bewegung der fluiden Phase wird der Stoffübergang aus einer suspendierten Partikel beeinflusst. Über entsprechende Randbedingungen lässt sich dieser Umstand bei der Berechnung des Konzentrationsfeldes innerhalb der Partikel berücksichtigen. Die instationäre Diffusionsgleichung in einer sphärischen Partikel ohne Umwandlungsterm ergibt sich für eindimensionale Diffusion in radialer Richtung nach Gl. (2.14)

$$\frac{\partial c_p(r,t)}{\partial t} = D_p \cdot \left( \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_p(r,t)}{\partial r^2} \right) \quad \text{Gl. (2.14)}$$

Unter Beibehaltung der Anfangsbedingung sowie der Symmetriebedingung aus Gl. (2.4) ist es notwendig, eine Bedingung am rechten Kugelrand zu definieren, die den Übergang in die fluide Phase charakterisiert. Der *Fick'sche* Diffusionsstrom durch die Partikeloberfläche muss gerade dem Massenstrom entsprechen, der konvektiv in die Flüssigkeit abgeführt wird, sofern keine Anreicherung an der Phasengrenze stattfindet. Die daraus resultierende Bedingung am Kugelrand ergibt sich zu Gl. (2.15).

$$\begin{aligned} -D_p \cdot A_p \cdot \frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \beta_f \cdot A_p \cdot (c_p(r,t)|_{r=R} - c_f) \\ \frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} &= -\frac{\beta_f}{D_p} \cdot (c_p(r,t)|_{r=R} - c_f) \end{aligned} \quad \text{Gl. (2.15)}$$

Aus der Randbedingung geht hervor, dass der Übergang vom Verhältnis aus konvektivem Stofftransport in der fluiden Phase und diffusiver Beweglichkeit in der Partikel abhängt. In dimensionsloser Schreibweise ergibt sich die *Biot-Zahl* des Stofftransports nach Gl. (2.16).

$$Bi = \frac{\beta_f \cdot d_p}{D_p} \quad \text{Gl. (2.16)}$$

Gilt weiterhin, dass im Flüssigkeitskern in weiter Entfernung zur Phasengrenzfläche die Konzentration  $c_f$  gleich null ist, ergibt sich die Randbedingung zu Gl. (2.17).

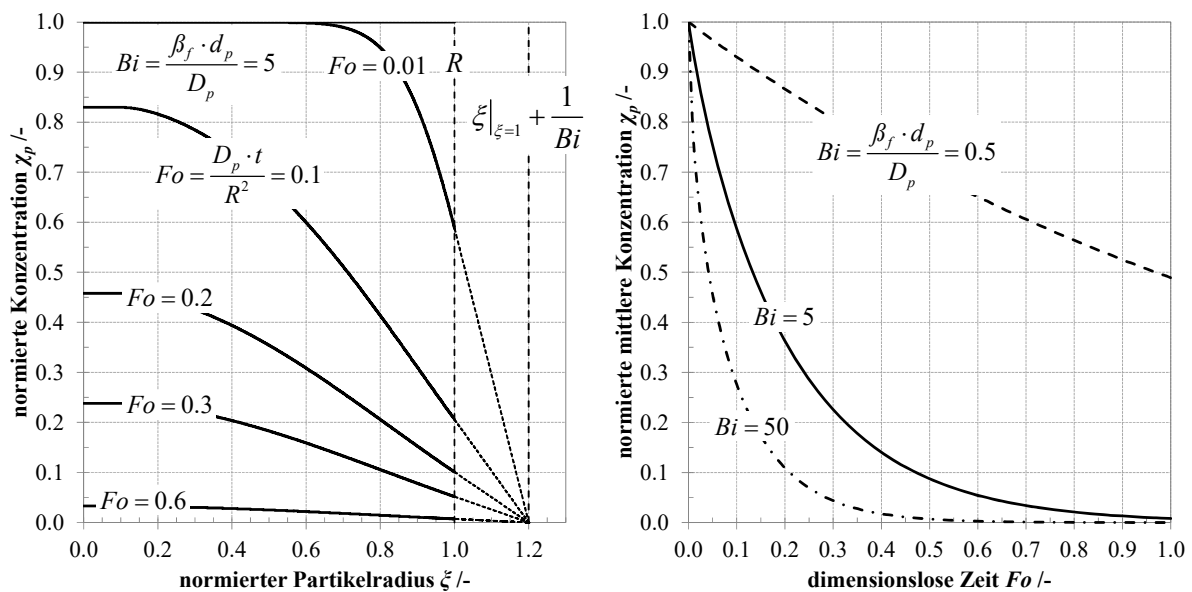


$$\left. \frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = -\frac{Bi}{2} \cdot \chi_p(\xi, Fo) \Big|_{\xi=1} \quad \text{Gl. (2.17)}$$

Analytische Lösungen werden unter anderem von CARSLAW & JÄGER [36, 76, 135] mitgeteilt. Aus Abb. 2.5 (links) geht eine numerische Lösung\* der Gleichung für das Konzentrationsfeld innerhalb der Partikel für  $Bi = 5$  hervor. Die Tangenten an die Konzentrationsverläufe nahe der Phasengrenze schneiden sich auf der Abszisse bei  $1 + Bi^{-1}$ . Für steigende Biot-Zahlen rückt der Schnittpunkt immer näher an die Phasengrenze heran, wobei er für  $Bi \rightarrow \infty$  gerade auf der Phasengrenze bei  $\xi = 1$  liegt. Der Einfluss der Biot-Zahl auf die Stoffverarmung in der Partikel ist in Abb. 2.5 (rechts) für drei unterschiedliche Biot-Zahlen anhand der mittleren Konzentration in der Partikel aufgetragen. Die mittlere Konzentration in der Partikel im zeitlichen Verlauf ergibt sich durch Integration des Konzentrationsfeldes über die radiale Koordinate in dimensionsloser Form nach Gl. (2.18).

$$\bar{\chi}_p(Fo) = \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot \xi \Big|_{\xi=1}^3} \cdot \int_0^1 \chi_p(\xi, Fo) \cdot 4 \cdot \pi \cdot \xi^2 d\xi = 3 \cdot \int_0^1 \chi_p(\xi, Fo) \cdot \xi^2 d\xi \quad \text{Gl. (2.18)}$$

Mit steigenden Biot-Zahlen überwiegt der konvektive Anteil des Transports, womit der Austausch erheblich beschleunigt wird.

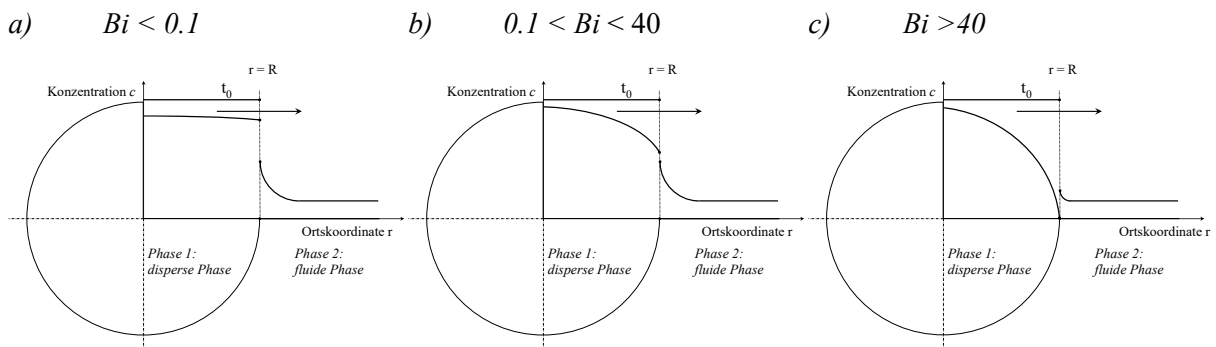


**Abb. 2.5** Konzentrationsfeld für  $Bi = 5$  (links) und zeitlicher mittlerer Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Biot-Zahl (rechts) innerhalb einer umströmten Partikel

Die Widerstandslage des Stofftransports lässt sich anhand der Biot-Zahl festlegen (vgl. Abb. 2.6) [194]. Für den Fall von  $Bi < 0.1$  (Fall a)) liegt die Limitierung innerhalb der fluiden Phase. Der Transport in der dispersen Phase ist dementsprechend so schnell, dass sich eine nahezu homogene örtliche Verteilung in der Partikel ergibt. Dieser Fall tritt vornehmlich für Gasblasen innerhalb von

\* Numerische Berechnungen zur Lösung von Differentialgleichungen innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden mittels Differenzenverfahren in der kommerziellen Mathematik-Software *MathCad 15.0* der *Fa. PTC, Needham, MA USA* durchgeführt.

Flüssigkeiten auf [171], da die Molekülbeweglichkeit in der Gasphase um ein Vielfaches höher ist als in Flüssigkeiten. Im Übergangsbereich für  $0.1 < Bi < 40$  handelt es sich um ein konjugiertes Stoffübergangsproblem (*Fall b*), für das sowohl der diffusive Transport in der Partikel als auch der konvektive in der kontinuierlichen Phase berücksichtigt werden müssen. Der obere Grenzfall ergibt sich für  $Bi > 40$ . Dies ist gleichbedeutend mit dem unter Kapitel 2.2.2 beschriebenen Fall, bei dem die Konzentration innerhalb der Partikel an der Phasengrenze gleich Null ist, da der konvektive Transport erheblich schneller ist, als der diffusive in der Partikel.



**Abb. 2.6** Schematische Darstellung der Stoffübertragung über die Phasengrenze einer Partikel in Abhängigkeit der *Biot-Zahl*

Die *Biot-Zahl* lässt sich unter Kenntnis des Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Komponente in der dispersen Phase sowie des Stofftransportfaktors in der fluiden Phase berechnen. Letzterer ergibt sich aus dimensionsanalytischen *Sherwood-Beziehungen* nach Gl. (2.9), sofern der molekulare Diffusionskoeffizient  $D_f$  innerhalb der fluiden Phase bekannt ist.

Der molekulare Diffusionskoeffizient  $D_f$  der diffundierenden Substanz lässt sich nach *EINSTEIN* [57] in Abhängigkeit der Zähigkeit der kontinuierlichen Phase gemäß Gl. (2.19) berechnen, sofern der hydrodynamische Durchmesser  $r_H$  der diffundierenden Moleküle bekannt ist.

$$D_f = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_f \cdot r_H} \quad \text{Gl. (2.19)}$$

Alternativ bietet sich die Möglichkeit einer experimentellen Bestimmung des molekularen Diffusionskoeffizienten. Eine Übersicht zu möglichen Verfahren finden sich unter anderem bei [35, 44, 158]. Die aufgeführten Methoden unterscheiden sich erheblich in ihrem finanziellen und apparativen Aufwand. Hinreichend akkurate Aussagen lassen sich, trotz des zunehmenden Einsatzes von sehr genauen magnetresonanzspektroskopischen Methoden, auch mit deutlich einfacher umzusetzender Analytik erzielen [44]. Molekulare Diffusionskoeffizienten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels der etablierten Methode der Diaphragmazelle (vgl. Kapitel 3.4.1) sowie einem optischen Verfahren bestimmt (vgl. Kapitel 3.4.2). Weiterhin wurde ein Vergleich der experimentellen Werte mit der Berechnung nach *EINSTEIN* vorgenommen.

## 2.2.4 Stoffübertragung mit Umwandlungsreaktion

In vielen industriellen Anwendungsgebieten wird die Stoffübertragung von einer Umwandlungsreaktion des transportierten Materials begleitet. Die allgemeine Bilanzgleichung des Stofftransports berücksichtigt diesen Fall durch einen entsprechenden Umwandlungsterm, der eine volumetrische Reaktionsstromdichte darstellt. Eine homogene, irreversible Reaktion 1. Ordnung zweier Reaktionspartner in einer Phase lässt sich gemäß dem Reaktionsschema in Gl. (2.20) beschreiben.



Liegt einer der Reaktanten  $A$  und  $B$  im Überschuss vor, ergibt sich die Reaktionsstromdichte mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_v$  zu Gl. (2.21).

$$\dot{r}_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} = -k_v \cdot c_i \quad \text{Gl. (2.21)}$$

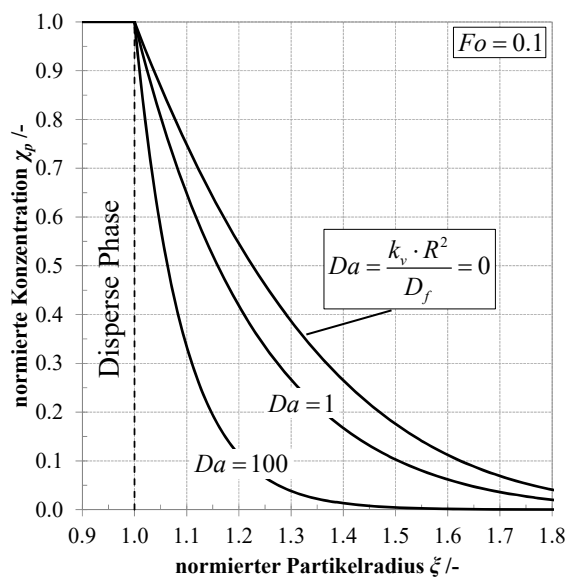
Die volumetrische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion lässt sich über die dimensionslose *Damköhler-Zahl* ausdrücken. Sie ergibt sich nach Gl. (2.22) mit dem Partikelradius als charakteristische Länge und dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_f$ . Für eine Reaktion erster Ordnung mit  $n = 1$  ergibt sich der Konzentrationsterm  $c$  gerade zu 1.

$$Da = \frac{k_v \cdot R^2 \cdot c^{n-1}}{D_i} \quad \text{Gl. (2.22)}$$

Die *Damköhler-Zahl* beschreibt das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit zu Diffusionsgeschwindigkeit und erlaubt eine Einordnung, in welchem der beiden Mechanismen die Limitierung des Prozesses liegt. Anhand des unter Abb. 2.4 a) beschriebenen Falles für  $D_p \gg D_f$  ergibt sich für die Diffusion um eine Kugel mit gleichzeitiger homogener Reaktion in der fluiden Phase die Differentialgleichung in Gl. (2.23), die die Umwandlung der diffundierenden Spezies in Form der *Damköhler-Zahl* berücksichtigt.

$$\frac{\partial \chi_f(\xi, Fo)}{\partial Fo} = \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \chi_f(\xi, Fo)}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \chi_f(\xi, Fo)}{\partial \xi^2} - Da_f \cdot \chi_f(\xi, Fo) \quad \text{Gl. (2.23)}$$

Mit den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen ergibt sich die in Abb. 2.7 exemplarisch für eine dimensionslose Zeit berechnete örtliche Konzentrationsverteilung. Als Parameter ist die dimensionslose *Damköhler-Zahl* aufgetragen. Für  $Da = 0$  ergibt sich der rein physikalische diffusive Transport. Die Reaktion spielt keine Rolle. Für steigende Reaktionsgeschwindigkeiten rückt der Reaktionsort immer näher an die Phasengrenze ( $\xi = 1$ ). Für  $Da \rightarrow \infty$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, dass die diffundierende Komponente direkt an der Phasengrenze reagiert und nicht diffusiv ins Fluid transportiert wird. Der Konzentrationsgradient wird durch die Reaktion erhöht, wodurch die Verarmung in der dispersen Phase beschleunigt wird. Im Allgemeinen wird bei erstem Fall von Reaktionshemmung gesprochen und im letzteren von Transporthemmung.



**Abb. 2.7** Beeinflussung der instationären Diffusion aus einer Partikel durch eine homogene Reaktion für  $Fo = 0.1$

Einen komplexeren Fall der Reaktion stellt die heterogene Katalyse dar. In diesem Fall findet die Reaktion an der Oberfläche eines Feststoffs statt [5]. Es muss unterschieden werden zwischen der äußeren Oberfläche als Reaktionsort und der inneren Oberfläche einer porösen Partikel. Stellt der Feststoff das Substrat dar, wie es im Fall des enzymkatalytischen Abbaus von Stärke der Fall ist, muss im erstgenannten Fall das Enzym zur Oberfläche gelangen und dort an reaktiven Stellen adsorbieren. Der Transportvorgang ist damit auf den molekularen Transport innerhalb der fluiden Phase beschränkt und lässt sich mit den angegebenen Gleichungen zum diffusiven und insbesondere konvektiven Transport berechnen.

Ist neben der Oberflächenreaktion auch die Reaktion an reaktiven Stellen im Inneren der porösen Partikel von Bedeutung, muss der Transport ins Innere der Partikel berücksichtigt werden. Die Beweglichkeit der diffundierenden Substanz ins Innere der Partikel kann in diesem Fall nicht über den molekularen Transportkoeffizienten ausgedrückt werden, da die innere Struktur einen zusätzlichen Widerstand darstellen kann. Um dies zu berücksichtigen, werden effektive Diffusionskoeffizienten nach Gl. (2.24) definiert, die die innere Struktur erfassen [5]. Neben der Porosität  $\varepsilon_p$  der Partikel geht ein Tortuositätsfaktor  $\tau_p$  ein, der die Verwundenheit der Porenstruktur beschreibt. Logische Werte ergeben sich zu  $\tau_p \geq 1$  [47], womit der effektive Diffusionskoeffizient kleiner als der molekulare Transportkoeffizient ist.

$$D_p = D_f \cdot \frac{\varepsilon}{\tau_p} \quad \text{Gl. (2.24)}$$

Dieser Ansatz geht davon aus, dass es sich beim Transport in den Poren um molekulare Diffusion handelt. Für sehr enge Poren, bei denen eine häufige Interaktion mit den Wandungen stattfindet, bzw. wenn die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Substanz größer als der Porenradius ist, spricht man von *Knudsen-Diffusion*. Insbesondere bei der Diffusion von Gasen in einer porösen Partikel ist dieser Fall gegeben, wohingegen bei flüssigkeitsgefüllten Poren der unter Gl. (2.24) gegebene Ansatz Gültigkeit behält [44]. Neben der Katalysatordiffusion\* ins Partikelinnere nehmen zusätzlich die Adsorption an der inneren Oberfläche, die eigentliche Reaktion sowie der Produkttransport zurück in die

\* In den meisten Fällen der heterogenen Katalyse ist der Katalysator am Feststoff immobilisiert und das Substrat diffundiert in die Trägerpartikeln. Dadurch bieten sich durch Einstellung der Beschaffenheit der Trägermatrix weitreichende Einflussnahmemöglichkeiten auf den Gesamtverlauf des Prozesses. Innerhalb der vorliegenden Arbeit liegt das Substrat als poröse Partikel vor und es wird davon ausgegangen, dass das Enzym zum Reaktionsort diffundiert.

---

fluide Phase Einfluss auf die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses. Um die Widerstandslage zu klären, sind damit Informationen über die Geschwindigkeit der Einzelmechanismen von Nöten, sofern diese zugänglich sind.



### 3 Material und Methoden

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung von Stofftransportprozessen während der Verkleisterung und des enzymatischen Abbaus von partikulärer Gerstenstärke. Nachfolgend sind die dazu durchgeführten Experimente und Methoden beschrieben. Experimente am realen Stoffsystem Maische wurden mit der Zielsetzung durchgeführt, Einflussgrößen auf die Transport- und Umsetzungsvorgänge herauszuarbeiten bzw. auszuschließen, wenn kein Einfluss feststellbar ist. Als Zielgrößen wurden neben der Dichte der kontinuierlichen Phase auch die Suspensionsviskosität gewählt, um die Abläufe während der Verkleisterung und des Abbaus zu detektieren.

#### 3.1 Charakterisierung realer Maischen

##### Zerkleinerung des Gerstenmalzes

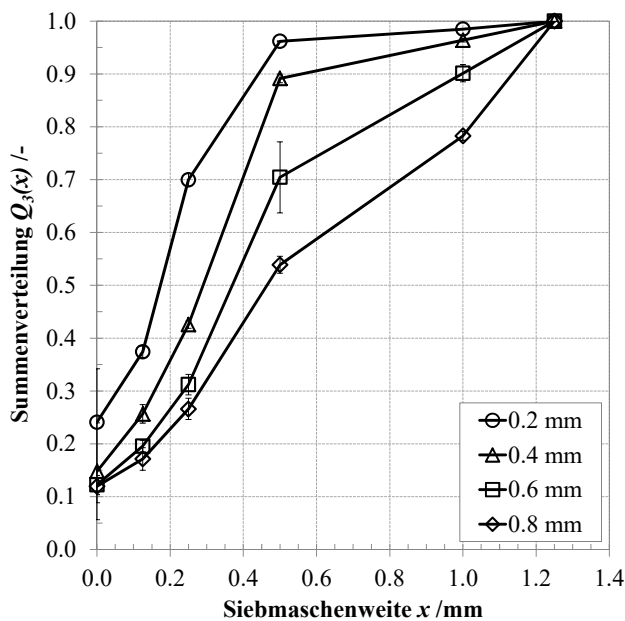


Abb. 3.1 Siebanalyse der Partikelgrößenverteilung von Schrot in Abhängigkeit der Scheibemühlenspaltweite

Das verwendete Gerstenmalz, dessen Spezifikation im Anhang zu finden ist, wurde mittels einer Scheibemühle (*DLFU Mühle Fa. Bühler, Braunschweig*) zerkleinert. Die Mahlpaltweite wurde von 0.2 bis 0.8 mm in 0.2 mm-Schritten variiert. Die Messungen der Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Rüttelsiebturn (*Retsch AS200*) und den dazugehörigen Analysensieben (*Fa. Retsch, Haan*) durchgeführt. Die verwendeten Siebmaschenweiten entsprechen dem Siebaufbau nach MEBAK [3]. Die Partikelgrößenverteilungen des Schrottes sind Abb. 3.1 zu entnehmen. Auf der Ordinate sind die aufsummierten Siebrückstände, bezogen auf die zugehörige Siebweite aufgetragen. Die Schrotung mit der 0.8 mm Mahlpaltweite entspricht der eines Schrottes für die Verwendung im Läuterbottich [150].

### ***Partikelgrößenanalyse von Maische***

Zur Messung der Veränderungen der Stärkefraktion im Malzschrot durch die Mechanismen während des Maischprozesses wurde die von TIPPMANN [191] entwickelte Methode zur Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung angewendet. Die Messungen wurden mit dem Laserbeuger *HELOS KR* der *Fa. Sympatec (Clausthal)* unter Verwendung der Nassdispergiereinheit *Quixel* durchgeführt. Da lediglich die Veränderungen der Stärkefraktion von Belang sind, wurde vor der Messung ein Siebschnitt bei 630  $\mu\text{m}$  durchgeführt.

### ***Eigenschaften der fluiden Phase***

Das Ziel des Maischens ist vornehmlich die enzymatische Umsetzung der im eingesetzten Rohstoff enthaltenen Stärke zu niedermolekularen Zuckern und deren Lösung in der fluiden Phase. Als summarische Größe zur Beurteilung des Fortschritts der Umsetzungsreaktionen dient die Dichte der fluiden Phase. Zur Messung der Dichte wurden zu diskreten Zeitpunkten während des Prozesses repräsentative Proben aus dem verwendeten Maischreaktor (vgl. Abb. 3.2) entnommen. Nach einer Inhibierung weiterer Umsetzungen der Inhaltsstoffe durch zügiges Abkühlen in Eiswasser wurden die Proben faltenfiltriert und die Dichte des feststofffreien Filtrats mittels des Biegeschwingers *DMA 35N (Fa. Anton Paar, Graz)* gemessen.

### ***Bestimmung der Suspensionsviskositätseigenschaften***

Die Suspensionsviskosität von Maische gibt Aufschluss über die physikalischen und enzymatischen Umsetzungsvorgänge während des Maischens und ist aus diesem Grund eine geeignete summarische Größe zur Beurteilung des Maischfortschritts [73, 87]. Aufgrund der breiten Partikelgrößenverteilung von Gerstenmalzschrot scheiden herkömmliche Rheometer zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Maische aus. Die zumeist engen Scherspalt (konzentrisches Zylindermesssystem, Platte-Platte etc.) ermöglichen keine reproduzierbaren Messungen aufgrund von Interaktionen der Partikeln mit den Wandungen. Weiterhin ist die zügige Sedimentation der Partikeln problematisch. HERRMANN [86] entwickelte eine Rührrheometeranordnung, die es erlaubt aus der dissipierten Rührleistung mittels des *Rieger-Novák*-Verfahrens [162] die Suspensionsviskositätseigenschaften der Maische zu bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Versuchsaufbau von HERRMANN optimiert und unter anderem mit einem genaueren Drehmomentmessrührwerk (*ViscoPakt Rheo, Fa. HiTec Zang, Herzogenrath*) ausgestattet. Weiterhin wurde für die rheometrischen Rührexperimente ein einstufiger InterMIG-Rührer (*Fa. Ekato, Freiburg*) verwendet, der sich durch seine axialen Mischeigen-

**Tab. 3.1 Geometrische Daten des Laborrührsystems**

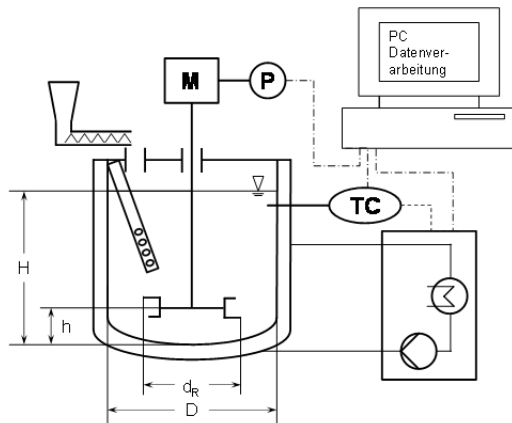
Abmessungen	Geometrische		
/mm	Verhältnisse		
D	159	H/D	1
H	159	$d_R/D$	0.88
$d_R$	140	h/D	0.22

schne zu bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Versuchsaufbau von HERRMANN optimiert und unter anderem mit einem genaueren Drehmomentmessrührwerk (*ViscoPakt Rheo, Fa. HiTec Zang, Herzogenrath*) ausgestattet. Weiterhin wurde für die rheometrischen Rührexperimente ein einstufiger InterMIG-Rührer (*Fa. Ekato, Freiburg*) verwendet, der sich durch seine axialen Mischeigen-

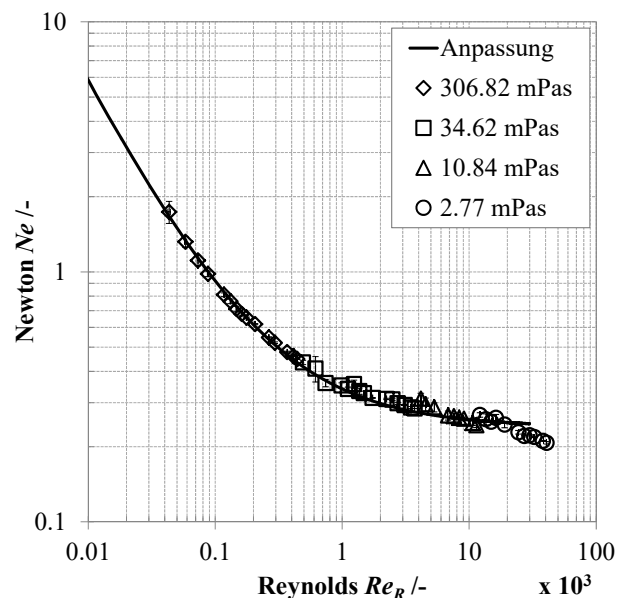


schaften insbesondere zur Partikelsuspension geeignet. Die geometrischen Abmessungen der Rühranordnung sind Tab. 3.1 zu entnehmen.

In Abb. 3.2 ist die Versuchsanordnung des Rührsystems schematisch wiedergegeben. Die Beheizung des doppelwandigen Rührgefäßes wird mittels eines Umwälzthermostats vorgenommen. Die Datenaufzeichnung der Messgrößen Rührerdrehzahl, Drehmoment und Temperatur als auch die Temperatur- und Drehzahlregelung erfolgt mittels der Software *labworldsoft* (Fa. IKA, Stauffen).



**Abb. 3.2** Schematische Darstellung des verwendeten Laborrührwerks zur Bestimmung der Suspensionsviskositätseigenschaften von Maische



**Abb. 3.3** Leistungscharakteristik des Laborrührreaktors

Zur Bestimmung der Suspensionsviskositätseigenschaften mittels des *Rieger-Novák*-Verfahrens ist eine Parametrierung der Leistungscharakteristik der vorliegenden Rühranordnung notwendig. Die Bestimmung der Leistungscharakteristik erfolgte mittels unterschiedlich konzentrierter Saccharoselösungen. Unter Variation der Rührerdrehzahl sowie der Konzentration der Zuckerlösungen konnte ein großer Bereich der *Reynolds*-Zahl abgedeckt werden. Während des Rührens kann die dissipierte Leistung über das gemessene Drehmoment nach Gl. (3.1) bestimmt werden.

$$P = 2 \cdot \pi \cdot M \cdot n \quad \text{Gl. (3.1)}$$

Die entsprechende dimensionslose *Newton*-Zahl berechnet sich nach Gl. (3.2).

$$Ne = \frac{P}{n^3 \cdot d_R^5 \cdot \rho_f} \quad \text{Gl. (3.2)}$$

Die resultierende Leistungscharakteristik für die Rühranordnung ergibt sich gemäß Abb. 3.3 durch Auftragung der gemessenen *Newton*-Zahl auf der Ordinate über die korrespondierende *Reynolds*-Zahl nach Gl. (3.3) auf der Abszisse.

$$Re_R = \frac{n \cdot d_R^2 \cdot \rho_f}{\eta_f} \quad \text{Gl. (3.3)}$$

Im Bereich hoher *Reynolds*-Zahlen wird der Einfluss der unvollständigen Bewehrung des Rührbehälters deutlich, da die Messwerte keinem konstanten Wert entgegenstreben [66].

Die Maischexperimente wurden mittels eines Infusionsmaischverfahrens bei einer Einmischtemperatur von 50 °C durchgeführt. Es wurden zwei Rasten bei 62 °C und 72 °C für je 30 min gehalten. Das Zeit-Temperatur-Profil geht aus Abb. 4.3 hervor. Aus der Forderung, dass die Füllhöhe im Reaktor gerade dem Behälterdurchmesser entspricht, ergibt sich ein Maischvolumen von 2.7 l. Es wurde ein Wasser-Feststoff-Massenverhältnis von 3:1 verwendet. Die Feststoffdosage beim Einmaischen wurde mittels einer Vibrationsförderrinne vorgenommen und der Massenstrom in der Weise geregelt, dass der Einmischvorgang unabhängig von der Schrotfeinheit innerhalb von 10 Minuten abgeschlossen war. Die Rührerdrehzahl war für alle Experimente konstant bei 200 min<sup>-1</sup>. Aus der Drehmomentmessung im zeitlichen Verlauf des Maischprozesses wurde die dissipierte Leistung berechnet. Unter Berücksichtigung der Maischedichte wurde die entsprechende *Newton*-Zahl bestimmt. Die Maischdichte wurde im zeitlichen Verlauf des Prozesses ermittelt, indem ein definiertes Maischvolumen entnommen und die Masse des Volumens bestimmt wurde. Anhand der parametrisierten Leistungscharakteristik konnte die äquivalente *Reynolds*-Zahl und daraus eine repräsentative Suspensionsviskosität bestimmt werden. Als Variationsparameter wurde die Schrotpartikelgrößenverteilung (vgl. Abb. 3.1) gewählt. Relevante Analysenparameter des verwendeten Malzes können dem Anhang entnommen werden.

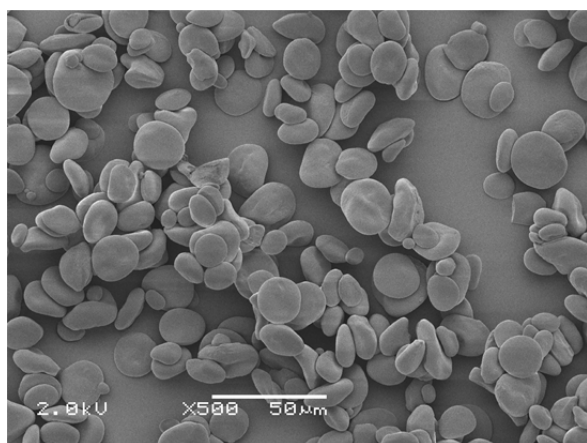
## 3.2 Entwicklung von Modellstärkesuspensionen

Um die Vorgänge des enzymatischen Abbaus von Stärke als auch die Reaktionen der Stärke während der Verkleisterung zu untersuchen, war es notwendig, eine Reduktion der Komplexität des Systems Maische vorzunehmen. Insbesondere Nicht-Stärkebestandteile (Protein, Cellulose) der Maische erschweren bzw. verhindern eine analytische Erfassung der ablaufenden Mechanismen. Weiterhin verhindert die Überlagerung von Einzelmechanismen in realer Maische weitgehend eine zielgerichtete Betrachtung, die dem Verständnis förderlich ist. Aus diesem Grund wurden folgende Modellsysteme verwendet:

- Industriell aufgereinigte Gerstenstärke
- Klassierte Gerstenstärke

Für alle verwendeten Modellsuspensionen wurde auf den Einsatz von vermälztem Stärkeursprung verzichtet. Das begründet sich darin, dass die in gemälztem Getreide enthaltenen Enzymkonzentrationen eine alleinige Betrachtung der Verkleisterungsreaktionen durch sofortigen enzymatischen Abbau nicht möglich gemacht hätten.

### **Industriell aufbereitete Gerstenstärke**



**Abb. 3.4 REM-Aufnahme der industriell aufbereiteten Gerstenstärke**

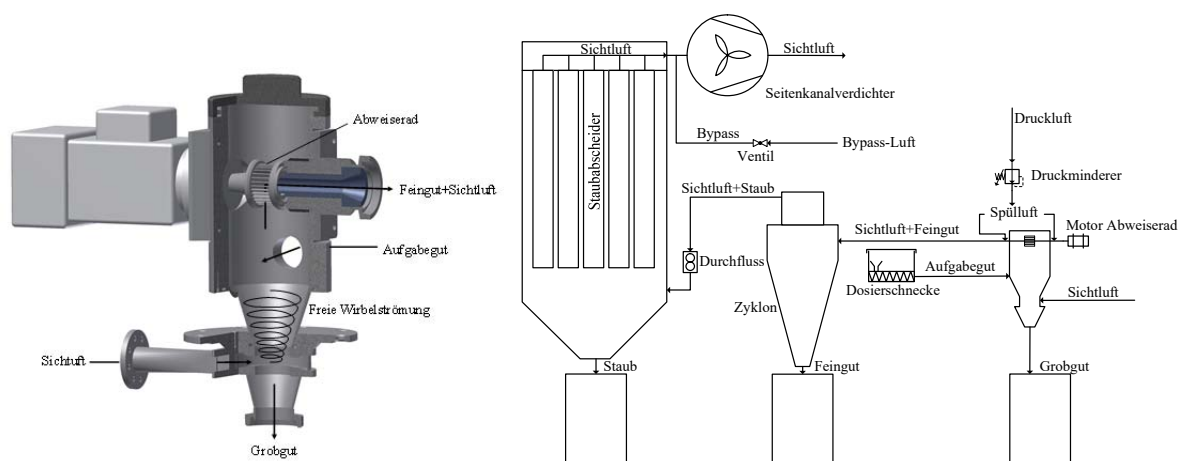
Für einen großen Teil der durchgeführten Experimente wurde auf industriell aufgereinigte Gerstenstärke der *Fa. Altia (Koskenkorva Plant, Helsinki, FN)* zurückgegriffen. Die verwendete Gerstenstärke stammte aus einer Charge einer finnischen Gerstensorte, die über verschiedene mechanische Verfahrensschritte von Nichtstärkebestandteilen befreit wurde. Das Produkt besteht zu 98 % aus Stärke, wobei nahezu ausschließlich A-Körner ( $x_{50,3} \approx 18 \mu\text{m}$ ) enthalten sind. B-Körner werden während verschiedener Reinigungsprozesse auf dem Produktionsweg abgeschieden. Die Eigen-

enschaften der Stärke ändern sich durch den Aufbereitungsprozess nicht. Relevante Daten zur Spezifikation können dem Anhang entnommen werden.

### **Stärkeprimärpartikelisolierung und Klassierung im Abweiseradwindsichter**

Die in dieser Arbeit verwendete industriell aufbereitete Gerstenstärke weist lediglich A-Stärkepartikeln auf. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine Klassierung von Gerstenmehl mittels Windsichtung durchgeführt, um native Stärke in ihre Primärpartikelgrößenfraktionen zu trennen und deren Einfluss zu untersuchen. Aufgrund der scharfen Klassiereigenschaften wurde ein Abweiseradwindsichter verwendet. Bei der Windsichtung im Abweiseradsichter handelt es sich nach LESCHONSKI [124] um eine Gegenstromklassierung in einer erzwungenen Wirbelströmung. Das Trennmerkmal der Windsichtung ist die Sinkgeschwindigkeit der Partikeln, woraus sich die Möglichkeit der Klassierung nach Feinheit, Partikelform oder Feststoffdichte ergibt. Der Klassiereffekt im luftdurchströmten Trennapparat ergibt sich aus den unterschiedlichen Kräften, die auf die Partikeln in einer Wirbelsenke wirken. Die strömungsmechanischen Grundlagen zur Partikelbewegung in der Potentialwirbelsenke sind von RUMPF [166] beschrieben. Aus den wirksamen Kräften auf eine Partikel in einer Wirbelströmung lässt sich die Partikelgröße berechnen, die theoretisch auf einer Bahn der Luftströmung kreist und in der Wirbelströmung weder nach innen, noch nach außen transportiert wird. Dementsprechend werden Partikeln, die kleiner sind, nach innen (ins Feingut) gelangen und größere Partikeln als diese Gleichgewichtspartikelgröße (Trennkorngröße) nach außen ins Grobgut abgewiesen. Aus dem Kräftegleichgewicht lässt sich anhand von Produktmerkmalen, Anlagenkenngrößen und Prozessparametern die Trennkorngröße vorausberechnen [92, 125]. Zur Klassierung wurde der in Abb. 3.5 (links) dargestellte Abweiseradwindsichter *ATP 50 (Fa. Hosokawa-Alpine, Augsburg)* verwendet. Am unteren Ende der Maschine wird die Sichtluft tangential angesaugt und über Leitbleche im Sichtraum der Maschine eine

freie Wirbelströmung erzeugt. In der Mitte der Maschine wird das zu klassierende Produkt über eine Förderschnecke mit konstantem Massenstrom dosiert und von der freien Wirbelströmung erfasst. Die Drehzahl des Abweiserades (Durchmesser 50 mm) kann über einen Frequenzumrichter stufenlos zwischen  $1000 \text{ min}^{-1}$  und  $24000 \text{ min}^{-1}$  geregelt werden und wurde entsprechend der vorausgerechneten Trennkorngröße für die entsprechenden Produkt- und Prozessparameter eingestellt. Am Sichttrichter abgewiesenes Grobgut wird am unteren Ende der Maschine gesammelt, wohingegen Feingut mit der Sichtluft über ein Tauchrohr im Inneren des Sichttrichters abgezogen und anschließend über einen nachgeschalteten Zyklon abgeschieden wird. Der Versuchsaufbau (rechts) sowie eine Schnittzeichnung des Klassierapparates (links) sind Abb. 3.5 zu entnehmen.



**Abb. 3.5** Abweiseradwindsichter *Alpine ATP 50* und Versuchsaufbau zur Klassierung von Stärke

Das Ziel der Klassierung war es Stärkepartikeln aus Gerste zu isolieren und abschließend zwei Fraktionen aus Primärstärkepartikeln bereitzustellen, die lediglich aus A-Stärkekörnern bzw. B-Stärkekörnern bestehen. Vor der Klassierung wurde die verwendete Gerste\* zunächst entspelzt†, von Fremdstoffen mittels Zick-Zack-Sichter befreit und anschließend über eine Fächerschlägermühle (*Alpine B160 UPZ, Augsburg*) und eine von SCHÄFER [170] konstruierte Strahlmühle feinerzkleinert. Der genaue Verfahrensablauf sowie die Anlagen- und Prozessparameter sind dem Anhang zu entnehmen.

### ***Proteinabscheidung mittels CsCl Gradientenzentrifugation***

Um die windgesichteten Fraktionen weiter aufzureinigen und den Stärkegehalt der Fraktionen zu erhöhen, wurde eine Dichtegradientenzentrifugation mittels Cäsiumchlorid [177, 184] durchgeführt. Die zu reinigende Stärkeprobe wurde in destilliertem Wasser vollständig dispergiert und in einem Zentrifugenglas auf eine 80 %ige CsCl-Lösung geschichtet. Bei der nachfolgenden Zentrifugation für 1 Stunde bei  $18000 \text{ g}$  wurde auf eine konstante Temperierung von  $20 \text{ °C}$  geachtet (*Biofuge Stratos, Fa. Heraeus, Hanau*). Durch die Dichteunterschiede zwischen Stärke und Nicht-Stärkebestandteilen

\* Die verwendete Gerste der Sorte *Grace* (2013) wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Brmst. H. Stoll (*Fa. Avangard Malz, Großaitingen*) zur Verfügung gestellt.

† Die Entspelzung der Gerste wurde mittels einer Scheuermaschine [110] in Zusammenarbeit mit der *Fa. Bühler, Uzwil* durchgeführt.

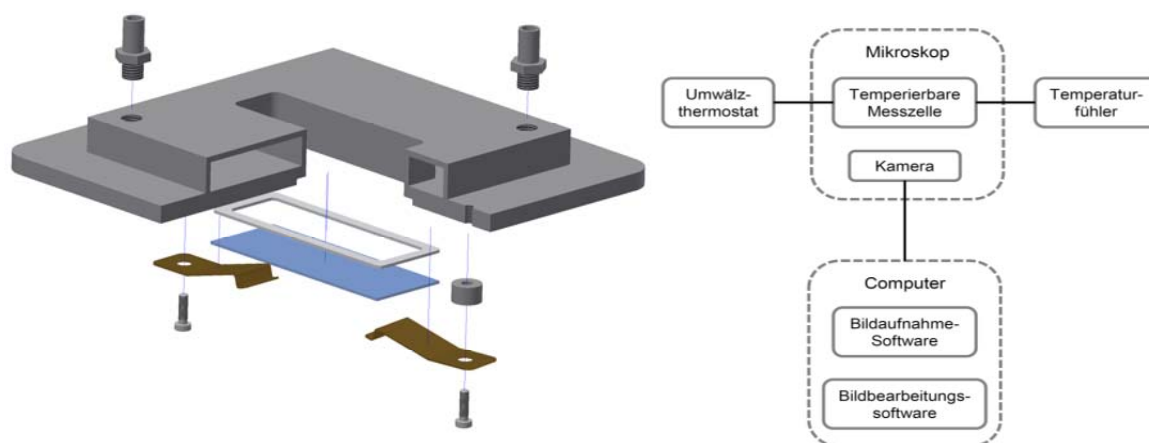
der Fraktion erfolgt eine Auftrennung entsprechend der Sedimentationsgeschwindigkeiten im Fliehkraftfeld. Nach Abdekantieren der fluiden Phase im Zentrifugenglas wurde die braune Proteinschicht entfernt und die darunter liegende weiße Stärkeschicht gewonnen. Im Folgenden wurde die Stärke mit Aceton gewaschen und luftgetrocknet.

### 3.3 Experimentelle Methoden zur Erfassung der Verkleisterungsprozesse

Ein Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit liegt auf den physikalischen Prozessen, die im Zusammenhang mit der Verkleisterung von Stärke im Wasserüberschuss auftreten. Während die Verkleisterung im Allgemeinen als Sammelbegriff für alle stattfindenden Prozesse verwendet wird, soll hier auf die Einzelphänomene der Verkleisterung eingegangen werden. Nachfolgend sind die Methoden zur Charakterisierung der Verkleisterungsmechanismen aufgeführt.

#### 3.3.1 Optische Verfahren (Doppelbrechung)

Zur Bestimmung der Anzahl von doppelbrechenden Stärkekörnern im Wasserüberschuss wurde mit dem Durchlichtmikroskop *DM IRB* der *Fa. Leica, Wetzlar* gearbeitet. Um den Temperatureinfluss auf die Reaktion der Stärke im Wasserüberschuss optisch zu erfassen, wurde die in Abb. 3.6 beschriebene Mikroskopierzelle konstruiert. Die Maße der Grundplatte sind so gewählt, dass die Zelle exakt in den Objektisch des Mikroskops eingepasst werden kann. Durch eine entsprechende umlaufende Fräskante kann ein Objektträger über zwei Blattfedern mit der Zelle verbunden werden. Eine Flachdichtung sorgt für Dichtigkeit des Systems. Der eigentliche Probenraum oberhalb des Objektträgers wird über einen Doppelmantel beheizt, der von einem Umwälzthermostat gespeist wird. Es konnte durch diesen Aufbau eine Temperaturgenauigkeit innerhalb des Probenraums von  $\pm 0.1$  °C realisiert werden.

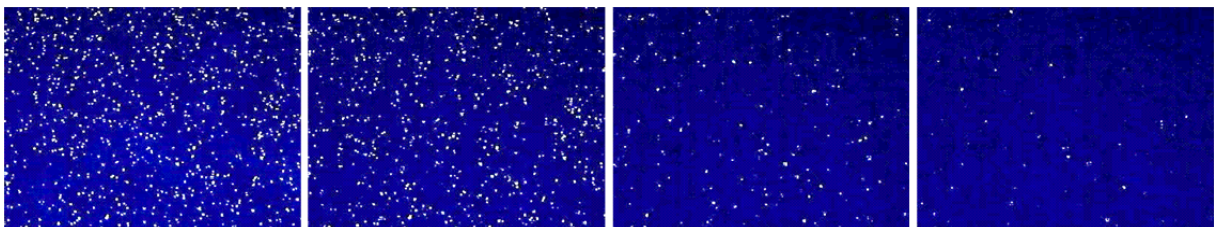


**Abb. 3.6** Mikroskopierzelle und Versuchsaufbau zur Untersuchung von Stärkeeigenschaften im Wasserüberschuss

Die Bildaufnahme erfolgte über die integrierte Digitalkamera *Leica EC 3* (*Fa. Leica, Wetzlar*) und deren Steuerung über die Software *Leica LAS EZ*. Die aufgenommenen Bilder wurden anschließend mittels der *Open Source* Bildanalysesoftware *Image J* [173] weiterverarbeitet. Um die Doppelbre-

chungseigenschaften der Stärke zu detektieren, wurde im Strahlengang des Mikroskops oberhalb und unterhalb der Mikroskopzelle jeweils ein Polarisationsfilter platziert.

Vor Versuchsbeginn wurden die Polarisationsfilter gegeneinander um  $90^\circ$  verdreht, um eine vollständige Auslöschung des durchgängigen Lichts zu gewährleisten. Nach Einsetzen der Mikroskopzelle wird der Heizkreislauf geschlossen und die Temperierung der Zelle auf die Versuchstemperatur vorgenommen. Im Probenraum der Zelle wurden 9 ml destilliertes Wasser vorgelegt. Die Temperatur im Probenraum wurde über einen externen Temperaturfühler kontrolliert und das Umwälzthermostat entsprechend geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wurde 1 ml einer Stärkesuspension (*Barley Starch, Fa. Altia, Helsinki*) der Konzentration  $1.33 \text{ g l}^{-1}$  in den Probenraum pipettiert. Zusätzlich wurde zur Wasservorlage eine Natriumpyrophosphatlösung (resultierende Konzentration  $0.5 \text{ g l}^{-1}$ ) dosiert. Natriumpyrophosphat dient bei der Partikelgrößenanalyse als Dispergierhilfsmittel [51]. Durch die Zugabe wurde die Fixierung der Partikel am Objektträger gefördert. Insbesondere bei höheren Temperaturen war dies aufgrund der starken konvektiven Bewegung der Partikel entscheidend, um über den gesamten Versuchszeitraum eine konstante Partikelanzahl zur Auswertung zur Verfügung zu stellen. Nach Zugabe der Stärkelösung wurde die Bildaufnahme mit einer Bildfrequenz von  $15 \text{ s}^{-1}$  gestartet. Zur Auswertung der Bilddateien wurde in *Image J* die Anzahl an sichtbaren Partikeln und deren Abnahme im zeitlichen Verlauf automatisiert ermittelt. Beispielhaft sind in Abb. 3.7 Mikroskopbilder doppelbrechender Stärkepartikeln im zeitlichen Verlauf bei  $60^\circ\text{C}$  aufgeführt. Die Anzahl an doppelbrechenden Partikeln zum jeweiligen Messzeitpunkt, bezogen auf die Anzahl zu Beginn des Versuchs, wurde im Rahmen dieser Untersuchung als Verkleisterungsgrad definiert. Das Experiment wurde für jede Temperatur in einer 5-fach Bestimmung durchgeführt.



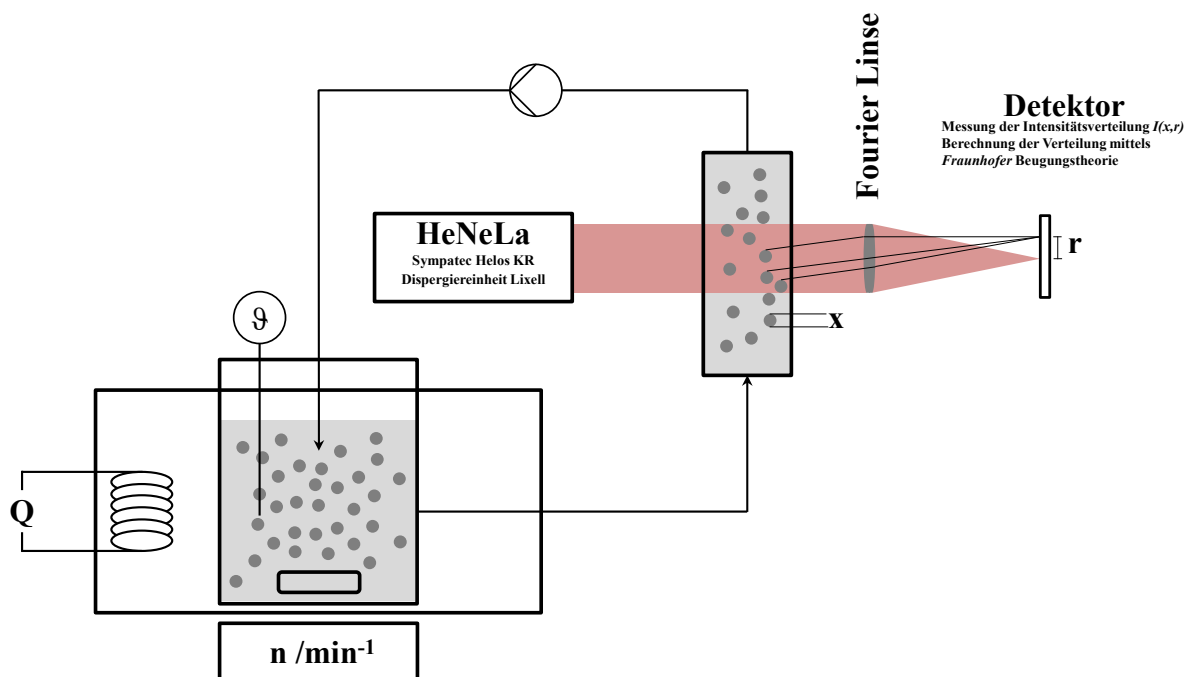
**Abb. 3.7** Beispielhafte zeitliche Veränderung der Anzahl an doppelbrechenden Stärkepartikeln bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  bei 2,5facher Objektivvergrößerung

### 3.3.2 Partikelgrößenentwicklung von Stärke im Wasserüberschuss

In dieser Arbeit wurde für alle Messungen der Partikelgröße mittels Laserbeugung das Gerät *HELOS KR* der *Fa. Sympatec (Clausthal)* verwendet. Zur Dispergierung von trockenen Proben stand die Dispergiereinheit *Rodos*, für nass dispergierte Proben die Dispergiereinheiten *Lixell* und *Quixel* zur Verfügung. Das Gerät arbeitet mit einer Helium-Neon-Lichtquelle bei einer Lichtwellenlänge von  $623.8 \text{ nm}$ . Der Messbereich des Laserbeugers ist aufgeteilt auf verschiedene Linsensysteme und liegt laut Hersteller zwischen  $0.1 \mu\text{m}$  und  $3750 \mu\text{m}$ . Alle Partikelgrößenverteilungen wurden mittels der

*Fraunhofer*-Beugungstheorie automatisiert berechnet. Auf eine Diskussion von Ergebnissen unter  $1\ \mu\text{m}$  wird in dieser Arbeit verzichtet, da Partikelgrößenmessungen nahe der eingesetzten Lichtwellenlänge unter Anwendung der Fraunhofernäherung fehlerbehaftet sind. Eine Auswertung der Intensitätsverteilung mittels der Theorie nach MIE [139, 156] wurde nicht angewandt, da die dazu notwendigen Brechungsindizes, insbesondere der dispersen Phase, nicht bekannt sind. Weiterhin ist zu erwarten, dass sich der Brechungsindex der dispersen Phase durch Konformationsänderungen der Stärke (vgl. Doppelbrechungsverlust der Stärke) im Wasserüberschuss im zeitlichen Verlauf ändert. Das Ergebnis des Laserbeugers wird erzielt durch einen Abgleich der gemessenen Intensitätsverteilung der Partikeln mit der Intensitätsverteilung eines Kollektivs aus sphärischen Partikeln. Stimmen beide überein, wird aus der Intensitätsverteilung des Kugelkollektivs die Partikelgrößenverteilung berechnet. Das Partikelgrößenverteilungsergebnis ist damit die Partikelgrößenverteilung eines intensitätsäquivalenten Kugelkollektivs.

Um die Entwicklung der Stärkepartikelgröße im zeitlichen Verlauf während verschiedener Isothermen zu verfolgen, wurde der in Abb. 3.8 veranschaulichte Versuchsaufbau verwendet. Ein Becherglas wurde in einem Badthermostat platziert, das es ermöglicht, die enthaltene Probe auf  $\pm 0.1\ \text{°C}$  genau zu temperieren.



**Abb. 3.8** Versuchsaufbau zur Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung im zeitlichen Verlauf

Mittels Magnetrührer und entsprechender Magnetrührplatte unter dem Badthermostat wurde sichergestellt, dass die Proben homogen durchmischt sind und Sedimentation ausgeschlossen ist. Über eine peristaltische Pumpe wurde eine Verbindung zwischen dem Probengefäß und der Messküvette der Dispergiereinheit *Lixell* hergestellt und die zu untersuchende Suspension im Kreislauf gepumpt. Der eingestellte Volumenstrom der Pumpe betrug  $700\ \text{mlmin}^{-1}$ , um Sedimentation der Partikeln innerhalb

der Verbindungsschläuche auszuschließen. Es war zu erwarten, dass die zu detektierenden Quellungs Vorgänge, insbesondere zu Beginn der Quellung und bei hohen Temperaturen, sehr rasch ablaufen. Aus diesem Grund wurde 1 g der Stärke in 20 ml destilliertem und entgastem Wasser (20 °C) vorsuspensiert. Anschließend wurde von dieser Suspension eine repräsentative Probe von 0.2 ml zu dem bereits im Badthermostat auf die jeweilige Prozesstemperatur temperierten Wasser (500 ml) im Becherglas gegeben. Zur Temperierung des Vorlagewassers im Becherglas wurde dieses bereits deutlich vor Beginn des Experiments durch das gesamte System im Kreislauf gepumpt, um Luftblasen abzuschneiden und in allen Systemkomponenten konstante Temperaturbedingungen einzustellen. In Vorversuchen wurde ermittelt, dass die eingesetzten Volumina an Wasser und kalt suspendierter Stärke in der Messküvette eine optische Konzentration von ca. 10 % ergeben. Ein Konzentrationsintervall von 10 – 20 % sollte eingehalten werden, um reproduzierbare Messbedingungen zu erzielen.

Zeitgleich mit der Probenzugabe zu dem vortemperierten, destillierten und entgasten Wasser wurde die erste Messung gestartet. Im Folgenden wurden in definierten Zeitabständen weitere Messungen durchgeführt, bis keine Änderung der Partikelgrößenverteilung mehr auftrat. Um eine ausreichende Anzahl an zur Auswertung beitragenden Partikeln sicherzustellen, sollte das Messzeitintervall nicht kleiner 5 s gewählt werden. Das Partikelgrößenverteilungsergebnis während der Quellung stellt eine über das Messzeitintervall gemittelte Verteilung dar.

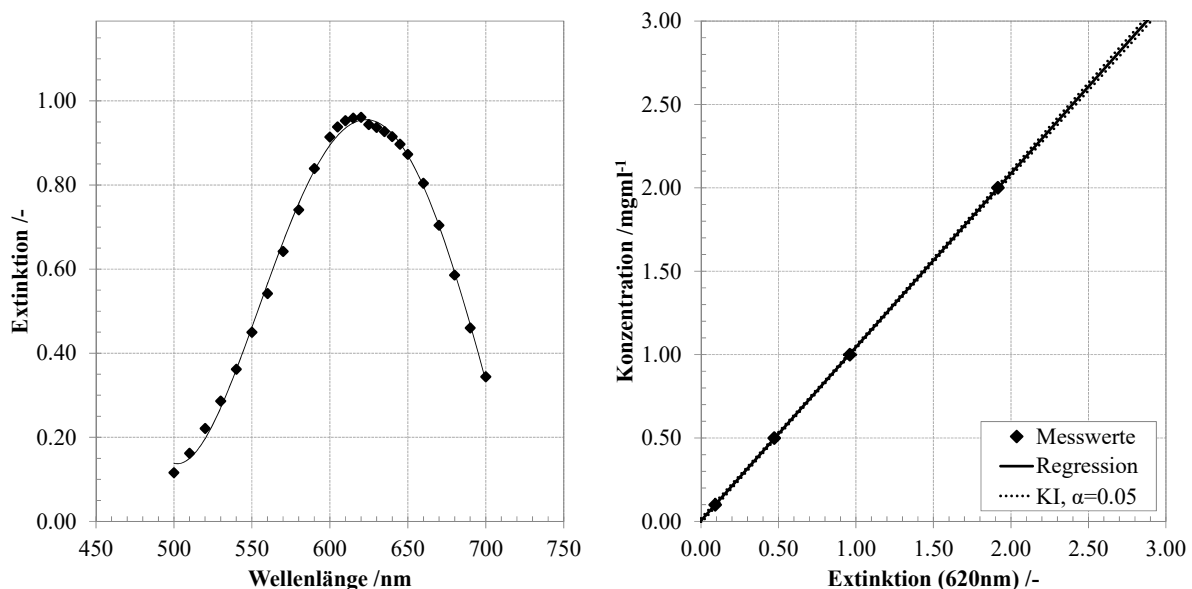
### 3.3.3 Wasseraufnahme von partikulärer Stärke

Eine übliche Methode zur Bestimmung der Wasseraufnahme von porösen Schüttgütern ist die Erstellung einer Massenbilanz. Nach definierter Inkubation der Probe in der feuchten Umgebung bzw. im Wasserüberschuss wird die Probe von Haftwasser befreit, getrocknet und anschließend eine Massenbilanz aufgestellt. Mit der Ausgangsmasse der Probe, deren Wassergehalt sowie den Massen nach der Inkubation und der Trocknung lässt sich die aufgenommene Wassermenge errechnen. Gut geeignet ist dieses Verfahren für grobdisperse Schüttgüter wie z.B. Kichererbsen oder Reis [16, 209], bei denen Haftwasser einfach entfernt werden kann. Für sehr feine Proben wie Stärke ist dies schwierig, da Kapillarwasser der Packung sowie Haftwasser an der Partikeloberfläche nicht vollständig entfernt werden kann. Dies führt zu falschen Schlüssen, was die tatsächlich in die Partikeln aufgenommene Wassermenge angeht.

Weitere Methoden wie beispielsweise Feldgradienten-NMR Messtechnik [185, 192, 193] sind zum einen kostenintensiv und präparativ anspruchsvoll und zum anderen schwer bis nicht durchführbar bei Proben, die im Wasserüberschuss unter Temperatureinfluss vermessen werden sollen. Rückschlüsse auf die diffusive Wasseraufnahme von pulvrigen Stoffen wurden oftmals über die Trocknungskinetik von feuchten Schüttgütern gezogen [70, 79, 103]. Umfangreiche Untersuchungen und ein Überblick über Messtechniken zur Bestimmung von Trocknungskinetiken sind bei RÄDERER [158] zu finden.



Für die Messung der Wasseraufnahme von Stärkeproben wurde eine modifizierte Methode vergleichbar zu [48, 60, 178, 188] verwendet, die auf der Verdünnung eines hochmolekularen Farbstoffs basiert. Bei dieser Methode wurde die zu untersuchende Stärke in einer wässrigen *Blue-Dextran*-Lösung suspendiert. *Blue Dextran* (Fa. Sigma-Aldrich, D5751) ist ein Glucosepolymer, an dessen Hydroxylgruppen ein blauer Farbstoff kovalent gebunden ist. Das Molekulargewicht von *Blue Dextran* ist mit  $2 \cdot 10^6 \text{ gmol}^{-1}$  sehr hoch. Aufgrund der kompakten Struktur der Partikeln kann Stärke lediglich Moleküle bis zu einer Größe von  $1000 \text{ gmol}^{-1}$  aufnehmen [32, 119]. Aus diesem Grund ist die Konzentrationsänderung der *Blue-Dextran*-Lösung, in der Stärkepartikeln suspendiert sind, proportional zur durch die Stärke aufgenommenen Wassermenge. In wässriger Lösung ergibt sich für *Blue Dextran* ein Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 3.9, links) mit einem Maximum von 620 nm. Die Absorption von *Blue-Dextran*-Lösungen steigt mit höheren Konzentrationen linear an (vgl. Abb. 3.9, rechts).



**Abb. 3.9** Absorptionsspektrum von wässriger *Blue-Dextran*-Lösung (links) und Kalibrierfunktion bei 620 nm (rechts)

Um die Wasseraufnahme der Stärke im zeitlichen Verlauf zu bestimmen, wurden 2.5 g Stärke (Fa. Altia) in 25 ml einer 0.1 %igen *Blue-Dextran*-Lösung suspendiert und unter definierten Rührbedingungen mittels Magnetprüher in einem Wärmebad bei konstanter Temperatur inkubiert. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf  $1300 \text{ min}^{-1}$  eingestellt, was eine homogene Durchmischung sicherstellte. Zum jeweiligen Probennahmezeitpunkt wurde die Suspension im Eiswasserbad zügig abgekühlt, um eine weitere Wasseraufnahme zu inhibieren. Mittels Zentrifugation bei  $2000 \text{ g}$  für 10 Minuten wurde eine Phasentrennung erreicht. Die fluide Phase wurde abgezogen und am Spektralphotometer bei 620 nm vermessen. Die von der Stärke aufgenommene Wassermenge ergibt sich nach Gl. (3.4) aus dem Quotienten der Extinktionen der *Blue Dextran* Lösungen vor ( $E_0$ ) und nach dem Experiment ( $E_I$ ) sowie der eingesetzten Masse an *Blue-Dextran*-Lösung  $m_{BD}$ . Das Ergebnis der Berechnung ist die auf-

genommene Wassermenge  $m_w$  bezogen auf die eingesetzte Stärke  $m_s$  unter Voraussetzung eines konstanten Anfangswassergehaltes.

$$m_w = \frac{m_{BD} \cdot \left(1 - \frac{E_0}{E_1}\right)}{m_s} \quad \text{Gl. (3.4)}$$

Eine erhebliche Fehlerquelle des Experiments stellt die Verdampfung von Wasser aus der Farbstofflösung dar, da sich die Verdampfung direkt auf die Farbstoffkonzentration auswirkt. Insbesondere Probenahmen sind somit kritisch. Aus diesem Grund wurden alle Experimente in verschraubbaren Zentrifugengläsern durchgeführt. Nach der Zugabe der Farbstofflösung zu der eingewogenen Stärkemenge in die Zentrifugengläser, mussten diese erst wieder geöffnet werden, wenn die Abkühlung und Zentrifugation abgeschlossen war. Für jeden Probenahmezeitpunkt erfordert dieses Vorgehen im Umkehrschluss einen eigenen Probenansatz.

### 3.3.4 Stärkepolymerfreisetzung aus partikulärer Stärke

Neben der Wasseraufnahme der Stärke und der dadurch induzierten Volumenvergrößerung ist die Freisetzung von Stärkepolymeren aus dem Stärkekorn ein weiterer zu berücksichtigender Mechanismus der Stärkeverkleisterung.

Zur Bestimmung der Freisetzung von Polymeren aus partikulärer Stärke im zeitlichen Verlauf wurde analog zu der experimentellen Vorgehensweise der Wasseraufnahme unter Kapitel 3.3.3 vorgegangen. Partikuläre Stärke wurde in einem Zentrifugenglas eingewogen und zügig mit destilliertem Wasser vermischt, das auf die jeweilige Prozesstemperatur temperiert war. Das Zentrifugenglas wurde mit einem Magnetrührer ausgestattet, verschraubt und im Wärmebad unter ständigem Rühren inkubiert. Um die Polymerfreisetzung im zeitlichen Verlauf zu bestimmen, wurden für jeden Probenahmezeitpunkt eigene Ansätze hergestellt, die zum jeweiligen Zeitpunkt dem Wärmebad entnommen wurden. Nach zügigem Abkühlen auf Eiswasser, um weitere Vorgänge zu inhibieren, wurden die Proben zentrifugiert (2000 g, 10 min) und der klare Überstand mittels der Methodik unter Kapitel 3.6 auf dessen Stärkegehalt hin untersucht.

### 3.3.5 Experimentelle Methoden zur Erfassung rheologischer Daten von Stärkesuspensionen

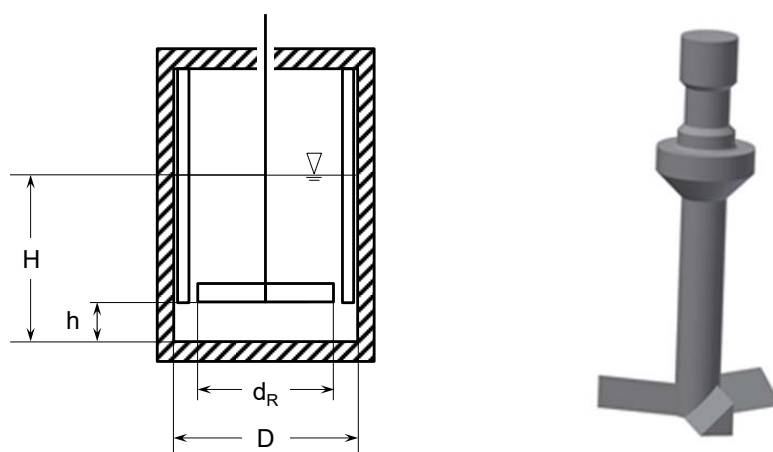
Die Mechanismen der Verkleisterung von Stärke haben maßgeblich Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von Stärkesuspensionen. Nachfolgend sind die in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben, um den Einfluss der untersuchten Verkleisterungsmechanismen auf die Suspensionsrheologie zu charakterisieren.

#### *Viskosität und Dichte der fluiden Phase*

Die Dichte der kontinuierlichen Phase wurde mittels des Handbiegeschwingers DMA 35N (Fa. Anton Paar, Graz) bestimmt. Die Viskosität der fluiden Phase wurde im konzentrischen Zylindersystem am Rheometer MCR 502 (Fa. Anton Paar, Graz) bestimmt.

#### *Bestimmung der Suspensionsviskosität*

Die Viskosität von Stärkesuspensionen und deren Änderung durch die Vorgänge bei der Verkleisterung konnten aufgrund der schnellen Sedimentation der Partikeln nicht mit einer Standardgeometrie wie dem konzentrischen Zylindersystem bestimmt werden. Höhere Scherraten am Zylindersystem verhindern zwar die Sedimentation, jedoch treten Taylorwirbel [138] auf, die die Messergebnisse unbrauchbar machen. Aus diesem Grund wurde ein Rührer konstruiert, passend zum mittels Peltierelement beheizten Becher des konzentrischen Zylindersystems des *Anton Paar MCR 502*. Der schematische Aufbau des Messsystems sowie eine 3D-Zeichnung des Rührelements sind Abb. 3.10 zu entnehmen.



**Abb. 3.10** Rheometer Rührsystem mit Strombrechern (links); eigens konstruiertes Suspendierührwerk (rechts)

Der Becher wurde mit 4 Strombrechern ausgestattet, um eine volle Bewehrung umzusetzen und die Bildung einer Trombe durch das schnell laufende Rührwerk zu vermeiden. Aufgrund der geringen Größe war es apparativ nicht möglich, einen Rührer analog zum Labormaßstab zu bauen. Aus diesem

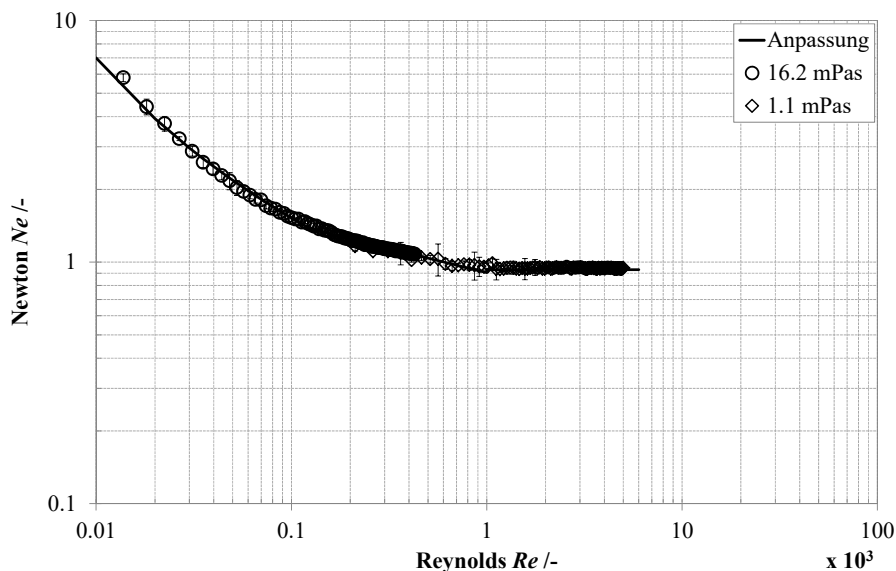
Grund wurde sich darauf beschränkt, die Rührflügel in einem Winkel anzustellen, der eine axiale Durchmischung der Suspension gewährleistet. Eine bemaßte Werkstattzeichnung des Rührers ist Abb. 7.3 im Anhang (S. 125) zu entnehmen.

Die geometrischen Verhältnisse des Rührsystems sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

**Tab. 3.2 Geometrische Verhältnisse des Rheometer Rührsystems**

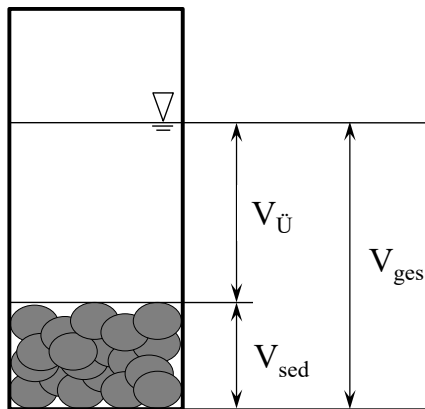
Abmessungen		Geometrische Verhältnisse	
/mm			
D	28.9	H/D	1
H	28.9	$d_R/D$	0.90
$d_R$	26.0	h/D	0.22

Zur Kalibrierung des Rührsystems wurden Saccharoselösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet. Die resultierende Leistungscharakteristik ist in Abb. 3.11 aufgetragen.



**Abb. 3.11 Leistungscharakteristik des konstruierten Rheometerrührwerks**

Die Viskosität von Stärkesuspensionen wurde während verschiedener Isothermen im zeitlichen Verlauf mittels des *Rieger-Novák*-Verfahrens (vgl. Kapitel 3.1) bestimmt. Alle Experimente wurden bei einer konstanten Drehzahl von  $100 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt.

**Bestimmung des Feststoffvolumengehaltes**

**Abb. 3.12 Schematische Darstellung zur Bestimmung des Feststoffvolumengehaltes von Stärkesuspensionen**

Zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften von Suspensionen ist es von Nöten, deren Feststoffvolumengehalte zu bestimmen. Der Feststoffvolumengehalt einer Suspension berechnet sich aus dem Feststoffvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen der Suspension nach Gl. (3.5)

$$c_V = \frac{V_S}{V_F + V_S} \quad \text{Gl. (3.5)}$$

Mit der Größenänderung von Stärkepartikeln bei der Verkleisterung geht eine Änderung des Feststoffvolumengehaltes in der Suspension einher, weswegen eine Bestimmung im zeitlichen Verlauf notwendig ist. Mittels einer Zentrifugemethode vergleichbar zu [22] lässt sich der Feststoffvolumengehalt bestimmen. In ein verschraubbares, gradiertes

Zentrifugenglas wurde die Stärkemenge eingewogen, mit vortemperiertem Wasser überschichtet und anschließend bei konstanter Prozesstemperatur unter ständigem Mischen am Magnetrührer im Wärmebad inkubiert. Nach definierter Zeit wurden die Proben zügig im Eiswasserbad abgekühlt, um weitere temperaturinduzierte Änderungen zu stoppen. Anschließend wurden die Proben bei 1200 g für 15 min zentrifugiert. Aus den abgelesenen Volumina lässt sich der Feststoffvolumengehalt berechnen. Das sedimentierte Feststoffvolumen  $V_{sed}$  abzüglich des Hohlraumvolumens  $V_{Hohl}$  in der Partikelschicht ergibt das wahre Feststoffvolumen  $V_S$ .

$$V_S = V_{sed} - V_{Hohl} \quad \text{Gl. (3.6)}$$

Das Hohlraumvolumen berechnet sich aus dem zu Beginn des Experiments eingesetzten Wasser  $V_F$ , abzüglich des klaren Überstandes nach der Zentrifugation  $V_{Ü}$  sowie der durch die Partikeln aufgenommenen Wassermenge  $V_{Partikeln}$ . Letzteres Volumen wurde wie unter Kapitel 3.3.3 beschrieben ermittelt.

$$V_{Hohl} = V_F - V_{Ü} - V_{Partikeln} \quad \text{Gl. (3.7)}$$

Das berechnete Feststoffvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen der Suspension ergibt den Feststoffvolumengehalt.

$$c_V = \frac{V_S}{V_{ges}} \quad \text{Gl. (3.8)}$$

### 3.4 Experimentelle Bestimmung molekularer Diffusionskoeffizienten von in Wasser gelösten Stärkepolymeren

Ein wichtiger Teilbereich der Stärkeverkleisterung ist die Freisetzung von Stärkepolymeren aus partikulärer Stärke. Für eine Beschreibung dieser Stoffübertragungsprozesse am Stärkekorn ist Kenntnis über die herrschenden Stofftransportfaktoren in den Phasen notwendig, die an der Übertragung beteiligt sind. Der Stofftransportfaktor  $\beta_f$  in der fluiden Phase ist von zahlreichen Einflussfaktoren (Strömungsgeschwindigkeit, Fluiddichte, Fluidviskosität, geometrische Größen etc.) abhängig, was zu einer Vielzahl an Experimenten führt, um die Abhängigkeitsbedingungen von den jeweiligen Einflussgrößen zu klären. Oftmals ist es zweckmäßiger den Diffusionskoeffizienten, der nur von der Temperatur (und unter Umständen von der Konzentration) abhängt, zu messen. Über bekannte dimensionslose Beziehungen gemäß Gl. (3.9) lassen sich für die jeweiligen stofflichen, geometrischen und kinematischen Systemeigenschaften unter Kenntnis des Diffusionskoeffizienten entsprechende Stofftransportfaktoren berechnen.

$$Sh = \frac{\beta_f \cdot d_p}{D_f} = f(Re, Sc) \quad \text{Gl. (3.9)}$$

Nachteilig daran ist, dass die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in den meisten Fällen sehr anspruchsvoll ist. Um vertrauenswürdige Ergebnisse zu erzielen, müssen die Experimente mit äußerster Sorgfalt durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden zur Messung von Diffusionskoeffizienten angewendet. Bei einem Verfahren handelt es sich um die etablierte Methode mittels Diaphragmazelle, bei dem anderen um ein optisches Verfahren, das die Änderung von Konzentrationsprofilen der diffundierenden Substanz in Abhängigkeit von Ort und Zeit erfasst. Die jeweiligen Versuchsaufbauten sowie die Durchführung der Experimente werden nachfolgend beschrieben.

#### 3.4.1 Diaphragmadiffusionszelle

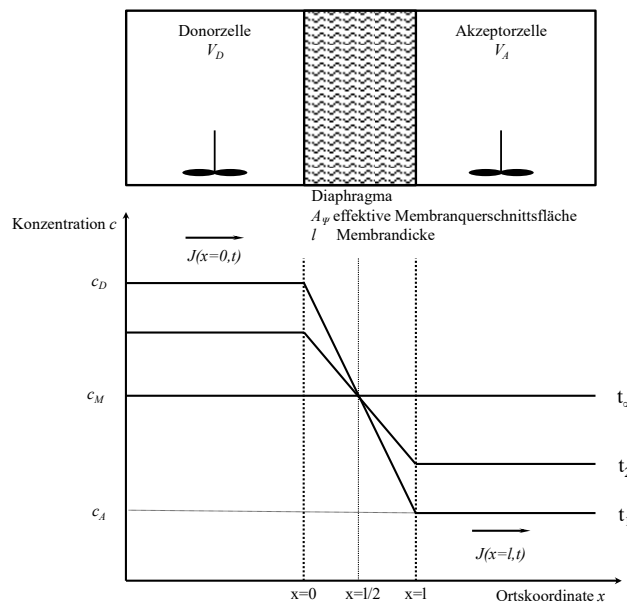
##### *Theorie der Diffusionszelle*

Die Grundlagen zur Auswertung der Konzentrationsmessungen im Experiment mit der Diaphragmazelle zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten, als auch unterschiedliche Bauformen wurden in der Literatur vielfach beschrieben. Sie können unter anderem bei BARNES [13], GORDON [74], STOKES [180, 181] sowie zahlreichen anderen Autoren nachvollzogen werden [2, 106, 118, 201].

In der Donorzelle der Diaphragmazelle mit dem Volumen  $V_D$  wird die zu untersuchende Lösung mit der Konzentration  $c_{D(t=0)}$  vorgelegt, während auf der Akzeptorseite der Zelle reines Lösungsmittel mit dem Volumen  $V_A$  und der Konzentration  $c_{A(t=0)}$  enthalten ist. Die Membran, die die Zellhälften voneinander trennt, habe die Dicke  $l$  sowie die effektive Querschnittsfläche  $A_\psi$  (ergibt sich gemäß der

Membranporosität). Abb. 3.13 gibt die Konzentrationsverhältnisse innerhalb der Zelle als auch in der Membran für drei verschiedene Zeiten schematisch wieder. Mit fortschreitender Versuchszeit findet über die Membran ein diffusiver Stofftransport zwischen den Zellen statt ( $t_1$  und  $t_2$ ). Für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich ein Konzentrationsausgleich zwischen den Zellhälften. Die Anordnung befindet sich im Gleichgewicht. Durch intensives Rühren der Zellhälften kann die Ausbildung von Konzentrationsgrenzschichten an den Membranaußenseiten vermieden werden. Die Betrachtung beschränkt sich so auf den diffusiven Transport innerhalb der Membran [180]. Die kritische Drehzahl, ab der diese Vereinfachung möglich ist, muss das Experiment mit dem zu untersuchenden Stoff zeigen. HOLMES ET. AL. [89] geben eine Korrekturmöglichkeit für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten an, die dem konvektiven Stoffübergang an den Membranaußenseiten Rechnung trägt. Zu diesem Zweck werden die nachfolgend beschriebenen Gleichungen um Stofftransportfaktoren erweitert, die aus dimensionslosen Beziehungen der Form der FRÖSSLING-Gleichung ( $Sh=f(Re,Sc)$ ) abgeleitet werden. Es konnte gezeigt werden, dass der gefundene Korrekturterm für Stoffsysteme mit hohen Viskositäten und langsamen Diffusionsgeschwindigkeiten gute Ergebnisse liefert. Nahe der kritischen Drehzahl ist der Korrekturterm jedoch nicht von Bedeutung.

Entsprechend Abb. 3.13 wird davon ausgegangen, dass der Konzentrationsgradient innerhalb der Membran linear und quasistationär ist.



**Abb. 3.13 Konzentrationsverlauf innerhalb der Diaphragmazelle**

Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Membran keine Speicherkapazität besitzt. Das bedeutet gemäß Gl. (3.10), dass die diffusive Massenstromdichte innerhalb der Membran mit der Dicke  $l$  konstant und damit ortsunabhängig ist.

$$\dot{J}(x,t)\Big|_{x=0} = \dot{J}(x,t)\Big|_{x=l} = \dot{J}(t) \tag{3.10}$$

Daraus ergibt sich für die Konzentration in der Donorzelle  $c_D(t)$  folgender zeitabhängiger Zusammenhang

$$\frac{dc_D}{dt} = -j(t) \cdot \frac{A_\psi}{V_D} \quad \text{Gl. (3.11)}$$

sowie analog für die Akzeptorzelle

$$\frac{dc_A}{dt} = j(t) \cdot \frac{A_\psi}{V_A} \quad \text{Gl. (3.12)}$$

Aus Gl. (3.11) und Gl. (3.12) ergibt sich durch Gleichsetzen

$$\frac{d\Delta c}{dt} = -j(t) \cdot A_\psi \cdot \left( \frac{1}{V_D} + \frac{1}{V_A} \right) \quad \text{mit } \Delta c = c_D - c_A \quad \text{Gl. (3.13)}$$

Die ständige Konzentrationsänderung innerhalb der beiden Zellhälften im zeitlichen Verlauf des Experiments bedingt die Betrachtung eines differentiellen Diffusionskoeffizienten  $D_f$ . Da bei der Messmethodik der Diaphragmazelle für gewöhnlich die Konzentrationen in den Zellhälften bis zum Ende des Experiments nicht zugänglich sind, wird ein integraler Diffusionskoeffizient über den Konzentrationsbereich eingeführt.

$$\bar{D}_f(t) \equiv \frac{1}{\Delta c} \cdot \int_{c_A}^{c_D} D_f \cdot dc \quad \text{Gl. (3.14)}$$

Unter Berücksichtigung des 1. *Fick'schen* Gesetzes ergibt sich mit Gl. (3.14)

$$\bar{D}_f(t) \equiv \frac{1}{\Delta c} \cdot \int_{c_A}^{c_D} D_f \cdot dc = -\frac{1}{\Delta c} \cdot \int_0^l \left( D_f \cdot \frac{dc}{dx} \right) \cdot dx = \frac{l \cdot j(t)}{\Delta c} \quad \text{Gl. (3.15)}$$

Auflösung von Gl. (3.15) nach der Stoffstromdichte  $j(t)$  und Einsetzen in Gl. (3.13) ergibt

$$\frac{d\Delta c}{dt} = \bar{D}_f(t) \cdot \Delta c \cdot \frac{A_\psi}{l} \cdot \left( \frac{1}{V_D} + \frac{1}{V_A} \right) \quad \text{Gl. (3.16)}$$

Trennung der Variablen und Integration führt zu

$$\int_{\Delta c(t=0)}^{\Delta c(t=\tau)} \frac{1}{\Delta c} d\Delta c = -\psi \cdot \int_{t=0}^{t=\tau} \bar{D}_f(t) dt \quad \text{Gl. (3.17)}$$

In Gl. (3.17) wurden die geometrischen Gegebenheiten der Zellhälften, als auch der Membran zusammengefasst und als Zellkonstante  $\psi$  eingeführt

$$\psi = \frac{A_\psi}{l} \cdot \left( \frac{1}{V_D} + \frac{1}{V_A} \right) \quad \text{Gl. (3.18)}$$

Da die Konzentrationen innerhalb der beiden Zellhälften während des Experiments bis zum Abbruch des Experiments ( $t=\tau$ ) nicht bekannt sind, diese sich jedoch laufend ändern, wird ein über die Diffusionszeit  $\tau$  gemittelter Diffusionskoeffizient eingeführt:



$$\bar{D}_f = \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} \bar{D}_f(t) \cdot dt \quad \text{Gl. (3.19)}$$

Durch Einsetzen dieser Vereinfachung in Gl. (3.17) und anschließender Integration lässt sich die allgemeine Gleichung zur Berechnung eines Diffusionskoeffizienten aus Konzentrationsmessungen in den beiden Zellhälften einer Diaphragmazelle zu Beginn und zum Ende des Experiments angeben.

$$\bar{D}_f = -\frac{1}{\psi \cdot \tau} \cdot \ln \frac{\Delta c_{t=\tau}}{\Delta c_{t=0}} = -\frac{1}{\psi \cdot \tau} \cdot \ln \frac{c_D(\tau) - c_A(\tau)}{c_D(0) - c_A(0)} \quad \text{Gl. (3.20)}$$

Da die in der Zellkonstante  $\psi$  enthaltene effektive Querschnittsfläche  $A_\psi$  messtechnisch nicht bzw. nur sehr schwer zugänglich ist, wird im Allgemeinen die Zellkonstante  $\psi$  durch Kalibrierexperimente ermittelt. Zu diesem Zweck wird die Diaphragmazelle mit Lösungen beschickt, deren Diffusionskoeffizienten bekannt sind und anhand Gl. (3.20) vice versa die Zellkonstante berechnet.

In der Durchführung der Experimente mit der Diffusionszelle müssen drei Fälle der Startbedingungen für das Experiment in Betracht gezogen werden [118, 141].

- a) *Gradientengefüllte Membran*
- b) *Lösungsgefüllte Membran*
- c) *Lösungsmittelgefüllte Membran*

Für Fall a) wird vor dem eigentlichen Diffusionsexperiment die Donorzelle mit Lösung und die Akzeptorzelle mit Lösungsmittel beschickt. Sobald sich ein stationärer Zustand einstellt (lineares Konzentrationsprofil innerhalb der Membran) wird die Akzeptorzelle vollständig entleert und mit frischem Lösungsmittel ( $c_A=0$ ) befüllt. Daraufhin startet das eigentliche Diffusionsexperiment. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten ist es notwendig, die Konzentration in der Donorzelle  $c_D$  zu diesem Zeitpunkt erneut zu bestimmen. Diese Herangehensweise ist durch den Flüssigkeitsaustausch und die zusätzliche Konzentrationsmessung mit hohem experimentellem Aufwand verbunden.

Um den Zustand der lösungsgefüllten Membran b) zu erreichen, werden die Zellhälften mit der zu untersuchenden Lösung beschickt. Wenn sichergestellt ist, dass die Membran vollständig von der Lösung durchzogen ist, wird die Akzeptorseite der Diffusionszelle vollständig entleert. Im Anschluss wird frisches Lösungsmittel hinzugegeben ( $c_A=0$ ) und das eigentliche Diffusionsexperiment gestartet. Auch in dieser Verfahrensvariante liegt die Herausforderung in der rückstandsfreien Entfernung der Lösung aus der Akzeptorzellhälfte, was durch Konzentrationsmessungen zu Beginn des eigentlichen Experiments geprüft werden sollte. BREER ET. AL. [26] setzten ein Verfahren um, bei dem die Zellhälften kontinuierlich von Lösung bzw. Lösungsmittel durchströmt werden. Durch eine kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit im Auslauf der Zellhälften kann der Zeitpunkt, ab dem stationäre Bedingungen vorliegen, ermittelt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Verfahrensweise ist, dass mit geringen Konzentrationsunterschieden zwischen den Zellhälften gearbeitet werden kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, direkt einen differentiellen Diffusionskoeffizienten zu messen. Apparativ ist diese Variante,

insbesondere vor dem Hintergrund einer konstanten Temperierung aller beteiligten Komponenten, jedoch als aufwändig einzustufen. Weiterhin ist die Konzentrationsmessung über die Leitfähigkeit der Lösungen, mit akzeptabler Genauigkeit, weitgehend auf Elektrolytlösungen beschränkt.

Variante *c)* erfordert im Gegensatz dazu geringen experimentellen Aufwand. In beiden Zellhälften wird Lösungsmittel vorgelegt. Nachdem die Membran vollständig mit dem Lösungsmittel durchspült ist, kann in der Donorzelle die zu untersuchende Lösung zu dem bereits enthaltenen Lösungsmittel dosiert werden. Die Startkonzentration auf der Donorseite ( $c_{D(t=0)}$ ) ergibt sich demnach aus der Konzentration der zugegebenen Lösung, unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das bereits enthaltene Lösungsmittel. Um die Bedingung gleicher Volumina in beiden Zellhälften zu erfüllen, muss in die Akzeptorhälfte ein dem Lösungsvolumen analoges Volumen an Lösungsmittel hinzugegeben werden.

Sowohl für den Fall *b)* als auch für Fall *c)* kann zu Beginn des Experiments nicht von einem linearen Konzentrationsgradienten ausgegangen werden. Um diesen Umstand in der Berechnung zu berücksichtigen, führen MILLS ET. AL. [141] ausgehend von den theoretischen Betrachtungen von BARNES [13] einen Korrekturterm ein.

### Versuchsaufbau

Zur Messung der Diffusionskoeffizienten kam die Diaphragmadiffusionszelle zum Einsatz. Die hier verwendete Bauart mit vertikal angeordneter Membran entspricht der von HOLMES ET. AL. [88] beschriebenen. Die verwendete Zelle der *Fa. PermeGear (Hellerton, PA USA)* vom Typ *Side-Bi-Side* besteht aus zwei Zellhälften, zwischen die eine Membran eingespannt werden kann. In jeder Zellhälfte

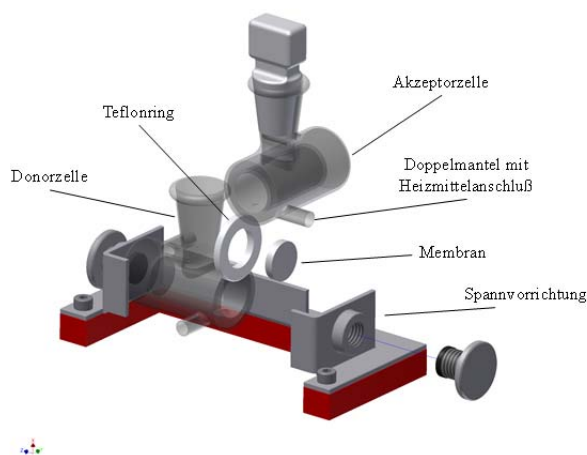


Abb. 3.14 Konstruktionsmodell *Side-bi-Side* Diffusionszelle

wird mittels zylindrischer Magnetrührstäbchen gerührt, die einen Durchmesser von 8 mm und eine Höhe von 7 mm aufweisen. Das Nettovolumen jeder Zellhälfte beträgt 9 ml. Die Zelle ist aus Glas gefertigt und wird über einen Doppelmantel mit einem externen Umwälzthermostat auf  $\pm 0.1$  °C temperiert. Jede Zellhälfte ist mit einem Normschliffanschluss versehen, welcher mit Teflonstopfen verschlossen wurde. Der Aufbau ist in Abb. 3.14 schematisch dargestellt. Die Zelle wird auf einem Magnetrührer positioniert, wodurch die Drehzahl der Rührstäbchen von 100 – 1100  $\text{min}^{-1}$  eingestellt werden kann. Die verwendeten plangeschliffenen Glassintermembran-

ranen der *Fa. Robu (Hattert)* mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 2.5 mm wurden in Ringscheiben aus Teflon eingefasst, um eine präzise Einspannung zwischen den Zellhälften zu ermöglichen sowie eine radiale Abdichtung zu gewährleisten. Zum Einsatz kamen Membranen mit Porosität *P5*, was einer Porenweite von 1.0 – 1.6  $\mu\text{m}$  entspricht. Membranen mit höheren Porositäten ergeben zwar kürzere Diffusionszeiten, jedoch sind diese nachteilig was die Reproduzierbarkeit der Experimente betrifft [106]. Weiterhin ist bei höheren Porositäten zu beachten, dass konvektive Austauschvorgänge axial durch die Membran auftreten können, womit das Messprinzip der Diaphragmazelle nicht mehr greift. Der Übergang von der Glaszelle zum Teflonring sowie zu den Teflonstopfen wurde mit Silikonfett versiegelt, um Dichtigkeit des Systems auch über lange Versuchszeiten zu gewährleisten. Das Silikonfett musste vor jeder Messung vollständig entfernt werden, um sicherzustellen, dass es nicht in die Zelle verschleppt wird und die Membran verlegt.

### **Kalibrierung**

Die Kalibrierung der Diffusionszelle wurde mit wässrigen KCl-Lösungen bekannter Konzentrationen als auch Glucoselösungen durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient für KCl in Wasser ist in der Literatur vielfach beschrieben und liegt für eine Temperatur von 25 °C bei  $1.85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [40, 106, 118, 180]. Wie bereits angeführt gibt es verschiedene Möglichkeiten, einen Konzentrationsverlauf in der Membran zu Beginn des Versuchs einzustellen. Für die hier verwendete Zelle wurde eine Vordiffusion mit destilliertem Wasser durchgeführt. Es wurden jeweils 7 ml Wasser in jede Zellhälfte pipettiert und unter Rühren eine Stunde bei 25.0 °C vordiffundiert. Das destillierte Wasser wurde vor der Verwendung durch 30-minütiges Kochen entgast. Anschließend wurden in Zellhälfte A 2 ml 1.125 M KCl-Lösung und in Zellhälfte B 2 ml Wasser pipettiert, um das Volumen in beiden Zellhälften auszugleichen. Die Temperatur wurde während des Versuchs auf  $25.0 \text{ °C} \pm 0.1 \text{ °C}$  konstant gehalten. Dadurch ergibt sich in Zellhälfte A eine Anfangskonzentration von 0.25 M KCl. Diese Konzentration wurde gewählt, da der Diffusionskoeffizient von KCl in Wasser im Bereich von 0.15 M bis 0.25 M annähernd konzentrationsunabhängig ist [180]. Es ergibt sich für  $t=0$  ein maximaler Konzentrationsgradient an der Membranaußenseite von Zellhälfte A. Nach einer Diffusionszeit von 16 Stunden wurde der Versuch beendet. Die Zellinhalte wurden 1:20 verdünnt und über Leitfähigkeitsmessungen anhand einer mittels KCl-Verdünnungsreihe erstellten Kalibrierfunktion die Konzentrationen errechnet. Zur Messung der Leitfähigkeit wurde das *Labor-Konduktometer 703* der *Fa. Knick (Berlin)* verwendet. Je nach benötigtem Messbereich standen zwei Leitfähigkeitssensoren zur Verfügung. Für Messungen im Bereich von  $1 \mu\text{Scm}^{-1}$  bis  $500 \text{ mScm}^{-1}$  wurde die Leitfähigkeitsmesszelle *SE 204* der *Fa. Knick (Berlin)* verwendet. Für Messungen im Bereich von  $1 \text{ nScm}^{-1}$  bis  $1 \text{ mScm}^{-1}$  kam der Leitfähigkeitssensor *SE 604* zum Einsatz. Alle Messungen wurden bei  $25.0 \text{ °C} \pm 0.1 \text{ °C}$  am Magnetrührer durchgeführt. Aus den Konzentrationsdaten und dem Literaturwert für den Diffusionskoeffizient von KCl bei der gewählten Temperatur konnte die Zellkonstante nach Gl. (3.20) berechnet werden. Die Zellkonstante wurde für unterschiedliche

Strömungsbedingungen innerhalb der Zellhälften bestimmt, um den Einfluss konvektiver Transportwiderstände auf den Membranaußenseiten zu untersuchen. Aus Tab. 3.3 gehen die ermittelten Zellkonstanten hervor. Im Bereich der untersuchten Werte ist bereits ab einer Rührerdrehzahl von  $100 \text{ min}^{-1}$  keine signifikante Änderung der Zellkonstante mehr festzustellen. Entsprechend der Forderung, dass konvektive Transporteinflüsse zu unterbinden sind, wurde die Drehzahl für alle weiteren Untersuchungen auf  $1100 \text{ min}^{-1}$  festgelegt.

**Tab. 3.3** Abhängigkeit der Zellkonstante von den Strömungsbedingungen auf den Membranaußenseiten

Rührerdrehzahl /min <sup>-1</sup>	Rührerreynoldszahl $Re_R$ /-	Zellkonstante für $D_{KCl} = 1.85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ /cm <sup>-2</sup>
0	0	$0.375 \pm 0.002$
100	120	$0.392 \pm 0.001$
550	657	$0.390 \pm 0.004$
1100	1313	$0.386 \pm 0.004$

Um die Kalibrierung der Zelle zu überprüfen, wurden Diffusionsexperimente mit Glucoselösungen durchgeführt. Es musste sichergestellt werden, dass die mit KCl ermittelte Zellkonstante auch für größere Moleküle gültig ist. Hierzu wurde die Ausgangskonzentration an Glucose in Zellhälfte A zu  $1.8 \text{ g l}^{-1}$  gewählt. Das Vorgehen zur Vordiffusion war analog zur Kalibrierung mit KCl-Lösungen. Die Rührerdrehzahl betrug  $1100 \text{ min}^{-1}$ , die Temperatur wurde auf  $25 \text{ °C}$  eingestellt. Die Diffusionsdauer betrug 72 Stunden. Die Konzentrationen in den Zellhälften wurden enzymatisch gemäß Kapitel 3.6.1 ermittelt. Die aus den Konzentrationsdaten in den beiden Zellhälften vor und nach dem Experiment errechneten Diffusionskoeffizienten wurden zur Überprüfung der Zellkonstante mit Literaturwerten verglichen. Aus Tab. 3.4 wird deutlich, dass die ermittelten Diffusionskonstanten in guter Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur sind, die zusätzlich mit anderen Messprinzipien ermittelt wurden. Die Eignung des Messprinzips und die Genauigkeit wurden damit als erfüllt bzw. ausreichend angesehen.

**Tab. 3.4** Diffusionskoeffizient von Glucose im Vergleich mit Literaturwerten

Autor	Konzentration /10 <sup>-3</sup> M	Diffusionskoeffizient bei 25 °C /10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Methode
DANAEE et al. [45]	7	8.0	Elektrokatalytische Oxidation
CASTALDI et. al. [37]	25	6.6	Interferometer
GLADDEN et. al. [72]	0.76	5.8	Interferometer
diese Arbeit	10	$6.63 \pm 0.82$	Diaphragmazelle

### **Bestimmung von Diffusionskoeffizienten für Stärkefreisetzungserzeugnisse**

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Stärkefreisetzungserzeugnisse wurde mit der gleichen Methodik wie zur Kalibrierung verfahren. Anstatt KCl- oder Glucoselösungen wurden 2 ml einer Lö-

sung mit Freisetzungserzeugnissen aus partikulärer Stärke in Zelloberhälfte A verwendet. Die Lösungen mit Stärkefreisetzungserzeugnissen wurden, wie unter Kapitel 3.3.4 beschrieben, bei einer Versuchstemperatur von 60 °C und einer Extraktionszeit von 60 min erhalten. Die Anfangskonzentration der Lösung aus Stärkefreisetzungserzeugnissen wurde gemäß Kapitel 3.6.2 bestimmt.

Die Diffusionsexperimente wurden bei 24 °C und 60 °C durchgeführt, die Versuchsdauer betrug 96 h bei 24 °C bzw. 54 h bei 60 °C. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die Konzentrationen wie unter Kapitel 3.6.2 beschrieben photometrisch bestimmt. Da der Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration der Freisetzungserzeugnisse linear ist, konnte zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Gl. (3.20) direkt mit den Differenzen der Extinktionen gearbeitet werden. Um nach den Versuchen den Konzentrationsgradienten innerhalb der Membran auf den Ausgangszustand zurückzuführen, wurden beide Zelloberhälften mehrmals mit destilliertem Wasser gespült, befüllt und für mindestens 24 h bei 1100 min<sup>-1</sup> gerührt. Währenddessen wurde mehrmals das Wasser gewechselt. Die Konzentration des Spülwassers wurde gemessen, um sicherzustellen, dass sich die Membran für den nächsten Versuch wieder im Ausgangszustand befindet.

### 3.4.2 Optische Methode *Turbiscan*<sup>TM</sup>

#### *Versuchsaufbau*

Zur Überprüfung der mittels Diaphragmazelle gemessenen Diffusionskoeffizienten von Stärkepolymeren in wässriger Lösung wurde ein weiteres Verfahren verwendet. Bei der eingesetzten Messtechnik handelt es sich um das Trübungsmessgerät *Turbiscan*<sup>TM</sup> MA 2000 der Fa. Formulacion (L'Union, Frankreich). Mit dem *Turbiscan*<sup>TM</sup> lassen sich flüssige Dispersionen charakterisieren, indem die Transmission der Dispersion ortsaufgelöst gemessen wird. Zu diesem Zweck wird die Probe in ein spezielles Reagenzglas gefüllt und dieses in die entsprechende Halterung im Gerät verbaut. Ein hufeisenförmiger Sensorkopf fährt die Probe von unten nach oben ab und misst die Transmission einer NIR-Lichtquelle durch die Probe. Das örtliche Messintervall beträgt 40 µm. Zeitliche Änderungen der Proben können durch beliebig viele Messungen nacheinander erfasst werden.

Um dieses Prinzip zur Messung von Diffusionskoeffizienten von gelösten Stoffen zu nutzen, ist es notwendig, dass die zu untersuchenden Proben bei der Arbeitswellenlänge des Geräts von 850 nm absorbieren. Dazu wurden Lösungen aus den Freisetzungserzeugnissen analog zu denen im Experiment mit der Diaphragmazelle hergestellt (vgl. Kapitel 3.3.4) und mit *Lugol'scher* Lösung angefärbt. Es wurden jeweils 5 ml dieser Lösungen in die Reagenzgläser pipettiert und mit Wasser überschichtet. Für reproduzierbare Messungen des tatsächlichen Diffusionskoeffizienten ist es notwendig, alle Einflüsse durch Konvektionsvorgänge auszuschließen. Dazu wurden alle Lösungen und Apparaturen auf konstante Umgebungsbedingungen temperiert. Die Hauptaufgabe des Experiments ist es, eine durchmischungsfreie Überschichtung der Lösung mit Wasser zu realisieren, die eine scharfe Phasengrenze

zwischen Lösung und Wasser ergibt. Zu diesem Zweck wurde eigens eine Apparatur entwickelt. Diese besteht aus einer Pasteurpipette durch deren Spitze ein Nylonfaden gezogen wird. Der Faden ragt aus der Pipettenspitze etwa 4 mm heraus und ist am Ende ähnlich einem Pinsel aufgefächert. Die Pipette ist an einem Stativ fest eingespannt. Über eine Dosierpumpe wurde destilliertes Wasser in die Pipette gepumpt, welches in den Kapillaren des Fadens kontinuierlich nach unten zur Spitze lief. Der Volumenstrom der Pumpe konnte zwischen  $0.12 \text{ mlmin}^{-1}$  und  $25 \text{ mlmin}^{-1}$  eingestellt werden. Das Röhrchen mit der vorgelegten, angefärbten Lösung der Freisetzungserzeugnisse wurde auf einer feingängigen Hebebühne soweit angehoben, bis die Enden des aufgefächerten Fadens gerade einen Meniskus mit der Lösung ausbilden. Die Dosierpumpe wurde zu Beginn auf  $0.12 \text{ mlmin}^{-1}$  eingestellt. Während der Überschichtung wurde das Röhrchen kontinuierlich abgesenkt, sodass die Enden des Fadens gerade einen Meniskus mit der Flüssigkeitsoberfläche ausbilden. Sobald die Wasserschicht über der angefärbten Lösung ca. 2 cm betrug, wurde der Volumenstrom auf  $0.83 \text{ mlmin}^{-1}$  erhöht und das Röhrchen bis zu einer Höhe von 9 cm mit Wasser überschichtet. Das Röhrchen wurde verschlossen und der zeitliche Konzentrationsverlauf über die Höhe im *Turbiscan*<sup>TM</sup> gemessen. Die Röhrchen wurden während der Diffusionsdauer in einer gut isolierten Styroporbox aufbewahrt, in der über einen Temperaturlogger alle 5 min die Temperatur aufgezeichnet wurde. Versuche zur aktiven Temperierung führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen, da sofort Vermischungen durch Thermokonvektion auftraten. Zusätzlich dazu ist zu beachten, dass die Einlagerung von Jod in Stärkepolymere ein reversibler Prozess ist. Die Färbung verschwindet bei höheren Temperaturen, weswegen mit dieser Anordnung lediglich bei  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  gemessen wurde. In regelmäßigen Abständen wurde der Konzentrationsverlauf über die Höhe im *Turbiscan*<sup>TM</sup> gemessen. Abb. 3.15 zeigt schematisch das Vorgehen, um Konzentrationsprofile der Stärkepolymerlösungen im zeitlichen Verlauf zu erhalten.

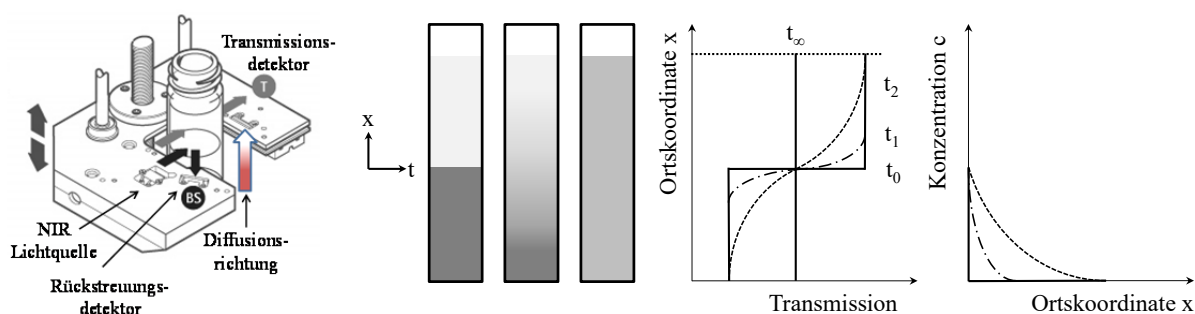


Abb. 3.15 Prinzip zur Messung von örtlichen Konzentrationsverläufen in Abhängigkeit der Zeit

### Kalibrierung

Das Ergebnis der *Turbiscan*<sup>TM</sup>-Messungen sind Transmissionsprofile in Abhängigkeit der Position im Reagenzglas und die Änderung der Profile mit der Zeit (vgl. Abb. 3.15). Um den Transmissionssignalen eine tatsächliche Konzentration zuzuordnen, wurde eine Kalibrierung mit Stärkepolymerlösungen bekannter Konzentration durchgeführt. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe

der im Experiment eingesetzten, mit *Lugol'scher* Lösung angefärbten Stärkepolymerlösungen im *Turbiscan*<sup>TM</sup> vermessen. Zusätzlich dazu wurde die Transmission durch reines Wasser unter Zugabe der gleichen Menge an *Lugol'scher* Lösung vermessen. *Lugol'sche* Lösung absorbiert bei 850 nm nicht, weswegen die gemessene Transmission der von Wasser von 94 % entspricht. Von den eingesetzten Stärkepolymerlösungen wurde der Stärkegehalt enzymatisch gemäß Kapitel 3.6.1 bestimmt. Abb. 3.16 zeigt den ermittelten Zusammenhang zwischen Transmission und Stärkepolymerkonzentration, der zur Umrechnung der im Diffusionsexperiment erhaltenen Transmissionsprofile in Konzentrationsprofile verwendet wurde. Die Anpassung an die experimentellen Daten wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

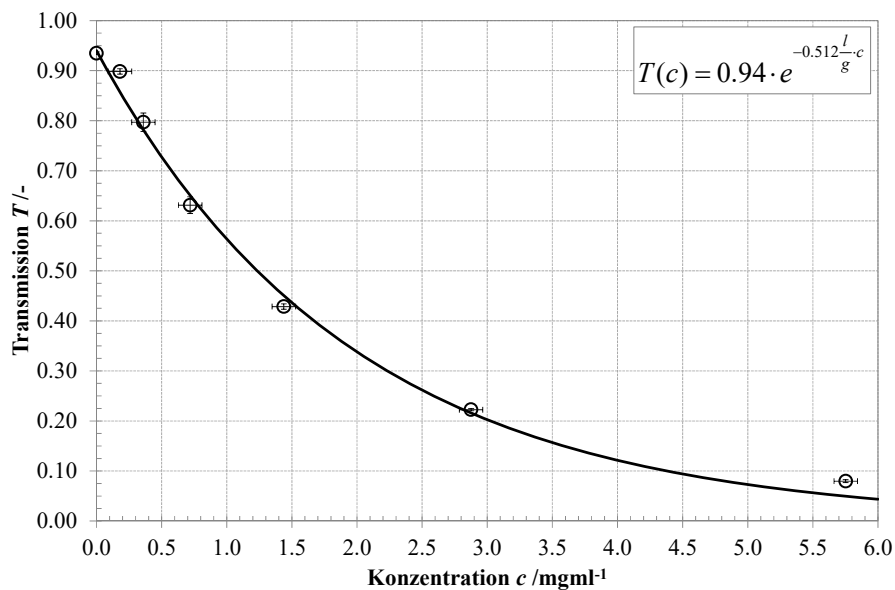


Abb. 3.16 Kalibrierung des Transmissionswerts mit der enzymatisch bestimmten Polymerkonzentration

### Berechnung von Diffusionskoeffizienten anhand experimentell ermittelter Konzentrationsprofile

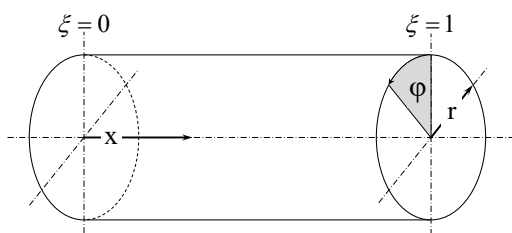


Abb. 3.17 Zylinderkoordinaten

Um aus den experimentellen Daten Diffusionskoeffizienten zu errechnen, ist eine mathematische Beschreibung des vorliegenden Diffusionsproblems notwendig. Bei dem vorliegenden Experiment handelt es sich um einen instationären Diffusionsvorgang aus einer ebenen Schicht, sofern man davon ausgeht, dass es sich lediglich um einen eindimensionalen Stofftransportvorgang handelt. Das ist der Fall, wenn keine Konzentrationsgradienten in Richtung der Koordinaten  $r$  und  $\varphi$  auftreten bzw. diese vernachlässigbar klein im Vergleich zum Gradienten in Richtung der  $x$ -Koordinate sind. Vor dem Hintergrund, dass die axiale Ausdehnung des Bilanzraums um ein Vielfaches größer ist als die radiale, ist diese Annahme gerechtfertigt. Die

Um aus den experimentellen Daten Diffusionskoeffizienten zu errechnen, ist eine mathematische Beschreibung des vorliegenden Diffusionsproblems notwendig. Bei dem vorliegenden Experiment handelt es sich um einen instationären Diffusionsvorgang aus einer ebenen Schicht, sofern man davon ausgeht, dass es sich lediglich um einen

nachfolgende *Fick'sche* Gleichung der instationären Diffusion beschreibt das Konzentrationsfeld bei der Diffusion aus einer ebenen Schicht in Abhängigkeit der Koordinate in  $x$ -Richtung und der Zeit  $t$ .

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_f \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Gl. (3.21)}$$

Zur Lösung der Gleichung ist es zweckmäßig diese dimensionslos in Form von Gl. (3.22) darzustellen.

$$\frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi^2} \quad \text{für } 0 < \xi < 1$$

$$\text{mit } \xi = \frac{x}{L}; \quad Fo = \frac{D_f \cdot t}{L^2}$$

Gl. (3.22)

Über die Systemgrenze am rechten Rand ( $\xi = 1$ , vgl. Abb. 3.17) findet kein Massentransport statt. Dies entspricht einer *Neumann'schen* Randbedingung und ergibt sich zu Gl. (3.23)

$$\left. \frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0 \quad \text{Gl. (3.23)}$$

Die experimentell ermittelten Konzentrationsprofile haben im zeitlichen Verlauf einen gemeinsamen Schnittpunkt (vgl. Abb. 3.15), der der Gleichgewichtskonzentration des Systems für  $t \rightarrow \infty$  entspricht. Die Ortskoordinate dieser konstanten Gleichgewichtskonzentration wurde als Systemgrenze am linken Rand gewählt. Damit ergibt sich eine *Dirichlet*-Randbedingung gemäß Gl. (3.24).

$$\chi(\xi, Fo) \Big|_{\xi=0} = 1 \quad \text{Gl. (3.24)}$$

Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung ist neben den Randbedingungen eine Anfangsbedingung notwendig. Im idealen Fall ergibt sich bei der experimentellen Probenvorbereitung durch die Überschichtung der Proben mit Wasser ein *Dirac*-Stoß für  $t = 0$ . Das ist praktisch jedoch nicht umsetzbar. Aus diesem Grund wurde das experimentell ermittelte Konzentrationsprofil an der Phasengrenze zum Zeitpunkt  $t = 0$  für jede Probe mittels einer logistischen Funktion  $f(\xi)$  angepasst und diese als Anfangsbedingung gemäß Gl. (3.25) definiert.

$$\chi(\xi, Fo) \Big|_{Fo=0} = f(\xi) \quad \text{Gl. (3.25)}$$

Für das vorliegende Problem lässt sich numerisch eine Lösung annähern oder aber eine analytische Lösung verwenden. Letztere ist unter anderem von CARSLAW & JAEGER bzw. CRANK [36, 42] gegeben. Um aus den experimentell ermittelten Daten einen Diffusionskoeffizienten zu berechnen, wurde die Lösung von Gl. (3.22) für die gegebenen Anfangs- und Randbedingungen als Anpassungsfunktion verwendet. Der für die Anpassung an die gemessenen Konzentrationsverläufe zur Verfügung stehende Regressionsparameter ist in dimensionsloser Darstellung der Gleichung die *Fourier-Zahl*  $Fo$ . Die in der *Fourier-Zahl* enthaltene Zeit  $t$  und die charakteristische Diffusionsstrecke  $L$  sind Konstanten. Damit lässt sich der Diffusionskoeffizient nach Gl. (3.26) berechnen.

$$D_f = \frac{Fo \cdot L^2}{t} \quad \text{Gl. (3.26)}$$



### 3.5 Enzymatischer Abbau partikulärer Stärke

Im Zusammenhang dieser Arbeit wurden verschiedene Experimente den enzymatischen Stärkeabbau betreffend durchgeführt. Das Ziel der Untersuchungen zur enzymatischen Hydrolyse war es, die komplexe Prozesskaskade aus Stoffübertragung und Enzymkinetik auf ihre Einzelprozesse hin zu untersuchen. Diese Vorgehensweise verspricht ein näheres Verständnis für die Zusammenhänge des enzymatischen Stärkeabbaus, da Einflussgrößen gezielt herausgearbeitet werden können, ohne durch andere Effekte überlagert zu werden. Vor diesem Hintergrund wurde als Substrat ausschließlich unvermälzte Gerste bzw. enzymfreie Gerstenstärke unter Zugabe von technischem Enzym ( $\alpha$ -Amylase aus *Bac. licheniformis*, CAS 9000-85-5, A4862 SIGMA, Fa. Sigma-Aldrich, St. Louis) verwendet. Dieses Vorgehen ermöglichte die Einstellung einer definierten und variablen Enzymkonzentration. Es wurde bewusst ein thermostabiles Enzym [46] verwendet, da im Vordergrund der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Stärke und deren chemisch-physikalischer Zustand steht. Der Einfluss auf die Hydrolyse durch eine temperaturabhängige Enzymaktivität konnte so im untersuchten Temperaturbereich weitestgehend ausgeschlossen werden. Es ergaben sich die nachfolgenden Experimente bzw. Versuchsreihen.

#### *Amylolyse von Stärkepolymeren in Lösung*

Neben der enzymatischen Hydrolyse an der Stärkepartikel findet ein Abbau von gelösten Stärkepolymeren in der fluiden Phase statt. Um diesen Abbauschritt zu quantifizieren, wurde wie folgt vorgegangen. Entsprechend der Methodik unter Kapitel 3.3.4 wurden 1.75 g Stärke in 25 ml bei konstanter Temperatur von 60 °C für 30 min suspendiert. Im Anschluss wurden die Proben im Eiswasser abgekühlt und zentrifugiert. Der Überstand mit gelösten Stärkepolymeren wurde als Wertprodukt gewonnen. Zur anschließenden Hydrolyse wurden 600  $\mu$ l der Stärkepolymerlösung mit Natriumacetatpuffer (0.1 M) auf pH 6 eingestellt. Die Proben wurden auf konstante Hydrolysetemperaturen erwärmt und mit einer Enzymkonzentration von 40  $\text{Ug}^{-1}$  versetzt, bezogen auf die ermittelte Stärkemasse in der Probe. Der Stärkegehalt der Polymerlösungen wurde mittels der Jodstärkereaktion (vgl. Kapitel 3.6.2) ermittelt. Um die Hydrolyse im zeitlichen Verlauf zu bestimmen, wurden für jeden Zeitpunkt separate Reaktionsgefäße angesetzt und in einem Wärmebad für die jeweilige Hydrolysezeit inkubiert. Zum jeweiligen Probennahmezeitpunkt wurden die Proben dem Wärmebad entnommen und weitere Hydrolysereaktionen durch Zugabe von 0.1 M Salzsäure inhibiert. Der Stärkeabbau wurde über die Abnahme des Blauwerts der Jodstärkereaktion, als auch über die Zunahme der reduzierenden Zucker (vgl. Kapitel 3.6.4) bestimmt. Einzelne Proben wurden auf ihre Molekülkettenlängenverteilung hin mittels dynamischer asymmetrischer Feldflussfraktionierung\* [210] untersucht.

\* Die Messungen zur Molekülkettenlängenverteilung wurden freundlicherweise von Dipl.-Ing. G. Krebs (*Lehrstuhl für Brau- und Getränke-technologie, TU München, Freising*) durchgeführt.

### *Amyolyse von Stärkeprimärpartikeln unter Variation des Verkleisterungsfortschritts*

Die enzymatische Hydrolyse der Stärke wird maßgeblich durch den Zustand der Stärke und den Fortschritt der Stärkeverkleisterungsmechanismen beeinflusst. Die Zielsetzung der Untersuchung war dementsprechend die Abhängigkeit der enzymatischen Hydrolyse vom Zustand der Stärke zu bestimmen. Stärke musste zu diesem Zweck in einen definierten Verkleisterungszustand versetzt werden und die enzymatische Hydrolyse im Folgenden so gestaltet werden, dass die Verkleisterung nicht oder nur sehr langsam weiter voranschreitet. Als Verkleisterungsmerkmal wurde der Verlust der Doppelbrechungseigenschaften der Stärke verwendet (vgl. Kapitel 3.3.1). 1.75 g Stärke wurde in entsprechend der Prozesstemperatur temperiertem, destilliertem Wasser (25 ml) suspendiert und im Wärmebad unter magnetischem Rühren inkubiert. Entsprechend der ermittelten Kinetik des Doppelbrechungsverlustes, wurde die Verkleisterung zum gewünschten Zeitpunkt mittels Inhibierung im Eiswasser gestoppt. Die Proben wurden zentrifugiert (2000 g, 10 min) und der Überstand verworfen. Um lösliche Bestandteile aus der Feststoffpackung zu entfernen, die das Hydrolyseergebnis verfälschen würden, wurde der Feststoff in Eiswasser resuspendiert und nach erneuter Zentrifugation der Überstand verworfen. Diese Vorgehensweise wurde zweifach wiederholt. Die so gewonnenen, partiell verkleisterten Stärkepartikeln wurden in 25 ml Natriumacetatpuffer (0.1 M, pH 6) suspendiert und unter Zugabe von  $20 \text{ U g}^{-1}$  (bezogen auf die Stärkemasse) bei  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  im Wärmebad inkubiert. Die Hydrolysetemperatur von  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde entsprechend der Prämisse gewählt, dass bei dieser Temperatur die Verkleisterungsmechanismen nicht, bzw. nur sehr langsam weiter voranschreiten. Das ermöglicht eine Betrachtung der enzymatischen Hydrolyse, losgelöst von der Überlagerung durch die Verkleisterung. Nach 20 h wurde die Hydrolyse durch Zugabe von 0.2 M Salzsäure gestoppt. Nach Neutralisierung mit 0.2 M Natronlauge wurden die Proben zentrifugiert (2000 g, 10 min) und die gebildete Zuckermenge im Überstand mit der Phenolschwefelsäuremethode nach DUBOIS [53] (vgl. Kapitel 3.6.3) bestimmt. Der Zentrifugenrückstand wurde mikroskopisch analysiert.

## 3.6 Analytische Methoden

### 3.6.1 Enzymatischer Stärkenachweis

Zur Bestimmung der Konzentrationen der Stärkefreisetzungsprodukte kam das *Total Starch Assay Kit* der *Fa. Megazyme (Irland)* zum Einsatz. Diese Methode wurde von der *American Association of Cereal Chemists* übernommen [1]. Die in der Probe enthaltene Stärke wird mittels thermostabiler  $\alpha$ -Amylase bei 100°C hydrolysiert und anschließend mittels Amyloglucosidase quantitativ zu D-Glucose gespalten. Im nächsten Schritt wird die gebildete D-Glucose mittels Glucose-Oxidase zu D-Gluconat und Wasserstoffperoxid oxidiert. Eine Farbreaktion setzt das entstandene Wasserstoffperoxid um. Die Probe wird bei 510 nm gegen einen Blindwert spektralphotometrisch vermessen.

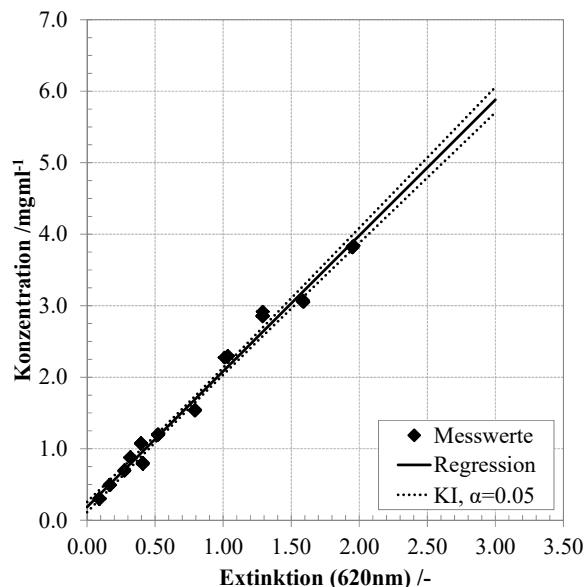
Die enzymatische Bestimmung des Amylose/Amylopektinverhältnisses ist eine modifizierte Variante der Methode nach YUN & MATHESON [211]. Unter definierten Milieubedingungen bildet das in der Stärkeprobe enthaltene Amylopektin mit dem Lektin *Concanavalin A* (Con A) Komplexe aus, die im Verlauf der Analyse als Fällungsrückstand abgeschieden werden können. Da die Komplexbildung spezifisch ist, ist die in der Probe enthaltene Amylose davon nicht betroffen. Die verbleibende Amylose kann mittels der prinzipiellen Vorgehensweise des *Total Starch Assays* quantifiziert werden. Bezogen auf den Gesamtstärkegehalt der Probe ergibt sich das Verhältnis aus Amylose zu Amylopektin in der Probe. Wenngleich das Verhältnis aus Amylose zu Amylopektin auch über die Absorptionseigenschaften der Polymere mittels kolorimetrischer Methoden möglich ist [144], ist die vorliegende Methode aufgrund ihrer Genauigkeit vorzuziehen. Da auch der Amylopektinjodkomplex im gleichen Wellenlängenbereich wie Amylose absorbieren kann, sind bei kolorimetrischen Nachweisen die Amylosegehalte oftmals zu hoch [71].

### 3.6.2 Stärkenachweis mit der Jodstärke-Reaktion

Die Stärkepolymere Amylose und Amylopektin reagieren mit Jodidionen unter Ausbildung einer Verbindung, die spezifische Absorptionseigenschaften aufweist. Jodidionen werden in den Hohlraum der helikalen Polymerstruktur eingelagert, weswegen die Intensität der Absorption von der Kettenlänge des Polymers abhängig ist. Die Affinität der Jodstärkereaktion ist für Amylosepolymere deutlich stärker ausgeprägt als für Amylopektin, da Amylose vornehmlich in linearen Ketten vorliegt und im Gegensatz zu Amylopektin kaum Verzweigungen aufweist. Die hohe Sensitivität der Reaktion erlaubt es selbst niedrigste Stärkegehalte zu detektieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Jodstärkereaktion vornehmlich genutzt, um Stärkepolymere in Lösung nachzuweisen und zu quantifizieren. Zu diesem Zweck wurde 1 ml der zu untersuchenden Proben mit 18 ml Wasser verdünnt und mit 1 ml *Lugol'scher* Lösung (Jod-Kaliumjodidlösung) versetzt. Dies stellte sicher, dass auch für ansteigende Stärkegehalte im zeitlichen Verlauf die Jodmenge deutlich im Überschuss vorlag. Nach definierter Inkubationszeit von 20 min bei

Raumtemperatur wurde das Absorptionsspektrum in einem Bereich von 400 – 900 nm im Spektralphotometer (*Spectronic 1200, Fa. Milton Roy*) vermessen. Von einer Verdünnungsreihe wurden sowohl die Extinktionen bestimmt, als auch der Stärkegehalt enzymatisch ermittelt. Anhand der daraus resultierenden Kalibrierfunktion war es möglich die Werte des, im Vergleich zur enzymatischen Bestimmung deutlich weniger aufwändigen, Jodstärkenachweises in Absolutwerten darzustellen. In Abb. 3.18 sind die Werte der enzymatisch ermittelten Stärkekonzentration der Verdünnungsreihe über die Extinktionen der Jodstärkekomplexe aufgetragen. Die Extinktionsmessung wurde bei einer Wellenlänge von 620 nm durchgeführt.



**Abb. 3.18** Kalibrierfunktion für den Zusammenhang zwischen Stärkenachweis mittels Jodreaktion und enzymatischem Stärkenachweis

Neben der linearen Regressionsfunktion, die mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wurde, ist das Konfidenzintervall der Anpassung für eine Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95 % nach [116] angegeben.

### 3.6.3 Gesamtzuckerbestimmung nach DUBOIS

Die Gesamtzuckerbestimmung von verschiedenen Proben wurde mit der Phenolschwefelsäuremethode nach DUBOIS [53] durchgeführt. In der Probe enthaltene Kohlenhydrate werden in kochender konzentrierter Schwefelsäure quantitativ zu Glucose hydrolysiert. Durch den Zusatz von wässriger Phenollösung ergibt sich in Abhängigkeit der gebildeten Zuckerkonzentration eine gelb-orange Färbung, die bei 490 nm photometrisch quantifiziert werden kann. Zur Erstellung einer Kalibrierfunktion wurden Glucoselösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet.

### 3.6.4 Bestimmung reduzierender Zucker

Die Bestimmung gelöster reduzierender Zucker erfolgte mittels des photometrischen Nachweises mit der phenolischen Säure 3,5-Dinitrosalicylsäure [27, 140]. In Anwesenheit von Zuckern mit einer freien Aldehydgruppe wird 3,5-Dinitrosalicylsäure zu 3-Amino-5-Nitrosalicylsäure reduziert. Diese Reaktion geht mit einem Farbumschlag von orangegelb nach rot einher, der spektralphotometrisch bei 575 nm detektiert werden kann.

200  $\mu\text{l}$  der zu untersuchenden Probe wurden mit 300  $\mu\text{l}$  3,5-Dinitrosalicylsäure versetzt und für 5 min im kochenden Wasserbad inkubiert. Nach Abkühlung in Eiswasser und anschließender Verdünnung mit 1.5 ml destilliertem Wasser wurde die Absorption bei 575 nm gegen einen Blindwert ermittelt. Die Berechnung der Menge an reduzierenden Zuckern erfolgte anhand der für Maltose bestimmten Kalibrierfunktion in Abb. 3.19.

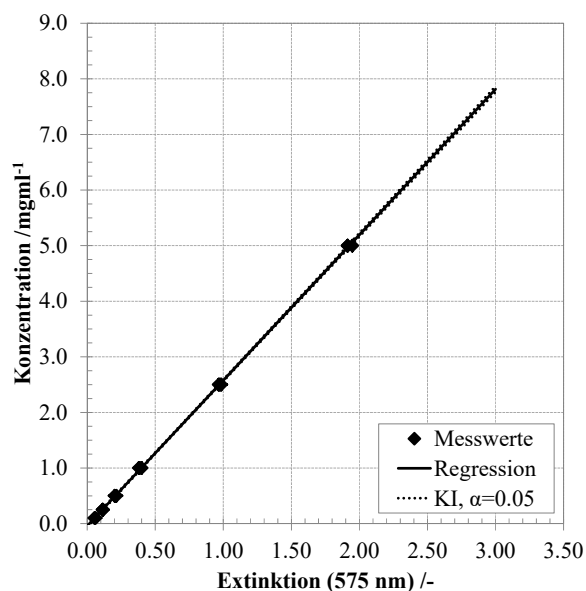


Abb. 3.19 Kalibrierfunktion zur Bestimmung reduzierender Zucker ermittelt für Maltose



## 4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

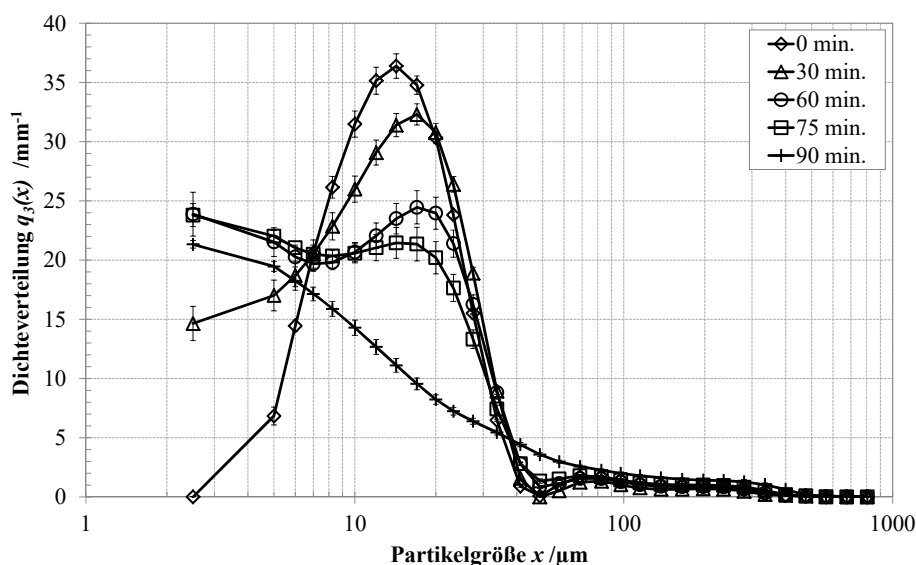
Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Mechanismen der Verkleisterung und die daran beteiligten Stofftransportvorgänge experimentell zu erfassen. Weiterhin sollen die Auswirkungen der Verkleisterungsmechanismen auf den enzymatischen Abbau aufgezeigt werden. Im nachfolgenden Kapitel sind die experimentellen Ergebnisse aufgeführt. Ausgehend von Untersuchungen an realen, praxisnahen Maischexperimenten werden entsprechende Vereinfachungen getroffen, um die Aussagekraft durch den Einsatz von Modellsystemen zu erhöhen.

### 4.1 Charakterisierung realer Maische

Maische stellt ein disperses System dar. Die fluide Phase ist zu Beginn Wasser und wird im Prozessverlauf Würze genannt, um der Veränderung durch gelöste Substanzen Rechnung zu tragen. Das zerkleinerte Braugetreide stellt die disperse Phase dar. Wenngleich der Hauptanteil der dispersen Phase die Stärke ist, die eine enge Korngrößenverteilung hat, verursachen weitere Bestandteile wie Spelzen eine breite Partikelgrößenverteilung (vgl. Abb. 3.1). Um den Fortschritt des Stärkeabbaus beim Maischen zu charakterisieren, ist eine analytische Betrachtung der beiden Phasen im Prozessverlauf von großem Interesse. Im Folgenden werden dahingehend Ergebnisse für beide Phasen vorgestellt.

Anhand der von TIPPMANN [191] beschriebenen Methode zur Partikelgrößenanalyse wurde die Entwicklung der Partikelgröße der Stärkefraktion in Maische im zeitlichen Verlauf bestimmt. Die Häufigkeitsdichteverteilungen in Abhängigkeit der Zeit während eines typischen Infusionsmaischverfahrens gehen aus Abb. 4.1 hervor. Das entsprechende Temperaturprofil ist in Abb. 4.2 aufgezeichnet. Die Volumendichteverteilung der Stärkefraktion der Maische zeigt direkt nach dem Einmaischen bei 0 min den charakteristischen Maximalwert von ca. 18  $\mu\text{m}$ , der gerade der Stärkekorngroße entspricht. Unterschiede in der Schrotartikelgröße durch variierende Zerkleinerungsintensitäten kommen hier nicht zum Tragen, da durch einen Siebschnitt nur die enthaltene Stärkefraktion zur Analyse gelangt. Zum nächsten Messzeitpunkt, kurz nach Erreichen der ersten Rast bei 62 °C, ist das Maximum der Verteilung zum einen in einen größeren Bereich verschoben, zum anderen ist dessen Häufigkeitsdichte deutlich niedriger. Während im weiteren Verlauf die Lage des Maximums konstant bleibt, nimmt dessen Häufigkeitsdichte weiter ab, bis gegen Ende des Prozesses die Stärkepartikelfraktion weitgehend verschwunden ist. Aus der Messreihe lässt sich ableiten, dass die Stärkepartikelfraktion durch enzymatischen Abbau aufgelöst wird. Weiterhin wäre es naheliegend, dass die Verschiebung des Maximums zu Beginn auf die Quellung der Stärkepartikeln zurückzuführen ist. Problematisch an der Interpretation der Ergebnisse ist jedoch, dass die Überlagerung der unterschiedlichen Mechanismen, in diesem Fall Wasseraufnahme und enzymatische Reaktion, eine eindeutige Zuordnung der Effekte nicht ermöglicht. Mit der Auflösung der Stärkepartikeln und der Lösung von Stärkebestandteilen wird die

Gewichtung des Gesamtkollektivs in Richtung größerer unlöslicher Bestandteile verändert. Damit verschiebt sich die Gesamtverteilung im zeitlichen Verlauf in einen größeren Bereich. Ob die Veränderungen der Stärkekornfraktion nun von physikalischen Änderungen herrühren oder an der Änderung der Zusammensetzung des Partikelkollektivs durch enzymatischen Abbau liegen, lässt sich anhand der Partikelgrößenanalyse nicht zweifelsfrei entscheiden. Bemerkenswert ist, dass obwohl die Prozesstemperatur für alle aufgezeigten Messzeitpunkte oberhalb der Verkleisterungstemperatur des Malzes ist, die Stärke über einen weiten Bereich des Maischprozesses in partikulärer Form vorliegt. Anhand mikroskopischer Aufnahmen wurde dies bestätigt [86, 191]. Das bedeutet, dass die Verkleisterung der Stärke beim Maischen erst gegen Ende des Prozesses und durch die Einwirkung von Enzymen eine vollständige Desintegration der Kornstruktur herbeiführt. Damit ist neben der Verkleisterungstemperatur der Stärke auch die Zeit von Bedeutung, die zur Verkleisterung zur Verfügung steht.

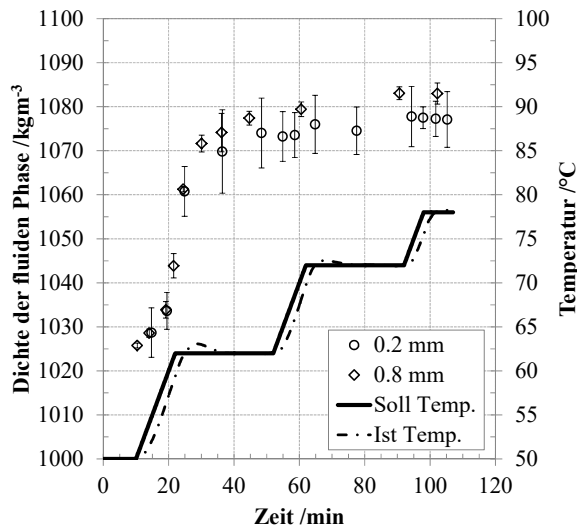


**Abb. 4.1** Entwicklung der Partikelgröße der Stärkefraktion während des Maischens

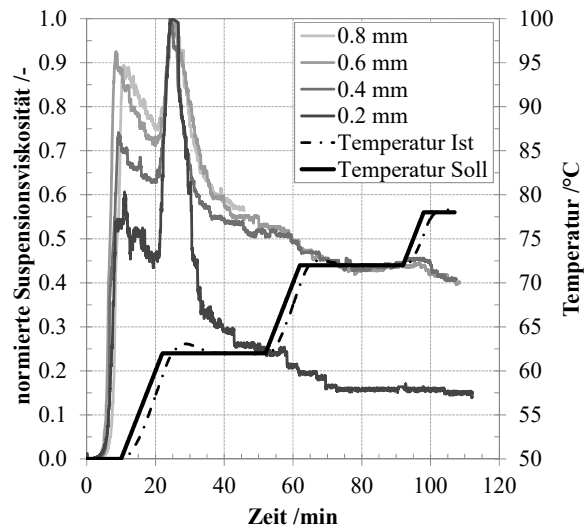
Aus der Analyse der dispersen Phase lassen sich nur eingeschränkt die Entwicklungen beim Maischprozess ableiten. Um Lösungsprozesse zu veranschaulichen, ist es naheliegend die Konzentrationsentwicklung der kontinuierlichen Phase der Maische zu ermitteln (*Würzeextrakt*). In Abb. 4.2 ist die Dichte der fluiden Phase der Maische im zeitlichen Verlauf dargestellt, wobei als Variationsparameter der Mahlpalt der Zerkleinerung gewählt wurde. Zum Ende des Einmaischens ist die Dichte der fluiden Phase bereits deutlich oberhalb der des Einmaischwassers. Dies legt nahe, dass insbesondere Produkte des proteolytischen und cytolytischen Abbaus während des Einmaischens in Lösung gehen, da die daran beteiligten Enzyme ein im Vergleich zu den amylolytischen Enzymen deutlich niedrigeres Temperaturoptimum aufweisen [7]. Während des Aufheizens auf die erste Rast steigt die Dichte zunächst langsam an. Im Bereich der ersten Rasttemperatur nimmt die Dichte der fluiden Phase innerhalb kurzer Zeit bis auf das Maximum zu. Im weiteren Verlauf des Prozesses ändert sich die Dichte nicht mehr. Ein enzymatischer Abbau von gelösten Dextrinen zu kurzkettigen Zuckern findet weiter-



hin statt, wenngleich dies aus der Messung nicht hervorgeht. Die zeitliche Entwicklung der Dichte ist von der Intensität der Zerkleinerung des Rohstoffs gänzlich unabhängig. Der oftmals angeführte beschleunigende Effekt einer spezifischen Oberflächenvergrößerung [137] hat in dem hier untersuchten Bereich der Schrotpartikelgröße keinen Einfluss auf die Lösungsvorgänge.



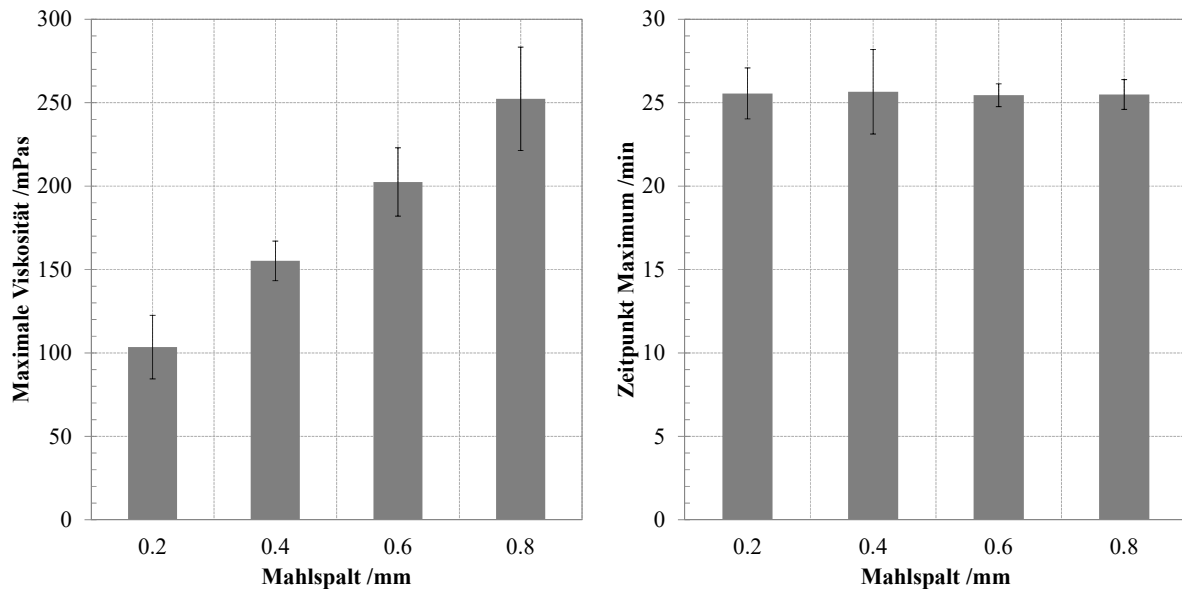
**Abb. 4.2** Entwicklung der Fluiddichte während eines typischen Maischprogramms in Abhängigkeit der Schrotpartikelgröße



**Abb. 4.3** Entwicklung der normierten Maischeviskosität in Abhängigkeit der Schrotpartikelgröße

Anhand der Untersuchung wird deutlich, dass die Vorgänge während der Verkleisterung einen erheblichen Einfluss auf die Entwicklung der Extraktkonzentration während des Maischens haben. Dies geht auch aus der Auftragung der Suspensionsviskosität der Maische während des Prozesses hervor. In Abb. 4.3 ist die mittels *Rieger-Novák*-Verfahren aus der Leistungscharakteristik berechnete Suspensionsviskosität aufgetragen, bezogen auf die jeweilige maximale Viskosität. Die Suspensionsviskosität stellt ein Maß dar, welches sowohl die Änderungen der fluiden, als auch die strukturellen Veränderungen der dispersen Phase erfasst. Die Verläufe entsprechen den von anderen Autoren [73, 86] berichteten. Vielfach wurde beschrieben, dass mit Erreichen des Viskositätsmaximums amylytische Enzyme vermehrt abbaubares Substrat zur Verfügung haben, weswegen die Viskosität im Prozessverlauf abnimmt. Das Viskositätsminimum ergibt sich entsprechend des Volumenanteils an unlöslichen Substanzen. Die eingesetzte Rohstoffmasse wurde in den durchgeführten Experimenten konstant gehalten. Mit Erhöhung der Zerkleinerungsintensität ergibt sich somit ein geringeres Feststoffvolumen der Maische, weswegen für kleine Mahlpaltweiten das Viskositätsminimum deutlich niedriger ist als für größere. Aus der normierten Auftragung wird deutlich, dass der Viskositätsanstieg im Bereich der Verkleisterungstemperatur unabhängig von der gewählten Zerkleinerungsintensität ist, die hier als Mahlpaltweite aufgeführt ist. Sowohl der Beginn des Viskositätsanstieges, als auch das Maximum der Verkleisterung gestalten sich für die unterschiedlichen Parameter analog. Aus den Auftragungen in Abb. 4.4 geht neben der maximalen

Suspensionsviskosität auch der Zeitpunkt hervor, bei dem diese Viskosität erreicht wird. Mit steigender Mahlpaltweite nimmt die Viskosität zu, was auf die Partikelgröße und die damit einhergehende Erhöhung des Feststoffvolumens zurückzuführen ist. Der Zeitpunkt zu dem die maximale Viskosität erreicht wird, ist hingegen von der Wahl der Zerkleinerungsintensität unabhängig.



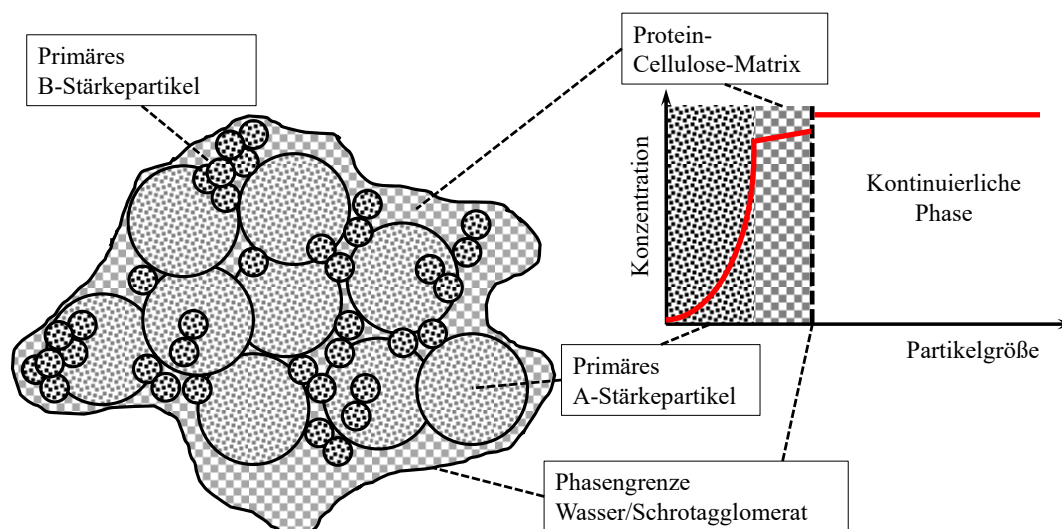
**Abb. 4.4** Maximale Suspensionsviskosität (links) und Zeit bis zum Erreichen des Viskositätsmaximums (rechts) in Abhängigkeit der Schrotzerkleinerungsintensität

Eine Differenzierung zwischen dem viskositätserhöhenden Beitrag von disperser und fluiden Phase ist anhand der gewählten Analyse nicht möglich. Inwieweit lösliche Verbindungen der Stärke bzw. andere lösliche Inhaltsstoffe des Malzes zum Viskositätsanstieg beitragen, kann ebenfalls nicht ausgesagt werden. Die Praktikabilität als Prozessmessgröße zur Steuerung ist nur bedingt gegeben, da nur makroskopische Effekte beurteilt werden, wichtige Detailinformationen jedoch ausbleiben. Die Umsetzung im großtechnischen Maßstab scheiterte bislang an der Genauigkeit der zu ermittelnden dissipierten Rührleistung.

## 4.2 Schlussfolgerungen aus der Maischecharakterisierung

Der Stärkeabbau während des Maischprozesses stellt ein komplexes Zusammenspiel aus den strukturellen Änderungen sowie den Eigenschaftsänderungen der Stärke und der Wirkung der amylytischen Enzyme dar. Eine Betrachtung der stattfindenden Mechanismen, mit der Zielsetzung eine durch experimentelle Daten abgesicherte, physikalische Beschreibung der Teilprozesse zu liefern, erscheint im Originalsystem nur schwer möglich. Interaktionen und die Überlagerung der Einzelprozesse lassen dies nicht oder nur teilweise zu. Aus diesem Grund ist es plausibel, die Mechanismen an Einzelprozessen zu untersuchen, um ein tieferes Verständnis zu generieren. Die Experimente an realen Maischen haben aufgezeigt, dass einige zunächst naheliegende Einflussfaktoren nicht von Bedeutung sind. Die Zerkleinerung des Braugetreides hat in den hier untersuchten Feinheitsgraden keinen Einfluss auf die

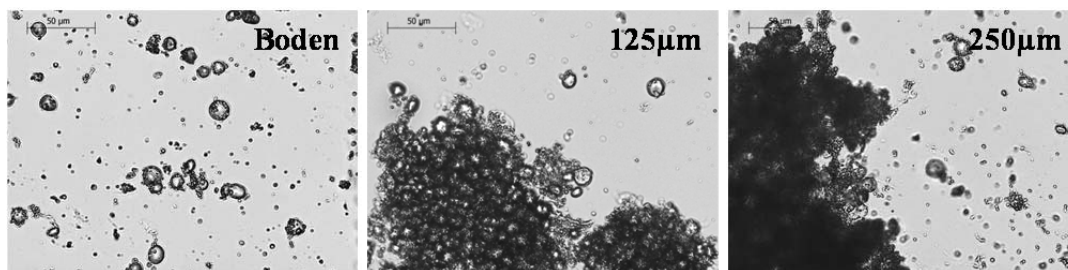
amylolytische Lösungsgeschwindigkeit beim Maischen. SCHUR [175] und andere [56, 161] kommen im Gegensatz zu MEDDINGS [137] anhand experimenteller Ergebnisse zu dem gleichen Schluss. Auch die Prozesse, die den Viskositätsanstieg während der Stärkeverkleisterung hervorrufen, sind von der Agglomeratfeinheit unbeeinträchtigt. Eine Differenzierung des viskositätserhöhenden Einflusses von flüchtiger und disperger Phase ist anhand der gewählten Analyse nicht möglich. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Verkleisterung einen entscheidenden Faktor für den enzymatischen Abbau darstellt. Da die Verkleisterung vornehmlich durch die Wasseraufnahme in die Stärkepartikeln induziert wird, ist eine nähere Betrachtung der Stoffübertragung von Wasser in die Partikeln angebracht. Sind die Partikeln zu Beginn frei von Wasser und werden in Wasser dispergiert, stellt sich ein maximaler Konzentrationsgradient ein, der durch Stoffübertragung mit der Zeit ausgeglichen wird. Abb. 4.5 zeigt schematisch ein Schrottagglomerat, in dessen Protein-Cellulose-Matrix Stärkeprimärpartikeln eingebunden sind. Entsprechend dieser Modellvorstellung setzt sich der dem Stoffübergang des Wassers entgegen gesetzte Widerstand aus mehreren Teilwiderständen zusammen. Dies sind zum einen der Widerstand innerhalb der Protein-Cellulose-Matrix und zum anderen der Widerstand innerhalb der primären Stärkepartikel.



**Abb. 4.5** Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse an einem Stärkeagglomerat

An der Phasengrenze zwischen fluider Phase und Schrottagglomerat liegt die maximale Wasserkonzentration entsprechend der Gleichgewichtsbedingung vor. Im Inneren des Schrottagglomerats muss das Wasser zunächst durch die poröse Protein-Cellulose-Matrix diffundieren, um im Anschluss ins Stärkekorn aufgenommen zu werden. Mikroskopische Aufnahmen von Stärkeagglomeraten (vgl. Abb. 4.6) zeigen, dass es sich bei Schrottagglomeraten um sehr lose gepackte Gebilde handelt. Insbesondere im Vergleich zu Stärkeprimärpartikeln, die eine vergleichsweise hohe Dichte von  $1.55 \text{ g cm}^{-3}$  aufweisen, ist dies offensichtlich. Vor diesem Hintergrund ist es naheliegend, dass die Protein-Cellulose-Struktur der Wasseraufnahme in keinem Fall einen Widerstand entgegen setzen kann, der zu einer zeitlichen Verzögerung der Verkleisterungsmechanismen in Abhängigkeit der

Schrotagglomeratgröße führt (vgl. Abb. 4.3). Zusätzlich dazu werden Schrotagglomerate unter anderem durch Proteinstrukturen zusammengehalten, die durch proteolytische Enzyme abgebaut bzw. temperaturinduziert denaturiert werden. Dies begünstigt ein Zerfallen der Agglomerate [191], wie es auch aus Abb. 4.6 hervorgeht.



**Abb. 4.6 Lichtmikroskopische Aufnahmen von gesiebten Gerstenstärkekonglomeraten (Größenbalken 50 µm)**

Durch die Agglomeratauflösung wird die Wegstrecke durch die Protein-Cellulose-Matrix bis zum Stärkeprimärpartikel, die diffusiv zurückgelegt werden muss, zusätzlich verkürzt. Dementsprechend muss der Hauptwiderstand gegen die Stoffübertragung im Inneren der Stärkeprimärpartikeln liegen. Stärkeprimärpartikeln sind von der Zerkleinerung des Getreiderohstoffs, durch die in der Brauerei üblichen Zerkleinerungsmaschinen, gänzlich unbeeinflusst. Selbst durch die Verarbeitung in Prallmühlen mit sehr hohen Beanspruchungsintensitäten gehen native Stärkepartikeln weitgehend ohne Beschädigungen hervor [152].

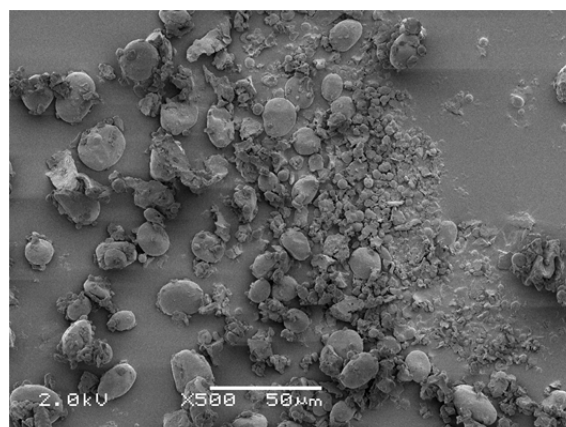
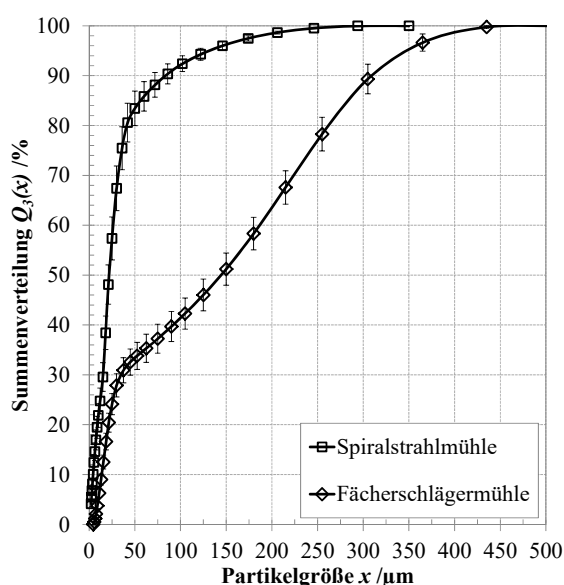
Unter der zwar vereinfachenden, jedoch anhand der Ergebnisse gerechtfertigten Annahme, dass lediglich die Mechanismen am primären Stärkepartikel von entscheidender Relevanz für die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses sind, leiten sich für die vorliegende Arbeit folgende weiterführende Fragestellungen ab:

- (1) Lassen sich die Prozesse, die an der Verkleisterung von Stärkeprimärpartikeln beteiligt sind, isoliert erfassen?
- (2) Lassen sich diese Prozesse auf physikalische Zusammenhänge zurückführen und mit den Gesetzmäßigkeiten der Stoffübertragung beschreiben?
- (3) Wie wird der enzymatische Abbau von den Verkleisterungsmechanismen beeinflusst?

Anhand von Modellstärkesuspensionen, die eine Reduktion der Komplexität der Maischezusammensetzung ergeben, wird diesen Fragestellungen im Folgenden nachgegangen.

### 4.3 Isolierung und Klassierung von Stärkepartikeln aus Gerste

Um Aussagen über die Verkleisterungsmechanismen in Abhängigkeit der Stärkeprimärpartikelgröße zu treffen, war es nötig, die Stärkekornfraktionen aus Gerste zu isolieren. Die zur Verfügung stehende industriell gereinigte Gerstenstärke der *Fa. Altia (Helsinki, FN)* (vgl. Kapitel 3.2) war dazu nicht geeignet, da während deren industriellem Verarbeitungsprozess die B-Stärkekornfraktion nahezu vollständig abgeschieden wird. Zur Isolierung wurde ein mechanisches Zerkleinerungsverfahren mit anschließender Klassierkaskade im Abweiseradwindsichter verwendet. Die Hauptaufgabe der Zerkleinerung war es, das Produkt weitgehend auszumahlen, so dass Stärkepartikeln als Einzelkorn vorliegen und Agglomeratstrukturen nahezu vollständig zerstört wurden. Abb. 4.7 (links) zeigt die Partikelgrößenverteilungen der beiden Zerkleinerungsschritte der Gerste, zunächst in einer Fächerschlägermühle und im Anschluss in einer Spiralstrahlmühle. Mit dem Prozessschritt in der Fächerschlägermühle konnte bereits eine Zerkleinerung von 50 % der Partikeln auf unter  $x_{50,3} = 150 \mu\text{m}$  erreicht werden, jedoch war erst mit der Prallstrahlmühle ein  $x_{90,3} = 70 \mu\text{m}$  möglich.

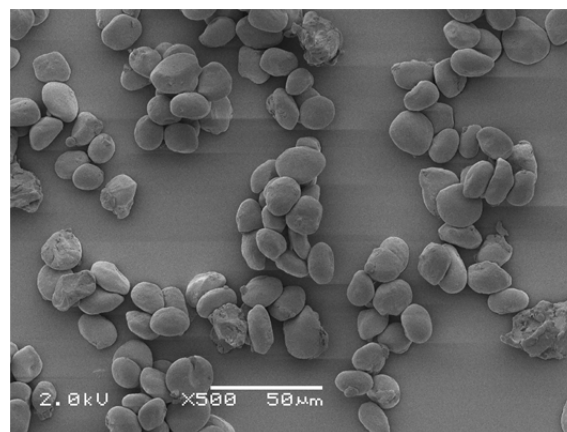
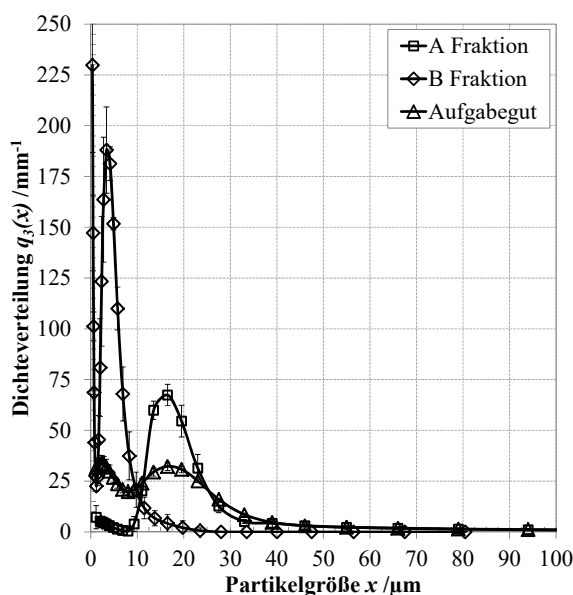


**Abb. 4.7** Gerstenvorzerkleinerung zur Klassierung von A- und B Körnern (links); REM-Aufnahme der an der Strahlmühle zerkleinerten Gerste (rechts)

Der Mahldruck für die Zerkleinerung betrug 5 bar. Obwohl höhere Drücke möglich gewesen wären, wurde darauf verzichtet, um eine Zerkleinerung bzw. eine Oberflächenmodifikation der Stärkepartikeln zu vermeiden. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme\* in Abb. 4.7 (rechts) zeigt zum einen, dass die Stärkepartikeln deutlich vereinzelt vorliegen und Agglomeratstrukturen weitgehend zerstört wurden. Zum anderen geht aus der Aufnahme hervor, dass trotz der hohen Beanspruchungsintensitäten in der Strahlmühle, die Stärkepartikeln nicht zerkleinert oder beschädigt wurden.

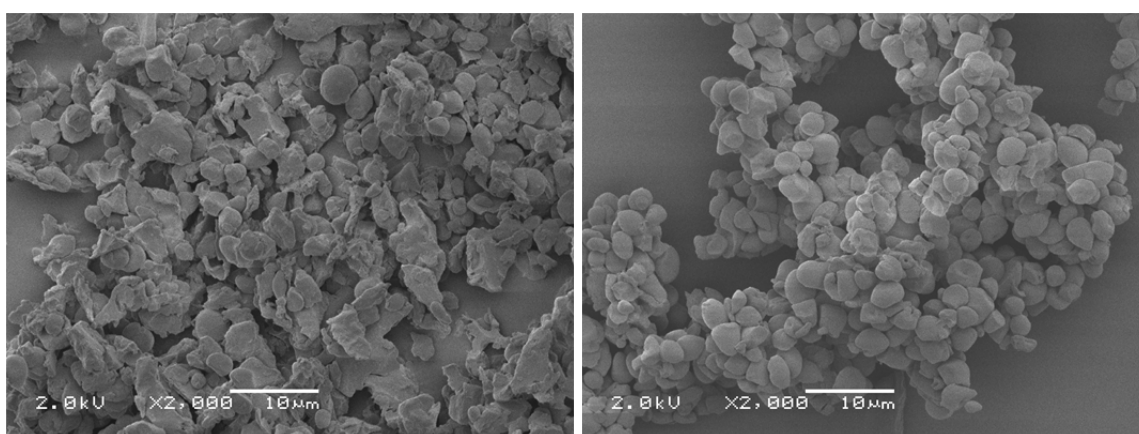
\* Alle REM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit freundlicher Unterstützung von Frau Dr. M. Hanzlik (Fachgebiet Elektronenmikroskopie, TU München, Garching) angefertigt.

Vor dem Hintergrund der nachfolgenden experimentellen Untersuchungen zu den Verkleisterungsmechanismen der Stärke ist dies ein entscheidender Umstand. Mittels der im Anhang aufgeführten Klassierkaskade wurde die zerkleinerte Gerste in seine Einzelfractionen aufgetrennt. Dieses aufwändige Verfahren resultierte maßgeblich aus Problemen bei der Vordispersierung des stark kohäsiven pulverförmigen Gerstenmehls in den Sichraum. Eine Optimierung der Pulverdosage und Dispersierung [15, 67] würde mehrere Schritte des Prozessablaufs obsolet machen. Abb. 4.8 zeigt das Ergebnis der Klassierprozesse im Vergleich zur Aufgabegutverteilung. Die Auftragung der Volumenhäufigkeitsdichteverteilungen der Grob- und Feingutfraktionen macht deutlich, dass die Grobgutfraktion nahezu ausschließlich aus primären A-Stärkepartikeln besteht. Abb. 4.8 (rechts) zeigt eine REM Aufnahme der Grobgutfraktion. Wenngleich vereinzelt B-Stärkekörner und Proteinanhaftungen an den A-Stärkekörnern zu sehen sind, tragen diese zur Gesamtmasse nicht nennenswert bei. Vereinzelte Cellulosebruchstücke (rechter Bildrand) erklären den Anteil an Partikeln größer als 30  $\mu\text{m}$ . Der Modalwert der Feinfraktion stellt sich bei 5  $\mu\text{m}$  ein, was der Größe von B-Stärkekörnern aus Gerste entspricht. Der Anstieg der Verteilungen im Bereich  $< 1 \mu\text{m}$  ist auf Messartefakte der Laserbeugung zurückzuführen. Anhand mikroskopischer Aufnahmen konnte zweifelsfrei festgestellt werden, dass die für diesen Anstieg in der Volumenverteilung notwendige Anzahl an Partikeln nicht in den Proben enthalten ist. Aus dem Schnittpunkt der Volumenhäufigkeitsdichteverteilungen der Grob- und Feingutfraktion ergibt sich eine theoretische Trennkorngröße von ca. 10  $\mu\text{m}$  in guter Übereinstimmung mit dem Minimum der Aufgabegutverteilung. Wie bereits erwähnt fließen in das Trennergebnis mehrere nacheinander geschaltete Klassierprozesse ein und eine Massengewichtung der Verteilungen wurde nicht vorgenommen.



**Abb. 4.8** Häufigkeitsdichteverteilung der A- und B-Fraktion nach den Klassierprozessen (links); REM-Aufnahme der klassierten A-Stärkekörner (rechts)

Aus der REM-Aufnahme in Abb. 4.9 (links) geht hervor, dass in der Feinfraktion neben B-Stärkepartikeln auch zahlreiche andere Bestandteile des Gerstenkorns enthalten sind. Aus den verschiedenen Arbeiten zum Thema *Proteinverschiebung von Mehlen* [80] ist bekannt, dass sich Cellulose-Protein-Matrixstrukturen des Getreidekorns deutlich leichter zerkleinern lassen als Stärke, weswegen eine Anreicherung der genannten Inhaltsstoffe in der Feinfraktion naheliegend ist. Aus diesem Grund wurde mittels der in Kapitel 3.2 beschriebenen CsCl-Gradientenzentrifugation eine weiterführende Aufreinigung durchgeführt. Nach der Aufreinigung wurde die in Abb. 4.9 (rechts) dargestellte REM-Aufnahme angefertigt. Es zeigt sich im Vergleich deutlich, dass die unregelmäßig geformten Cellulosebestandteile sowie Proteinanhaftungen durch die angewandte Methode weitgehend entfernt werden konnten. Analog zur Grobfraktion kann auch in der Feinfraktion keine Beschädigung der Stärkepartikeln festgestellt werden.



**Abb. 4.9** REM Aufnahmen der klassierten B-Stärkekörner vor (links) und nach (rechts) der Proteinanreicherung

Zusätzlich zu der qualitativen Beurteilung mittels mikroskopischer Aufnahmen, wurden die Stoffmassenanteile in den einzelnen Fraktionen mittels chemisch-technischer Analysen untersucht. Es wurde sich dabei auf den Stärkegehalt (Methodik siehe Kapitel 3.6.1) sowie den Protein-<sup>\*</sup> und  $\beta$ -Glucangehalt beschränkt. Abb. 4.10 zeigt die jeweiligen Anteile in den Fraktionen. Der Stärkegehalt der A-Fraktion steigt gegenüber dem Gehalt im Aufgabegut der Klassierprozesse deutlich an, bei gleichzeitiger Abreicherung des Proteingehaltes. In der resultierenden Feinfraktion ist ein deutlicher Anstieg des Proteingehaltes zu verzeichnen. Maßgeblich für die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit sind möglichst reine Fraktionen. Nach der Proteinabreicherung in der Feinfraktion ist dieses Ziel mit einem Stärkegehalt von fast 90 % (lfr.) erreicht.

Für die weiterführenden Experimente der Verkleisterungsmechanismen konnten durch die Klassierung A- und B-Stärkeprimärpartikeln mit hoher Reinheit isoliert werden, die eine zweifelsfreie Zuordnung der auftretenden Effekte erlauben.

<sup>\*</sup> Die Analysen des Protein- und  $\beta$ -Glucangehaltes wurden freundlicherweise vom *Forschungszentrum Weihenstephan für Brau- und Lebensmittelqualität (BLQ, TU München, Freising)* übernommen.

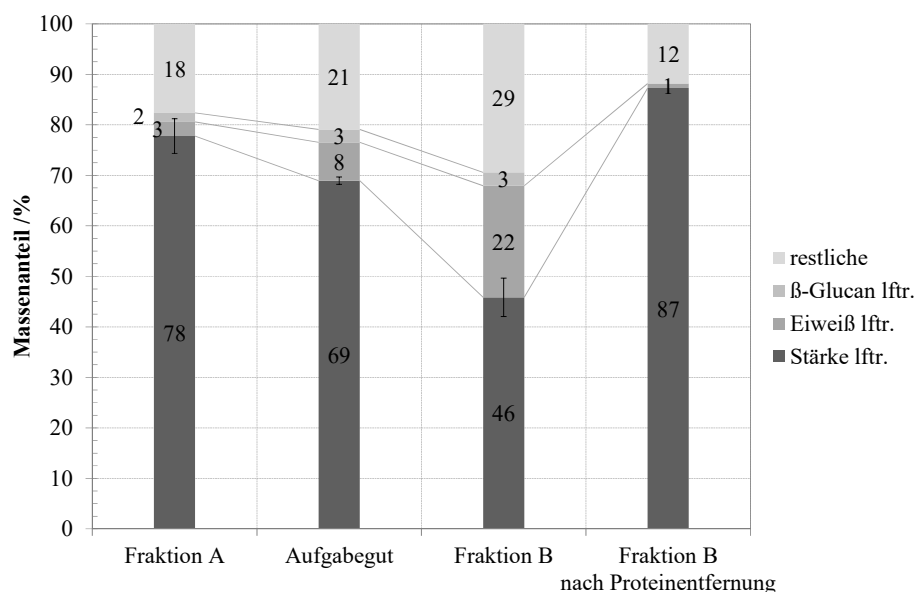


Abb. 4.10 Zusammensetzung der Fraktionen nach der Klassierung im Vergleich zum Ausgangsmaterial

## 4.4 Charakterisierung der Prozesse während der Stärkeverkleisterung

Die Verkleisterung von Stärke ist ein Sammelbegriff für alle Mechanismen, die bei der Erhitzung von Stärke im Wasserüberschuss auftreten. Es existiert eine Vielzahl an Messsystemen deren Zielsetzung darin besteht, eine stoffspezifische Verkleisterungstemperatur zu bestimmen. Problematisch daran ist, dass unterschiedliche Messsysteme unterschiedliche Eigenschaften und Mechanismen als Messgröße verwenden. Dementsprechend ist eine Vergleichbarkeit nur bedingt gegeben. Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mechanismen der Verkleisterung vorgestellt.

### 4.4.1 Verlust der Doppelbrechung von partikulärer Gerstenstärke

Partikuläre Stärke weist unter polarisiertem Licht aufgrund ihrer kristallinen Struktur doppelbrechende Eigenschaften auf. Im Lichtmikroskop äußert sich dies in einem deutlich sichtbaren *Malteserkreuz*. Diese Eigenschaft wird sich zu Nutze gemacht, um Rückschlüsse auf die strukturellen Veränderungen bei der Verkleisterung zu ziehen, wenn Stärke im Wasserüberschuss erhitzt wird. In Abb. 4.11 (links) ist der Verlust des Anteils an doppelbrechenden Stärkepartikeln bezogen auf die Gesamtanzahl der Stärkepartikeln über die Zeit aufgetragen. Die Temperatur ist als Variationsparameter aufgeführt. Für Temperaturen unterhalb von 60 °C zeigt sich, dass nicht alle Partikeln ihre Doppelbrechungseigenschaften verlieren. Für höhere Temperaturen lässt sich für alle Partikeln eine Strukturänderung feststellen, die den Verlust der Doppelbrechung zur Folge hat. Bereits nach 3 Minuten sind bei 60 °C keine *unverkleisterten* Partikeln mehr vorhanden.

Nichtsdestotrotz liegt die Stärke zu diesem Zeitpunkt noch partikulär vor, da lediglich semikristalline Bereiche der Lamellenstruktur im Korn hydratisiert werden [68]. Der Verlust der Doppelbrechung ist

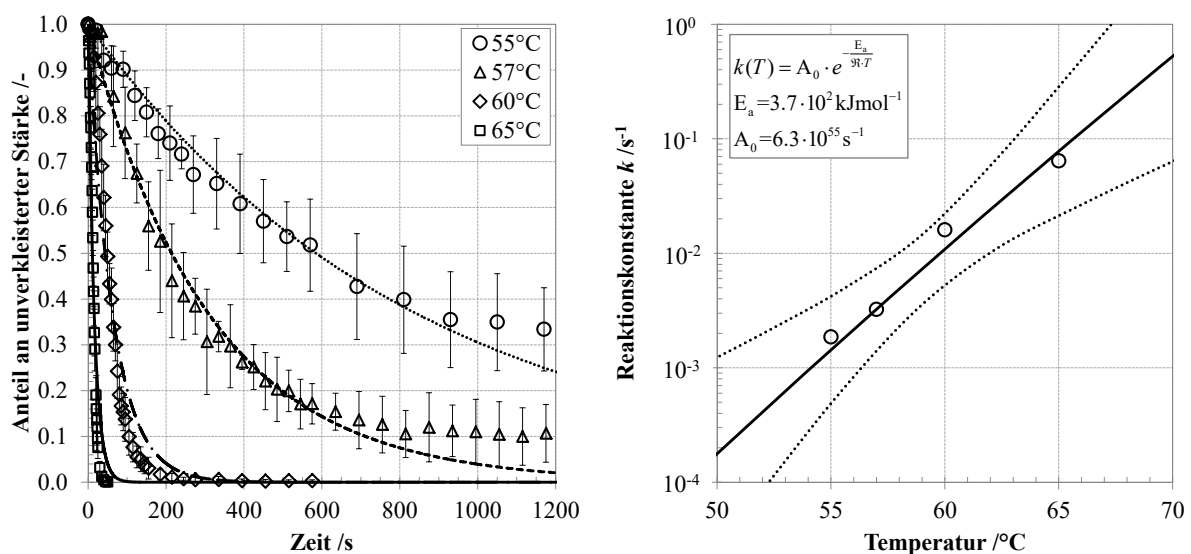


somit nur ein eingeschränktes Messsystem zur Detektion der Verkleisterung. Lediglich Strukturänderungen, die sich im Bereich der Lichtwellenlänge befinden, sind detektierbar. Eine vollständige Verkleisterung nimmt dementsprechend längere Zeiträume in Anspruch [203].

Unter der Annahme, dass der Verlust der Doppelbrechung eine Strukturänderung durch die Reaktion von Stärkepolymerketten mit Wasser (Hydratisierung) darstellt und diese Reaktion irreversibel ist, lässt sich der Verlust der Doppelbrechung mittels einer Reaktion 1. Ordnung anpassen. Für niedrige Temperaturen und kurze Zeiten ist diese Art der Anpassung zweckmäßig. Für längere Zeiten weicht der funktionelle Zusammenhang ab, da nicht alle Stärkepartikeln verkleistern. Für höhere Temperaturen erfüllt die Anpassung ihren Zweck zufriedenstellend. Die Regression wurde mittels der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt, wobei der Regressionsparameter die Reaktionskonstante  $k$  [ $s^{-1}$ ] ist. Aus der Auftragung der resultierenden Reaktionskonstanten über die Temperatur (vgl. Abb. 4.11, rechts) geht ein exponentieller Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur hervor, der sich über einen *Arrhenius*-Zusammenhang beschreiben lässt. Der lineare Zusammenhang im halb-logarithmischen Feld ergibt sich nach Gl. (4.1) durch logarithmieren der Arrheniusbeziehung, wobei die Reaktionskonstante als auch der präexponentielle Faktor mit der Zeiteinheit Sekunde multipliziert wurden, um eine Einheitenkonforme Darstellung sicherzustellen.

$$\ln(k(\vartheta) \cdot s) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A_0 \cdot s) \quad \text{Gl. (4.1)}$$

In der Auftragung ist neben der Regression das Fehlerintervall der Regression für eine Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95 % aufgetragen. Der entsprechende präexponentielle Faktor  $A_0$  errechnet sich aus dem natürlichen Logarithmus des Achsenabschnitts sowie die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Reaktion aus der Steigung.



**Abb. 4.11** Anteil an unverkleisterter Stärke im zeitlichen Verlauf, ermittelt als Verlust der Doppelbrechungseigenschaften und Anpassung mittels Reaktion 1. Ordnung (links); Anpassung der Reaktionskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur mittels Arrheniusbeziehung (rechts)

Die Definition einer diskreten Verkleisterungstemperatur anhand der Doppelbrechungseigenschaften ist insofern fragwürdig, da ein vollständiger Verlust der Doppelbrechung bereits bei niedrigen Temperaturen auftritt. Zusätzlich dazu ist eine Zeitabhängigkeit vorhanden, die insbesondere für niedrigere Temperaturen vergleichsweise lang ist. Mit dem Verlust der Doppelbrechung sind die strukturellen als auch die Eigenschaftsänderungen der Stärke nicht abgeschlossen, was eine detailliertere Betrachtung erfordert.

#### 4.4.2 Quellung von Stärkepartikeln im Wasserüberschuss

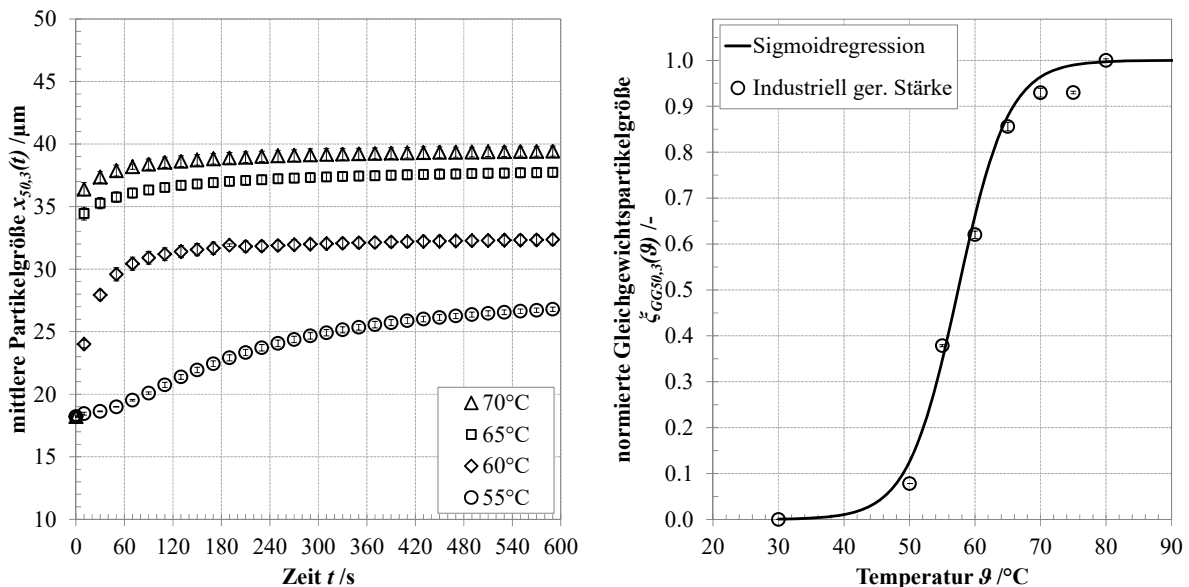
In dieser Arbeit wurde die Partikelgrößenentwicklung von Gerstenstärke im zeitlichen Verlauf mittels Laserbeugung bestimmt. Um auf Probennahme und Inhibierung der Quellungsreaktion zu verzichten [133], wurde der unter Kapitel 3.3.2 beschriebene Versuchsaufbau angewendet, der eine Onlinemesung der Partikelgrößenentwicklung erlaubt. In Abb. 4.12 (links) ist die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße von industriell gereinigter Stärke mit der Temperatur als Variationsparameter aufgetragen. Die eingesetzte Stärke besteht lediglich aus A-Stärkepartikeln und weist somit eine sehr enge Korngrößenverteilung auf. Aus diesem Grund wurde ausschließlich der Medianwert der Verteilung aufgetragen. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Quellungsgeschwindigkeit der Stärkepartikeln zu. Die Partikelgröße nähert sich im zeitlichen Verlauf asymptotisch einem konstanten Grenzwert an, wobei diese Gleichgewichtspartikelgröße mit steigender Partikelgröße zunimmt. Es ist festzuhalten, dass die Partikelgrößenänderung schnell von statten geht und bei beispielsweise 60 °C bereits nach ca. 60 Sekunden die Gleichgewichtspartikelgröße erreicht ist. CHOI und KERR [39] berichten für Weizenstärke von ähnlich kurzen Zeiträumen (60 °C, 3 min), wohingegen MALUMBA ET AL. [133] die Gleichgewichtspartikelgröße von Weizenstärke bei gleicher Temperatur erst nach einer Stunde ermitteln konnte. Der prinzipielle Verlauf der Quellungskinetik kann hier jedoch bestätigt werden. Die Ursache für die deutlichen Zeitunterschiede ist in der Quellungsinhibierung in Eiswasser zu suchen. Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen ist die Quellung nach Abkühlung der Stärkesuspension reversibel, da die aufgenommene Wassermenge noch nicht vollständig im Partikel reagiert und lediglich amorphe Bereiche hydratisiert [149, 198]. Zusätzlich dazu ist eine Konformationsänderung der Partikeln durch die Abkühlung denkbar. Da das Ergebnis der Laserbeugung aus einem Abgleich der gemessenen Intensitätsverteilung mit der eines Kollektivs aus sphärischen Partikeln errechnet wird, kann eine Konformationsänderung zu deutlich abweichenden Ergebnissen führen. Dementsprechend ist die hier angewendete Onlinemesstechnik der Probennahme vorzuziehen. Aus der Literatur geht hervor, dass die Größenänderung der Stärkepartikeln lediglich aus der Hydratisierung der amorphen Bereiche der Kornstruktur resultiert [96, 203]. Die weitere Reaktion von Wasser im Korn ist zum einen zeitintensiver und zum anderen geht diese nicht mit einer weiteren Partikelgrößenänderung einher.

Um eine Aussage über den funktionellen Zusammenhang der Gleichgewichtspartikelgröße in Abhängigkeit der Temperatur zu treffen, war es notwendig die Daten der Partikelgröße auf ein einheitliches

Maß zu normieren. Die Normierung der Daten wurde entsprechend Gl. (4.2) vorgenommen, wobei die Partikelgrößendifferenz zwischen Messpunkt und Gleichgewichtspartikelgröße bei der minimalen untersuchten Temperatur auf die maximal auftretende Gleichgewichtspartikelgrößendifferenz bezogen wurde.

$$\xi_{GG50,3}(\vartheta) = \frac{x_{GG50,3}(\vartheta) - x_{GG50,3}(\vartheta_{\min})}{x_{GG50,3}(\vartheta_{\max}) - x_{GG50,3}(\vartheta_{\min})} \quad \text{Gl. (4.2)}$$

In Abb. 4.12 (rechts) ist die normierte Gleichgewichtspartikelgröße über die Temperatur aufgetragen. Die Messwerte wurden mit einer logistischen Funktion nach der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Es wird deutlich, dass die gewählte Regression die Daten insbesondere im Bereich zwischen 50 °C und 70 °C sehr gut wieder gibt. Damit bietet sich die Möglichkeit der Berechnung der Gleichgewichtspartikelgrößen auch für Temperaturen, die nicht Gegenstand der Experimente waren. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Gleichgewichtspartikelgrößen zur Beschreibung der Stofftransportbedingungen an der Stärkepartikel verwendet.



**Abb. 4.12** Partikelgrößenentwicklung industrieller Gerstenstärke im zeitlichen Verlauf während der Quellung im Wasserüberschuss (links); normierte Gleichgewichtspartikelgröße in Abhängigkeit der Temperatur (rechts)

Während die industriell hergestellte Gerstenstärke lediglich aus A-Stärkepartikeln besteht, liegt in nativer Gerste eine bimodale Partikelgrößenverteilung aus A- und B-Stärkekörnern vor. Mittels Feinzerkleinerung und anschließender Windsichtung konnten die in der Gerste enthaltenen Stärkepartikelfractionen isoliert werden. Um einen Vergleich der Quellungsgeschwindigkeiten anzustellen, wurde die Partikelgrößenentwicklung der Fractionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Anfangspartikelgröße normiert aufgetragen. Die Normierung wurde nach Gl. (4.3) vorgenommen, wobei die Partikelgrößendifferenz zwischen aktuellem Messzeitpunkt und Ausgangspartikelgröße auf die maximal auftretende Partikelgrößendifferenz während der Messreihe bezogen wurde.

$$\xi_{50,3}(t) = \frac{x_{50,3}(t) - x_{50,3}(t_{\min})}{x_{50,3}(t_{\max}) - x_{50,3}(t_{\min})} \quad \text{Gl. (4.3)}$$

Abb. 4.13 (links) zeigt die normierte Partikelgrößenentwicklung der Stärkeprimärpartikeln für zwei ausgewählte Temperaturen. Analog zu den Ergebnissen der industriell hergestellten Stärke ist die Partikelgrößenänderung der beiden Größenfraktionen sehr schnell. Wenngleich sich die beiden Fraktionen in ihrer Ausgangspartikelgröße deutlich unterscheiden (vgl. Abb. 4.8), kann kein signifikanter Unterschied der Quellungsgeschwindigkeit festgestellt werden. Mit steigenden Quellungstemperaturen nimmt die Geschwindigkeit der Größenänderung für beide Fraktionen deutlich zu. Aus der Auftragung der Gleichgewichtspartikelgröße über die Temperatur (Abb. 4.13, rechts) ergibt sich ein logistischer funktioneller Zusammenhang für die Abhängigkeit der Quellung der Einzelfraktionen A und B von der Temperatur. Unterhalb von 50 °C kann keine messbare Partikelgrößenänderung ermittelt werden. Für Temperaturen bis zu 60 °C ist das relative Quellvermögen der A und B Fraktion nicht signifikant unterschiedlich. Wird die Quellungstemperatur von 60 °C überschritten, ist das relative Quellvermögen der kleineren B-Stärkepartikeln deutlich höher als das der A-Fraktion, wie aus Abb. 4.13 (rechts) hervorgeht.

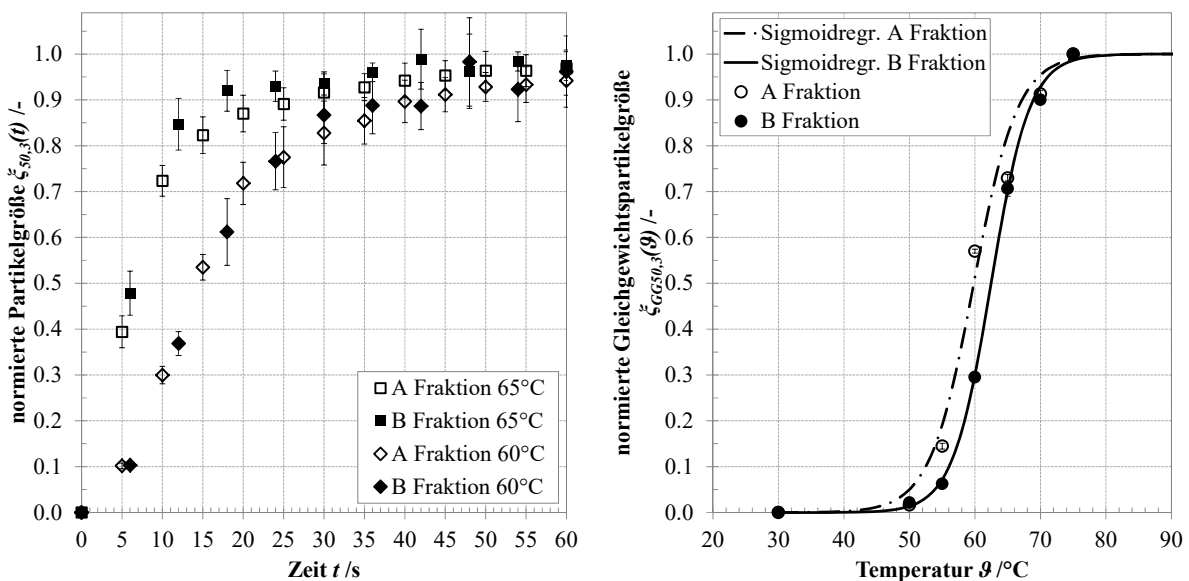


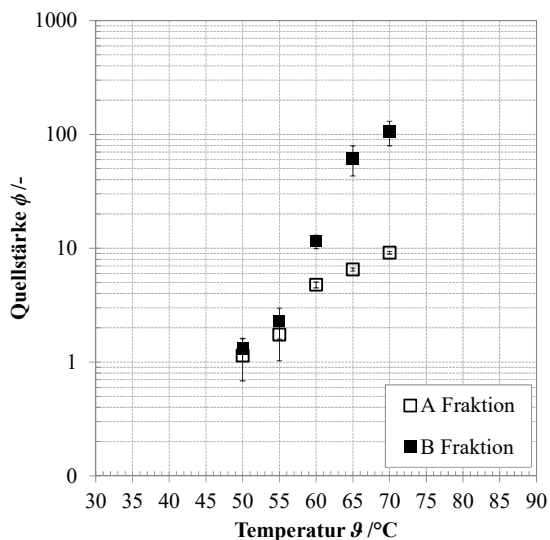
Abb. 4.13 Normierte Partikelgrößenänderung der Stärkeprimärpartikel während der Quellung im zeitlichen Verlauf (links); Gleichgewichtspartikelgröße in Abhängigkeit der Temperatur (rechts)

Letzteres wird insbesondere deutlich, betrachtet man den dimensionslosen Faktor *Quellstärke*  $\phi$  [213] der untersuchten Stärkefraktionen in Abb. 4.14. Er ist definiert als das kugeläquivalente Endvolumen bezogen auf das Anfangsvolumen der Stärkepartikeln nach Gl. (4.4). Die mittlere Ausgangspartikelgröße liegt für die A - Fraktion bei  $x_{50,3} = 19.5 \pm 1.0 \mu\text{m}$ , die für die B - Fraktion bei  $x_{50,3} = 4.9 \pm 1.0 \mu\text{m}$

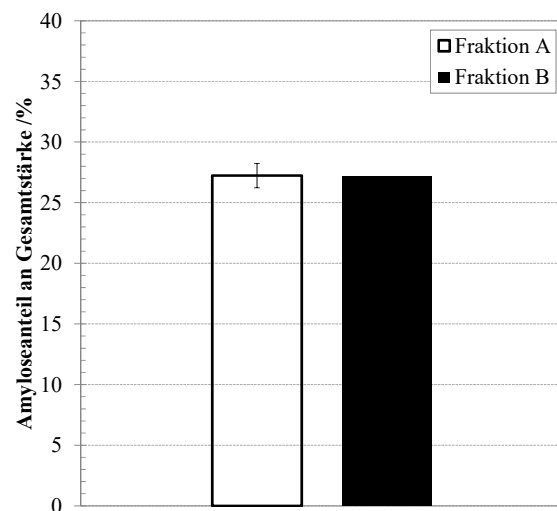
$$\phi = \left( \frac{x_{50,3 \max}}{x_{50,3 \min}} \right)^3 \quad \text{Gl. (4.4)}$$

Der dimensionslose Faktor der Quellstärke  $\phi$  steigt für die B - Fraktion exponentiell an und ist um ein Vielfaches höher als für die A Fraktion. VASANTHAN & BHATTY [199] führen auf, dass höhere Lipidgehalte die Hydratisierung und die damit einhergehende Quellung beeinträchtigen. Die Begründung dafür sehen die Autoren in der Ausbildung von Amylose-Lipid-Komplexen in den amorphen Regionen der Stärkepartikeln, die eine Hydratisierung der Polysaccharide in der Partikel verzögern. Jedoch können sie für die untersuchten Feinfraktionen keinen erhöhten Lipidgehalt feststellen. Unterschiede der Fraktionen im Amylosegehalt, die die These unterstützen, werden gefunden. TANG ET AL. [186] kommen zu dem gleichen Ergebnis. Eigene Messungen des Amylosegehaltes der beiden Fraktionen mittels enzymatischer Nachweismethoden (vgl. Kapitel 3.6) sind in Abb. 4.15 dargestellt und lassen keinen Unterschied erkennen.

Naheliegender ist, dass die Ursache des unterschiedlichen Quellverhaltens in der Partikelform und deren Struktur zu suchen ist. A - Stärkepartikeln sind linsenförmig ausgebildet und die Größenänderung schreitet vornehmlich in Richtung der Äquatorachse voran. Demgegenüber sind B - Stärkepartikeln sphärisch und die Größenzunahme ist in alle Raumrichtung gleichförmig [20, 207]. AO & JANE [4] führen diesen Sachverhalt nicht auf die unterschiedliche Ausgangsgröße zurück, sondern auf die Zusammensetzung der Amylopektinpolymerverknüpfungen im Inneren der Partikeln und schlagen ein entsprechendes Strukturmodell vor.



**Abb. 4.14** Temperaturabhängigkeit der Quellstärke der A und B Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur



**Abb. 4.15** Amylosegehalte der A- und B-Fraktion ermittelt mittels enzymatischer Methode

Die Quellungskinetik von industriell gereinigter Gerstenstärke, als auch der Einfluss der Stärkeprimärpartikelgröße konnten in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden.

Die Ergebnisse bestätigten Angaben aus der Literatur bezüglich des Geschwindigkeitsanstiegs der Quellung, als auch der zunehmenden Gleichgewichtspartikelgröße mit steigenden Temperaturen. Mit-

tels einer logistischen Funktion lassen sich die experimentellen Daten sehr gut beschreiben. Das oftmals angeführte Argument, dass kleinere Stärkepartikeln aufgrund ihrer höheren spezifischen Oberfläche eine höhere Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse aufzeigen, kann hier nicht bestätigt werden. Vielmehr ist von einem starken Einfluss der Sorte und den Wuchsbedingungen der Pflanze auszugehen, die Auswirkungen auf die innere kristalline Amylopektinstruktur haben.

Die Ergebnisse der Kinetik der Partikelgrößenänderung von industriell gereinigter und mechanisch klassierter Gerstenstärke sind sehr gut vergleichbar, wenngleich es sich um unterschiedliche Gerstensorten und Jahrgänge handelt.

### 4.4.3 Wasseraufnahme von Stärkepartikeln

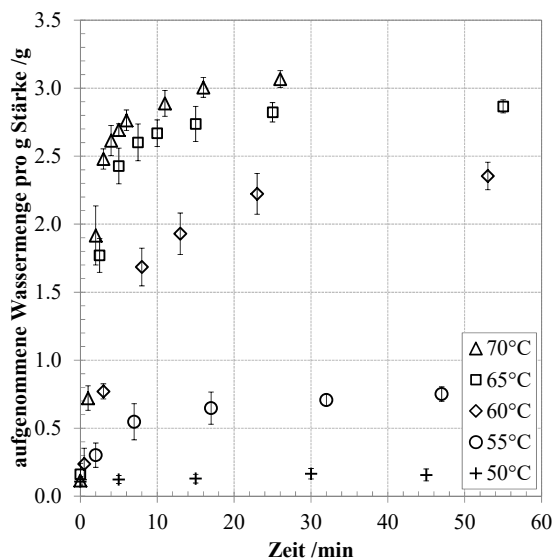
Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Quellung der Stärkepartikeln wird durch die Wasseraufnahme der Partikeln induziert, sobald sie im Wasserüberschuss suspendiert werden. Mit der unter Kapitel 3.3.3 beschriebenen indirekten Methode, lässt sich die Wasseraufnahme der Stärke und deren zeitlicher Verlauf über ein Farbstoffreagenz experimentell bestimmen.

EVANS & HAISMAN [60] verwenden die hier beschriebene Methodik in abgewandelter Form zur Bestimmung des Feststoffvolumengehaltes von Stärkesuspensionen. Sie weisen darauf hin, dass die Bestimmung der Wasseraufnahme fehlerhaft ist, da *Blue Dextran* an der Oberfläche der Partikeln adsorbiert. Das hat zur Folge, dass die gemessenen Farbstoffkonzentrationen vermeintlich zu niedrig sind, was in einem zu hohen Wert für die Wasseraufnahme resultiert. Geht man von dieser Prämisse aus, ist es naheliegend, dass die aus der Farbstoffkonzentrationsänderung berechneten Wasseraufnahmen mit der im Experiment verwendeten Stärkemasse ansteigen müssen, da die zur Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche zunimmt. In Abb. 4.17 ist die berechnete Wasseraufnahme pro Gramm Stärke anhand zweier exemplarischer Temperaturen für eine Inkubationszeit von 30 Minuten aufgetragen. Als Variationsparameter wurde die im Experiment verwendete Stärkemasse gewählt. Es zeigt sich, dass die berechnete Wasseraufnahme unabhängig von der eingesetzten Stärkemasse ist. Die Eignung des Experiments für den untersuchten Feststoffmassenbereich ist damit abgesichert. Die indirekte Methode erlaubt es, von der Konzentrationsänderung auf das intragranulare Wasser der Stärke zu schließen.

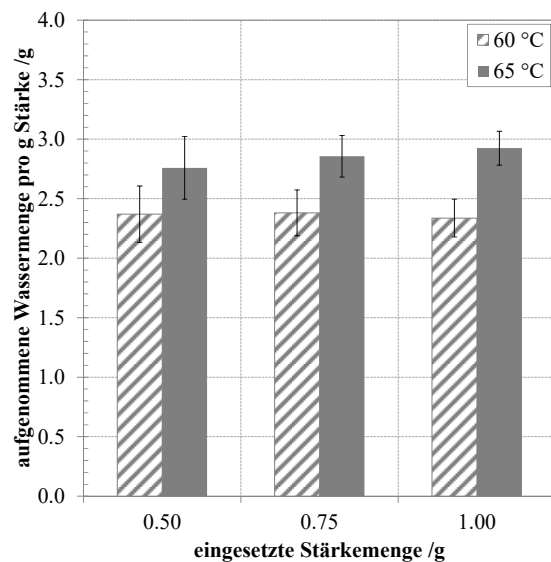
In Abb. 4.16 ist die Wasseraufnahme pro Gramm Stärke über die Zeit aufgetragen. Für die Untersuchung der Wasseraufnahme wurde industriell aufbereitete Gerstenstärke verwendet. Für 50 °C ist keine messbare Wasseraufnahme zu verzeichnen. Da die Wasseraufnahme in die Stärkepartikeln bei niedrigen Temperaturen nach Abkühlung reversibel ist [95], kann mit der gewählten Methode die aufgenommene Wassermenge nicht bestimmt werden. Zur Bestimmung der Wasseraufnahme zu diskreten Zeitpunkten ist eine Inhibierung der Wasseraufnahme notwendig, die in dieser Arbeit mittels eines Abkühlschrittes verwirklicht wurde. Für die aufgenommene Wassermenge bei Temperaturen oberhalb von 50 °C ergeben sich analoge Verhältnisse wie bei der Partikelgrößenentwicklung der Stärke (vgl. Abb. 4.12). Mit steigender Prozesstemperatur nimmt sowohl die Geschwindigkeit der Wasseraufnah-

me zu, als auch der Gleichgewichtswassergehalt, dem die Wasseraufnahme asymptotisch entgegenstrebt. Hervorzuheben ist, dass die Zeiträume zur Einstellung der Gleichgewichtspartikelgröße und des Gleichgewichtswassergehaltes deutlich voneinander abweichen. Während für 60 °C die Gleichgewichtspartikelgröße bereits nach 60 s einen konstanten Wert annimmt, schreitet die Wasseraufnahme bis zu 30 Minuten weiter fort.

Aus der Literatur geht hervor, dass die Quellung der Stärkepartikeln mit der Hydratisierung der amorphen und semikristallinen Bereiche in der Stärkepartikel einhergeht [203]. Dies führt gleichzeitig zum Verlust der Doppelbrechung, die wie unter Kapitel 4.4.1 beschrieben, ebenfalls zügig von statten geht. Nichtsdestotrotz verbleiben nach dem Verlust der Doppelbrechung weite Bereiche der Partikeln in einem kristallinen Zustand, die erst mit weiterer Wasseraufnahme hydratisieren [41, 58, 96, 203]. Darin begründet sich die fortschreitende Wasseraufnahme auch nach erfolgter Quellung. Steigende Gleichgewichtswassergehalte bei höheren Temperaturen resultieren aus der bei hohen Temperaturen ausreichenden Aktivierungsenergie für die Hydratisierungsreaktion.



**Abb. 4.16** Wasseraufnahme von partikulärer Stärke im zeitlichen Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur

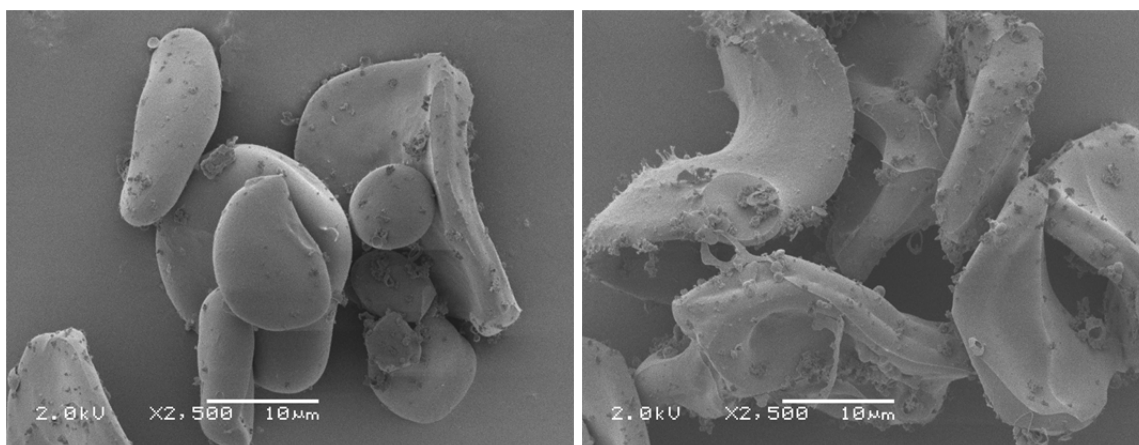


**Abb. 4.17** Wasseraufnahme von Stärkepartikeln in Abhängigkeit der eingewogenen Stärkemenge mit der Temperatur als Parameter ( $t = 30 \text{ min}$ )

Die Wasseraufnahme von Stärkepartikeln stellt einen wichtigen Aspekt der Stärkeverkleisterung dar, der maßgeblich für die Angreifbarkeit durch amylytische Enzyme ist. Anhand der experimentellen Ergebnisse zur Wasseraufnahme lassen sich wichtige Informationen über die Geschwindigkeit der Prozesse in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur ableiten.

#### 4.4.4 Polymerfreisetzung aus partikulärer Stärke

Neben den bereits aufgeführten Prozessen der Stärkeverkleisterung findet ein weiterer Stoffaustausch an der Stärkepartikel statt. Suspensiert in Wasser wird aus partikulärer Stärke ein Anteil der Stärkepolymere in die umgebende fluide Phase freigesetzt. Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.18 zeigen wie Stärkepolymere an der Oberfläche der Partikel im zeitlichen Verlauf austreten. Um den Zustand zu den hier dargestellten Zeitpunkten zu fixieren, wurden Proben während der Extraktion genommen, in flüssigem Stickstoff schockgefroren und anschließend vor der Begutachtung unter dem REM gefriergetrocknet. Es wird deutlich, dass die Menge an freigesetztem Material mit der Zeit zunimmt. Neben der Frage, wie sich das aus der Partikel extrahierte Material zusammensetzt, ist vornehmlich die Freisetzungskinetik der Stärkepolymere von Interesse und soll im Folgenden näher betrachtet werden. Weiterhin zeigt sich, dass mit der Freisetzung eine Formänderung der Stärkepartikeln einhergeht, die auf eine zunehmende Destabilisierung der Kornstruktur hindeutet.



**Abb. 4.18** REM Aufnahmen der Freisetzung von Polymeren aus Gerstenstärke bei 60°C (links 5 min; rechts 15 min)

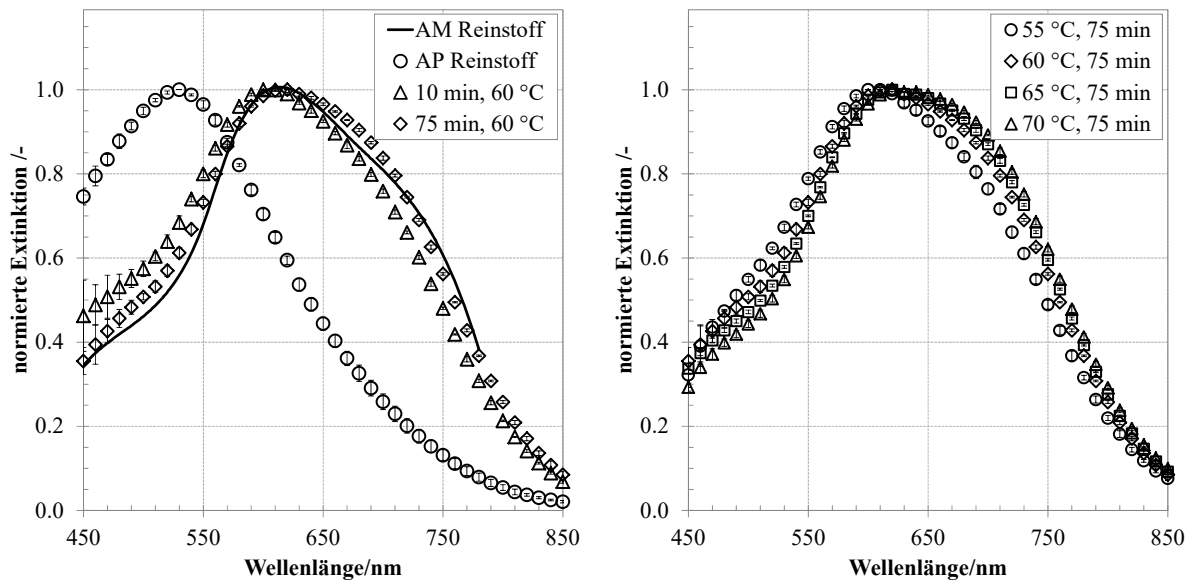
##### *Freisetzung aus industriell aufbereiteter Gerstenstärke*

Anhand der strukturellen Gegebenheiten partikulärer Stärke sowie der daraus hervorgehenden Verteilung von Amylose und Amylopektin wurde oftmals abgeleitet, dass es sich bei dem aus der Stärkepartikel austretenden Material vornehmlich um Amylose handelt. Da dieser Umstand von der Stärkeart abhängt, wurde die Zusammensetzung des extrahierten Materials mittels kolorimetrischer Methoden sowie einem enzymatischen Verfahren (vgl. Kapitel 3.6) analysiert. In Abb. 4.19 (links) sind die Absorptionsspektren von Stärkepolymeren bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C während 10 min bzw. 75 min Extraktionszeit aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Spektren von Amylosereinstoff (AM) aus der Literatur [112] sowie von aus Maisstärke\* extrahiertem

\* Bei der verwendeten Maisstärke (Fa. Sigma-Aldrich, CAS 9037-22-3, SIGMA 10120) handelt es sich um eine Waxy-Maissorte mit einem enzymatisch ermittelten Amylosegehalt von lediglich 1.7±0.3 %.



Amylopektin (AP) aufgetragen. Die Auftragung wurde auf den jeweiligen Maximalwert des Spektrums bezogen. Anhand der Spektren ist eine sehr gute Differenzierung zwischen Amylose und Amylopektin möglich. Für die aus Gerstenstärke extrahierten Polymere wird deutlich, dass das Maximum des Spektrums analog zum Amylosereinstoff bei 620 nm liegt. Wenngleich die Verteilung von der Extraktionszeit abhängt, ist das Maximum der Verteilung mit der Zeit konstant. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden weitere Spektren im zeitlichen Verlauf nicht aufgetragen.



**Abb. 4.19** Absorptionsspektren von mit Lugol'scher Lösung angefärbten Stärkepolymeren in Abhängigkeit der Extraktionszeit und der Temperatur (rechts) im Vergleich zu Polymerreinstoffen (links)

Nichtsdestotrotz geht aus den Spektren hervor, dass ein Anteil an Amylopektin enthalten ist und sich die Verteilung im zeitlichen Verlauf in Richtung eines steigenden Amylosegehaltes verschiebt. Gleiches gilt für die Variation der Extraktionstemperatur in Abb. 4.19 (rechts). Bei konstanter Extraktionszeit bleibt das Absorptionsmaximum für alle Temperaturen konstant, die Verteilung verschiebt sich mit steigenden Temperaturen in Richtung höherer Amylosegehalte. Nachteilig an der kolorimetrischen Erfassung von Amylose- und Amylopektingehalten sind die unterschiedlichen Bindungsaffinitäten der beiden Polymere gegenüber Jod. Für Amylose ist die Bindungsaffinität deutlich höher, wodurch die quantitative Bestimmung des Gehaltes erschwert wird. Weiterhin können die unterschiedlichen Färbungen der Jodkomplexe bei unterschiedlichen Polymerkettenlängen nicht erfasst werden, die jedoch ebenso einen Einfluss auf die Lage der Verteilung haben. Anhand enzymatischer Gehaltsbestimmungen können diese Fehlerquellen ausgeschlossen werden [71]. Aus Tab. 4.1 gehen die enzymatisch bestimmten Amylosegehalte der freigesetzten Stärkepolymere für unterschiedliche Extraktionszeiten und -temperaturen hervor. Die Vermutungen anhand der qualitativen Aussagen der Absorptionsspektren bestätigen sich. Mit steigender Extraktionstemperatur nimmt der Gehalt an Amylose ebenso zu, wie er mit steigenden Extraktionszeiten ansteigt. Anhand der strukturellen Eigenschaften der partikulären

Stärke [68] würde man davon ausgehen, dass Amylose und insbesondere kurzkettige Amylose, deren Lokalisation vornehmlich in den äußeren Partikelbereichen vermutet wird [154], schneller aus der Partikel austritt. Auch die geringere Molekülgröße im Vergleich zu Amylopektin spricht dafür. Dass sich dies in den vorliegenden Ergebnissen nicht widerspiegelt, lässt sich auf die Komplexbildung mit Lipiden zurückführen [189]. Da Amylose-Lipidkomplexe nicht löslich sind, werden sie bei dem innerhalb dieses Experiments durchgeführtem Zentrifugationsschritt mit dem Feststoff abgeschieden und dementsprechend in der Analyse der fluiden Phase nicht erfasst. Für längere Extraktionszeiten gehen auch langkettige Amylosemoleküle aus dem Partikelzentrum in Lösung, wodurch der Gehalt ansteigt. Bei höheren Extraktionstemperaturen dissoziieren Amylose-Lipid-Komplexe und gehen in Lösung, womit ein weiterer Anstieg stattfindet [145].

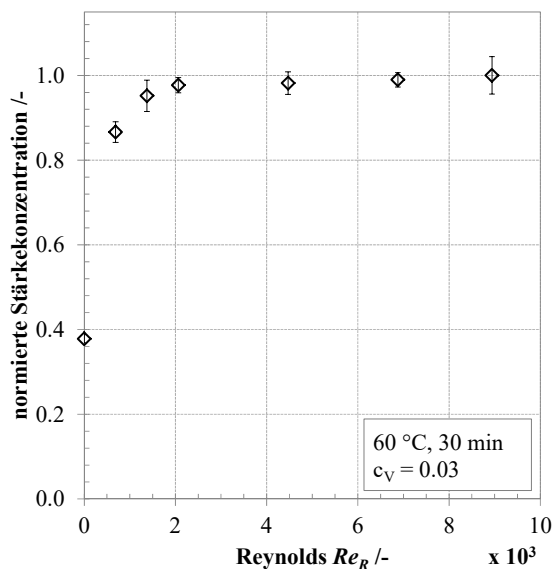
**Tab. 4.1** Enzymatisch ermittelter Amylosegehalt von Stärkefreisetzungserzeugnissen

Extraktionszeit /min	Amylosegehalt /%			
	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C
10	-	53.2 ± 1.5	57.2 ± 1.4	63.9 ± 1.8
30	54.4 ± 3.7	56.7 ± 0.6	58.9 ± 1.2	64.4 ± 1.0
60	58.5 ± 2.7	57.3 ± 0.7	61.3 ± 1.8	67.1 ± 3.7
90	60.7 ± 2.2	58.6 ± 2.1	61.5 ± 1.8	-

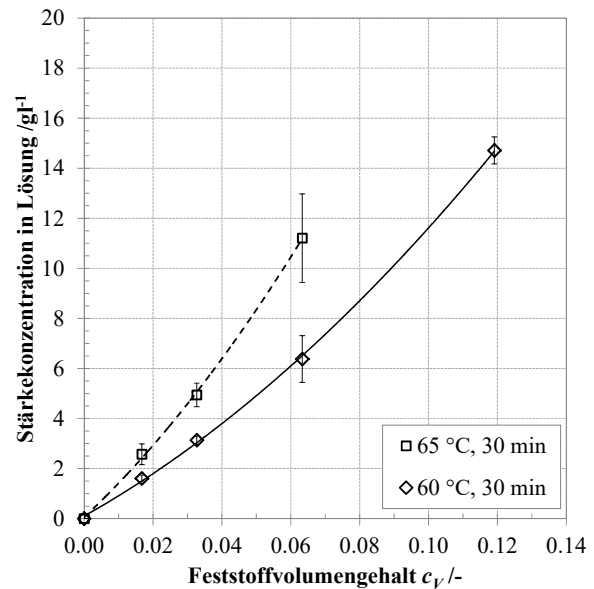
Es zeigt sich, dass die Freisetzung von Stärkopolymeren aus partikulärer Stärke analytisch gut zugänglich ist. Eine Differenzierung der freigesetzten Stärke in Amylose und Amylopektin sowie nach unterschiedlichen Kettenlängen, stellt sich aufwändig dar. Vor dem Hintergrund der Zielsetzung die Kinetik der Freisetzung und die Stoffübertragungsmechanismen zu beschreiben, wird sich aus diesem Grund auf eine makroskopische Betrachtung beschränkt. Als summarische Größe dient im Folgenden der Gesamtstärkegehalt der in Lösung befindlichen Polymere zur Quantifizierung des freigesetzten Materials. Die Bestimmung erfolgt anhand der unter Kapitel 3.6.2 aufgeführten Korrelation zwischen photometrischem Stärkenachweis und dem enzymatisch bestimmten Stärkegehalt. Für die photometrische Bestimmung bzw. zur Umrechnung in quantitative Stärkekonzentrationen wird jeweils das Maximum des Absorptionsspektrums herangezogen.

Untersuchungen von zahlreichen Forschergruppen haben gezeigt, dass der Suspendierzustand von Feststoffen erheblichen Einfluss auf Stoffübertragungsmechanismen dahingehend nimmt, dass der Übergang bei vermehrtem Partikel-Partikel-Kontakt verlangsamt wird [28, 54, 85]. Vor diesem Hintergrund wurde die freigesetzte Stärkemenge in Abhängigkeit des Strömungszustandes im Rührgefäß ermittelt. Abb. 4.20 zeigt den Stärkegehalt in der fluiden Phase bei einer Extraktionstemperatur von 60 °C während einer Extraktionszeit von 30 min, bezogen auf den maximalen Stärkegehalt. Sobald Konvektion erzeugt wird, nimmt der Gehalt in der fluiden Phase deutlich zu. Da die Partikelgrößenverteilung der industriell aufbereiteten Stärke monomodal ist und die Partikel klein sind, reichen relativ geringe Rührgeschwindigkeiten, um eine vollständige Suspendierung umzusetzen. Dies geht

einher mit einer maximalen Freisetzungsrates, die auch bei weiterer Steigerung der Rührgeschwindigkeit nicht weiter ansteigt. Für die folgenden Versuche wurde dementsprechend die Rührgeschwindigkeit auf das hier untersuchte Maximum festgesetzt, um eine Abhängigkeit der Freisetzung vom Suspenderzustand auszuschließen. Neben der Rührgeschwindigkeit ist der Feststoffgehalt der Suspension entscheidend für den Stoffaustausch zwischen Feststoff und Fluid. Abb. 4.21 zeigt die Stärkekonzentration in Lösung, in Abhängigkeit des Feststoffvolumengehaltes zu Beginn der Extraktion exemplarisch für zwei Extraktionstemperaturen. Im untersuchten Bereich steigt die gelöste Stärkemenge quadratisch mit der Erhöhung der eingesetzten partikulären Stärke an. Daraus lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Zum einen ist die Menge an freigesetztem Material noch deutlich unter der Sättigungskonzentration. Zum anderen ist die Suspension immer noch ausreichend verdünnt, so dass kein vermehrter Partikel-Partikel-Kontakt die Freisetzung von Polymeren behindert. Würde einer der beiden Fälle oder beide zutreffen, müsste eine Änderung der Steigung des funktionellen Zusammenhangs in Richtung eines flacheren Kurvenverlaufs bzw. in Richtung eines asymptotischen Grenzwerts vorliegen.



**Abb. 4.20** Freisetzung von Stärkepolymeren in Abhängigkeit der Rührer Reynoldszahl  $Re_R$

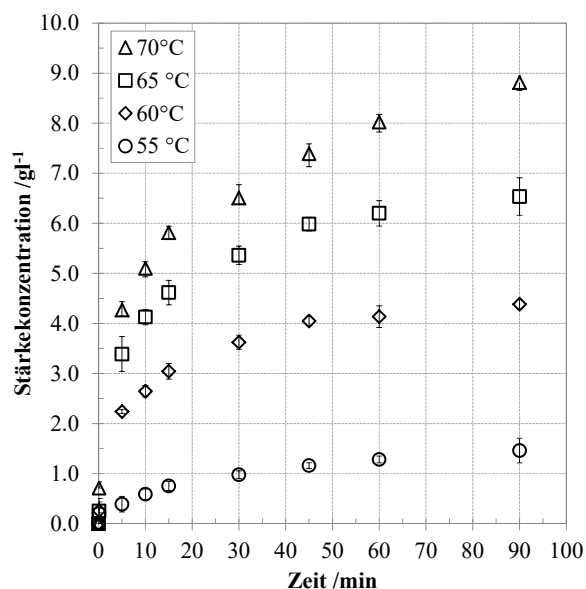


**Abb. 4.21** Freigesetzte Stärkemenge in Abhängigkeit des Feststoffvolumengehaltes der Stärkesuspension

Abb. 4.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Menge an freigesetzter Stärke aus partikulärer Stärke. Als Variationsparameter ist analog zu den Untersuchungen zur Wasseraufnahme der Partikeln sowie der Quellungskinetik die Temperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl die Freisetzungsgeschwindigkeit, als auch die maximal freigesetzte Menge an Stärkepolymeren zu. Der prinzipielle Verlauf der Polymerfreisetzung ist analog der Wasseraufnahmekinetik der partikulären Stärke in Abb. 4.16 aufgetragen. Während jedoch die Wasseraufnahme bei allen untersuchten Temperaturen nach spätestens 30 Minuten zum Erliegen kommt und sich ein konstanter Gleichgewichtswert  $c_v$ /- einstellt,

schreitet die Polymerfreisetzung auch darüber hinaus fort. Insbesondere für die Freisetzung bei 70 °C wird deutlich, dass die Freisetzung ab ca. 30 Minuten einem abweichenden Verhalten folgt.

Naheliegender ist, dass zu Beginn die Freisetzung aus der porösen bzw. geschichteten Partikelstruktur erfolgt. Für hohe Temperaturen findet eine zunehmende Desintegration der Partikel statt, die in einem Platzen bzw. Aufreißen der Partikel resultiert. Ab diesem Moment steigt die zum Stoffaustausch mit der Umgebung zur Verfügung stehende Oberfläche erheblich und der Transport ist nicht mehr nur über die Porenstruktur möglich. Dies geht mit einer vermehrten Freisetzung einher.



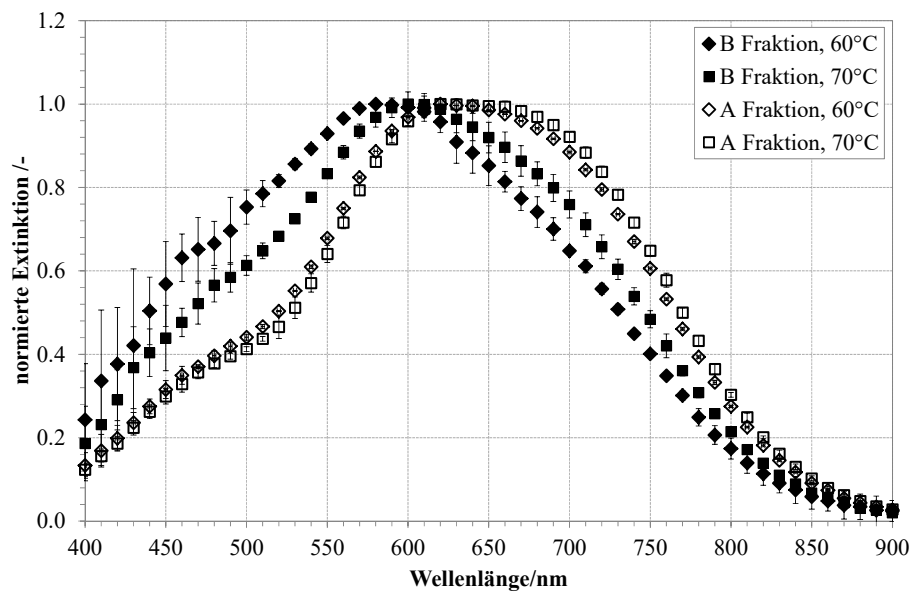
**Abb. 4.22** Freisetzung von Stärkepolymeren aus partikulärer industriell aufbereiteter Stärke in Abhängigkeit von Zeit und Extraktionstemperatur für  $c_V = 0.03$

Der Umstand, dass die Menge an freigesetztem Material in hohem Maße von der Temperatur abhängt, lässt sich damit begründen, dass zunächst eine Hydratisierung der inneren Struktur der Partikel stattfinden muss. Dies macht auch semikristalline und kristalline Bereiche einer Extraktion zugänglich. Ist dies nicht oder nur eingeschränkt erfüllt, wie am Beispiel von 55 °C deutlich wird, kann lediglich ohnehin amorphes Material aus der Partikel austreten.

### *Freisetzung in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße*

Aus dem Literaturüberblick zur Stärkestruktur geht hervor, dass grundlegende Unterschiede zwischen großen A-Stärkepartikeln und kleinen B-Stärkepartikeln vorliegen. Die Fraktionierung von Gerstenstärke im Abweiseradwindsichter erlaubte es, homogene Fraktionen der genannten Stärkepartikeln zu erzeugen, die zur Untersuchung der Freisetzung von Stärkepolymeren herangezogen wurden. Abb. 4.23 zeigt die Absorptionsspektren der Freisetzungsergebnisse aus A- und B-Stärkepartikeln in Abhängigkeit der Temperatur während einer Extraktionszeit von 30 Minuten. Die Zusammensetzung der Polymere in Lösung unterscheidet sich deutlich. Die aus A-Partikeln extrahierten Polymere weisen

ein Spektrum analog zu den Untersuchungen der industriell aufbereiteten Gerstenstärke auf. Die Extraktionstemperatur hat einen geringen Einfluss auf die Anteile der Polymere in Lösung. Demgegenüber wird deutlich, dass die Freisetzungsergebnisse aus B-Stärkepartikeln einen erhöhten Anteil an Amylopektin aufweisen. Zudem ist die Zusammensetzung sehr stark von der Temperatur abhängig. Der Anteil an lipidgebundener Amylose sowie strukturelle Eigenschaften der Polymerkettenanordnung [4] werden in der Literatur als ursächlich beschrieben. Auch unterschiedliche Amylosegehalte der Stärkefraktionen an sich werden zur Begründung angeführt. Enzymatische Messungen (vgl. Abb. 4.15) des Amylosegehaltes haben keine Unterschiede der beiden Fraktionen ergeben, wodurch dies für die untersuchte Stärke nicht zutrifft.



**Abb. 4.23** Absorptionsspektren der mit Lugol'scher Lösung angefärbten Freisetzungsergebnisse aus unterschiedlichen Primärpartikelgrößen in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Extraktionszeit von 30 min

Die Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften erscheinen plausibel, berücksichtigt man die zeitliche Entwicklung der Polymerfreisetzung. In Abb. 4.24 ist der zeitliche Verlauf für die A-Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Extraktion nahezu analog zu der Freisetzung aus der industriell gereinigten Gerstenstärke verläuft. Dies ist vor dem Hintergrund zweier unterschiedlicher Ursprungserstsorten, unterschiedlicher Jahrgänge sowie dem Umstand, dass die Stärkeisolierung mittels unterschiedlicher Verfahren stattfand, bemerkenswert. Daraus wird ersichtlich, dass Jahrgangs- und Sortenschwankungen mitunter nicht groß ausfallen müssen. Ein anderes Bild ergibt sich für die Freisetzung aus B-Stärkepartikeln in Abb. 4.25. Die insgesamt aus der Partikel extrahierte Stärkemenge ist im Vergleich zur A-Stärkefraktion wesentlich niedriger, wenngleich die eingesetzte Stärkemasse analog gewählt wurde. B-Stärkekörner weisen keine Oberflächenporen auf [199], wodurch der Transport zur Kornoberfläche verlangsamt ist bzw. nicht stattfindet. Weiterhin ist die innere Struktur deutlich kompakter und die Amylopektinketten untereinander deutlich

vernetzter als bei A-Stärkepartikeln, aufgrund der in B-Stärkekörnern insgesamt kürzeren Amylopektinketten [4]. Der Schluss liegt somit nahe, dass eine vergleichbare Freisetzung erst mit der Desintegration der Partikel einhergeht. Dieser Umstand tritt erst mit deutlich erhöhten Temperaturen und entsprechenden Einwirkzeiten auf.

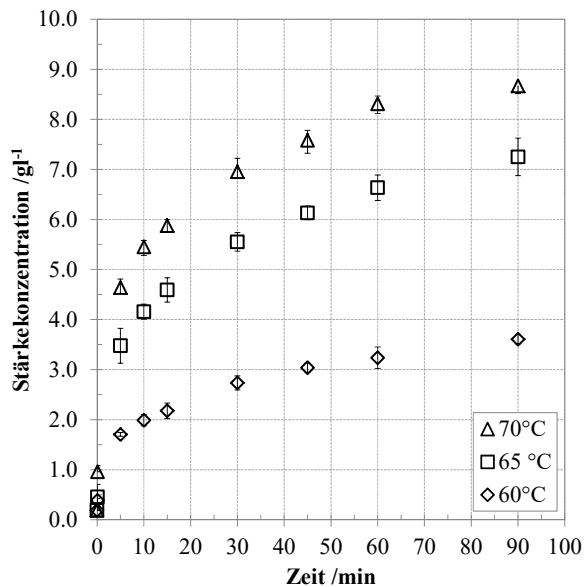


Abb. 4.24 Stärkepolverfreisetzung aus partikulärer A-Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur für  $c_V = 0.03$

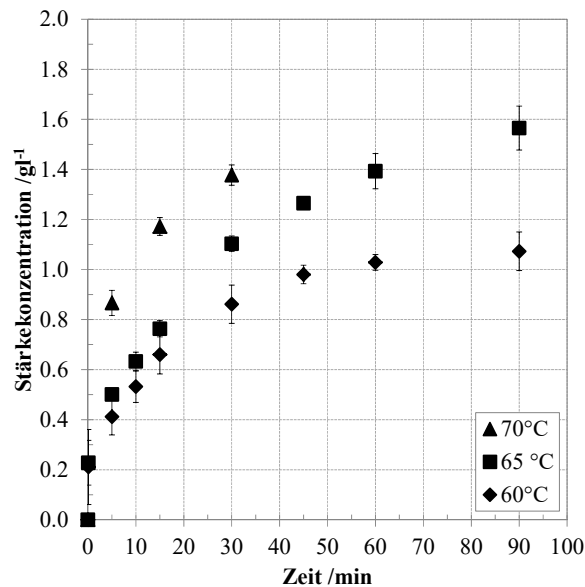


Abb. 4.25 Stärkepolverfreisetzung aus partikulärer B-Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur für  $c_V = 0.03$

### Schlussfolgerungen aus der Charakterisierung der Verkleisterungsprozesse

Es wird deutlich, dass die bei der Verkleisterung ablaufenden Prozesse in einem weiten Bereich zeit- und temperaturabhängig sind. Hinzu kommt, dass unterschiedliche Merkmale der Verkleisterung (vgl. die hier behandelten Eigenschaften), deutlich unterschiedliche Zeiterfordernisse haben. Während die Quellung innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist, dauert die Wasseraufnahme, die für wichtige strukturelle Änderungen der Stärke entscheidend ist, deutlich länger an. Nochmals länger ist die Zeiterfordernis zur Freisetzung von Polymeren aus der Partikel. Das Austreten von Polymeren geht mit Einbußen der Stabilität der Partikel einher, die schlussendlich zur völligen Desintegration der Partikeln führt. Letzteres ist insofern relevant, da erst dann die Stoffaustauschfläche der Partikel entscheidend erhöht wird. Bis zur Partikeldesintegration erfolgt der Stoffaustausch mit der umgebenden fluiden Phase lediglich über das poröse Netzwerk der Partikel.

In Bezug auf die Verkleisterung der Stärke ist demnach die Frage von Interesse, welchen Zweck die Verkleisterung erfüllen muss. Nur dann kann eine Aussage getroffen werden, ob das betrachtete Merkmal und die entsprechende Messtechnik zur Bestimmung für den Anwendungsfall sinnvoll ist. Betrachtet man den enzymatischen Stärkeabbau bei der Bierbereitung, ist es naheliegend die Verkleisterung so zu gestalten und danach auszurichten, dass die darauffolgenden Hydrolysereaktionen einfach

umzusetzendes Substrat zur Verfügung haben. Dies wird beispielsweise mit dem Kriterium, dass alle Partikeln ihre Doppelbrechungseigenschaften verloren haben, nicht umsetzbar sein. Trotz des Doppelbrechungsverlustes liegt die Stärke nach wie vor in einem partikulären Zustand und zu einem nicht unerheblichen Teil kristallin vor, der den enzymatischen Abbau vermutlich nicht uneingeschränkt zugänglich zulässt. Entscheidende andere Mechanismen müssen zum Zeitpunkt des Doppelbrechungsverlustes nicht zwangsläufig ebenfalls ausreichend fortgeschritten sein, wie am Beispiel der Wasseraufnahme sowie der Polymerfreisetzung gezeigt wurde.

## 4.5 Einfluss der Verkleisterungsprozesse auf rheologische Eigenschaften von Stärkesuspensionen

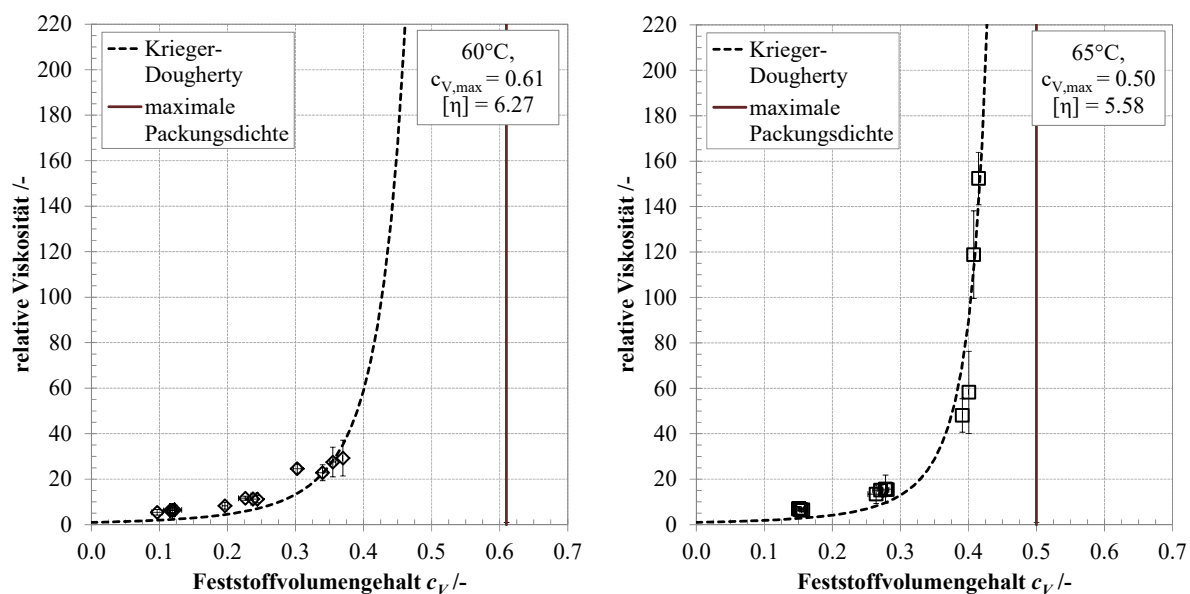
Die Verkleisterung von Stärkesuspensionen und die daran beteiligten Mechanismen nehmen erheblichen Einfluss auf deren rheologische Eigenschaften. Entsprechend dem Ansatz von EINSTEIN bzw. den darauf basierenden Weiterentwicklungen von bspw. KRIEGER & DAUGHERTY [117] (vgl. Gl. (4.5)) lässt sich die Suspensionsviskosität über einen Fluidreibunganteil (Fluidviskosität  $\eta_f$ ) und dessen Erhöhung durch im Fluid suspendierte Partikeln in Form des dimensionslosen Feststoffvolumenanteils  $c_V$  ausdrücken. Im Bereich niedriger Feststoffvolumenanteile ( $c_V < 0.1$ ) spielen vornehmlich hydrodynamische Wechselwirkungen eine Rolle, wohingegen bei höheren Gehalten auch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zu einer Viskositätssteigerung führen. SCHMIDT [172] liefert einen umfassenden Überblick über die Herleitung der entsprechenden Gleichungen sowie deren Anwendung.

$$\eta_{rel}(c_V) = \frac{\eta_{sus}}{\eta_f} = \left(1 - \frac{c_V}{c_{V,max}}\right)^{-[\eta]c_{V,max}} \quad \text{Gl. (4.5)}$$

Im Fall der Stärkeverkleisterung finden sowohl Änderungen der dispersen Phase durch die Quellung der Partikeln, als auch der fluiden Phase durch die Freisetzung von Stärkepolymeren statt. Vor diesem Hintergrund wurden sowohl die Suspensionsviskosität von unterschiedlich konzentrierten Stärkesuspensionen während isothermen Rührexperimenten, als auch die Fluidviskosität im zeitlichen Verlauf bestimmt. Der Quotient aus Suspensionsviskosität und Fluidviskosität ergibt die relative Viskosität. Zusätzlich dazu wurden der Feststoffvolumenanteil der Suspension und insbesondere dessen Änderung einerseits durch die Quellung der Stärkepartikeln und andererseits durch die Wasseraufnahme der Partikeln experimentell bestimmt (vgl. Kapitel 3.3.5). Untersucht wurden drei unterschiedlich konzentrierte Stärkesuspensionen und deren Änderungen in den angesprochenen Merkmalen.

Aus Abb. 4.26 geht die Auftragung der relativen Viskosität über den Feststoffvolumenanteil für die Temperaturen 60 °C (links) und 65 °C (rechts) hervor. Die relative Viskosität ist vergleichsweise niedrig, was auf den geringen Beitrag der Fluidviskosität zurückzuführen ist. Im untersuchten Bereich der Feststoffvolumenanteile waren alle Fluidviskositäten im Bereich der Wasserviskosität (vgl. Tab. 7.5 im Anhang). Wie aus Abb. 4.21 hervorgeht, steigt die Polymerkonzentration in Lösung mit dem Fest-

stoffvolumengehalt an, weswegen davon auszugehen wäre, dass sich der Beitrag der Fluidviskosität zur Suspensionsviskosität bei höheren Konzentrationen ebenso erhöht. Da das im untersuchten Bereich nicht der Fall ist, liegt es nahe, dass eine deutliche Viskositätszunahme der fluiden Phase erst bei höheren Konzentrationen auftritt. Die Änderung des Feststoffvolumengehalts (vgl. Abb. 7.2) der Suspensionen geht schnell von statten, was mit den Ergebnissen der Partikelgrößenänderung von Stärke in Abb. 4.12 gut übereinstimmt. Der experimentelle Verlauf der relativen Viskosität lässt sich mit Gl. (4.5) annähern. Als Regressionsparameter wurden die „intrinsic Viskosität  $[\eta]^{c^*}$ “ sowie der theoretische maximale Feststoffvolumengehalt  $c_{V,max}$  herangezogen. Mittels kleinster Quadrate Regression ergibt sich der in Abb. 4.26 aufgetragene Verlauf für die experimentellen Daten. Die darin enthaltene „intrinsic Viskosität“ stellt ein Maß für die Abweichung der Partikelform von der einer Kugel dar. Für kugelförmige Partikeln ermittelt EINSTEIN einen Wert von  $[\eta] = 2.5$ . Aus den in Abb. 4.18 dargestellten REM Aufnahmen geht die Abweichung von der Kugelform hervor. Mit zunehmender Wasseraufnahme tritt eine Faltung der ellipsoiden Partikeln auf, die durch den ermittelten Koeffizienten ausgedrückt wird. Der maximale Feststoffvolumengehalt stellt eine theoretische Größe dar, die ausagt, dass ab diesem Gehalt kein Fließen der Suspension mehr stattfindet [172]. In Gl. (4.5) ist dies der Fall, wenn  $\eta_{rel} \rightarrow \infty$  verläuft. Vergleichbare Werte, die für Reisstärkesuspensionen ermittelt wurden, werden von JACQUIER [93] mitgeteilt.



**Abb. 4.26** Entwicklung der relativen Viskosität von Stärkesuspensionen während der Quellung in Abhängigkeit der Temperatur (links, 60 °C; rechts, 65 °C) bei konstanter Scherrate von  $18.9 \text{ s}^{-1}$

Aus der Auftragung wird deutlich, dass der Viskositätsanstieg, der bei der Verkleisterung von Stärke auftritt (vgl. Abb. 4.3), vornehmlich durch die disperse Phase verursacht wird. Die Änderungen der

\* Die *intrinsic Viskosität*  $[\eta]$  stellt im Bereich der Anwendung der Gleichung nach KRIEGER & DAUGHERTY lediglich einen Anpassungsparameter dar, der analog der Feststoffvolumenkonzentration dimensionslos ist. Die Ausweisung als *Viskosität* ist damit insofern unglücklich, da *nicht* die physikalische Einheit einer Zähigkeit vorliegt. Die übliche Terminologie wurde aus Gründen der Analogie zu den zitierten Literaturstellen dennoch beibehalten.

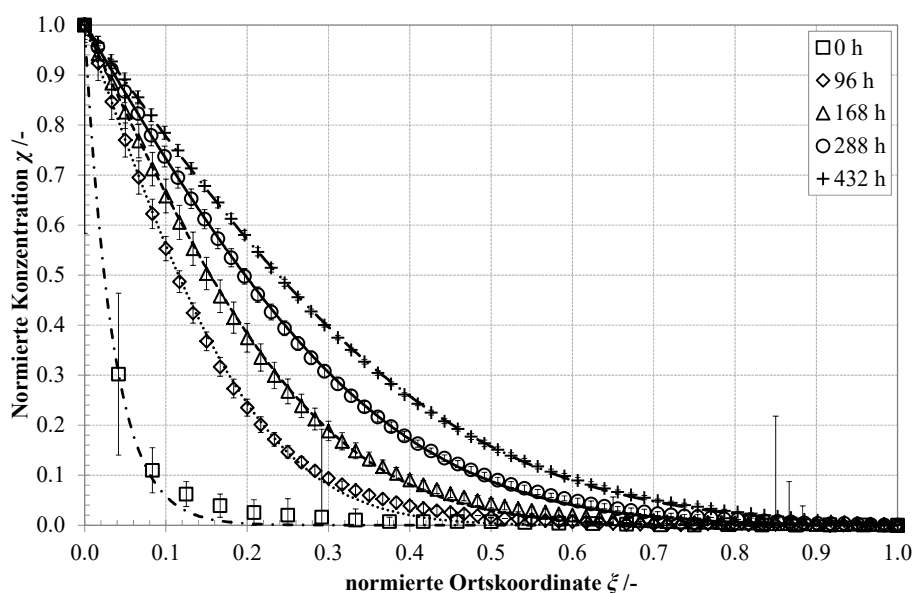


fluiden Phase spielen im untersuchten Konzentrationsbereich eine untergeordnete Rolle. Über Analysemethoden zur Verkleisterungstemperaturbestimmung, die auf Viskositätsmessungen basieren, werden demnach vornehmlich die Partikelgrößenänderungen durch Quellung erfasst. Wie gezeigt wurde, spielt die Polymerfreisetzung für die Viskositätsentwicklung eine untergeordnete Rolle, für den Strukturverlust der Partikeln und deren Auflösung jedoch eine erhebliche. Da die Zeiterfordernis für Quellung und Polymerfreisetzung deutlich voneinander abweicht, lässt die Entwicklung der Suspensionsviskosität, die vornehmlich ersteres erfasst, nur teilweise auf den Fortschritt der Verkleisterung schließen.

## 4.6 Diffusionskoeffizienten von Stärkopolymeren in wässriger Lösung

Die unter Kapitel 4.4.4 beschriebene Freisetzung von Stärkopolymeren aus partikulärer Stärke stellt einen Stoffaustausch zwischen disperser und kontinuierlicher Phase dar. Vor diesem Hintergrund sind die Transportkoeffizienten der übertragenen Substanz von Interesse. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden die in Kapitel 3.4 beschriebenen Methoden zur experimentellen Bestimmung von molekularen Diffusionskoeffizienten verwendet.

In Abb. 4.27 ist die mittels optischer Methode ermittelte örtliche Konzentrationsverteilung der diffundierenden Polymere in Abhängigkeit der Diffusionszeit dargestellt. Weiterhin wurden die experimentellen Daten mittels der Lösung des vorliegenden Diffusionsproblems unter Berücksichtigung der entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen (vgl. Kapitel 3.4.2) angepasst. Unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten ergibt sich der Diffusionskoeffizient als Regressionsparameter für jeden Zeitpunkt.



**Abb. 4.27** Konzentrationsverläufe der *Turbiscan™* Messungen in Abhängigkeit von Zeit und Ort mit Anpassung nach dem 2. Fick'schen Gesetz

Die mittels kleinster-Quadrate-Regression errechneten Werte gehen aus Tab. 4.2 hervor. Es zeigt sich, dass die Werte für die jeweiligen Zeitpunkte um einen mittleren molekularen Diffusionskoeffizienten von  $D_f = 2.31 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  schwanken. Vor dem Hintergrund der aufwändigen Probenvorbereitung ist die Schwankungsbreite, die hier als Konfidenzintervall mit einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95 % angegeben ist, als sehr zufriedenstellend einzustufen.

Wie aus der Versuchsbeschreibung hervorgeht, wurden für die Diffusionsexperimente Stärkopolymerlösungen verwendet, die aus den beschriebenen Extraktionsexperimenten bei 60 °C für 60 min erhalten wurden. Die spektralphotometrischen Messungen der Polymerlösungen haben gezeigt, dass innerhalb der Lösungen eine Mischung aus Amylose und Amylopektin vorliegt. Weiterhin ist bei den Poly-

meren von einer polydispersen Verteilung der Kettenlänge auszugehen. Der berechnete Diffusionskoeffizient stellt somit einen gemittelten Wert über die in der Lösung enthaltenen Polymere dar.

**Tab. 4.2 Diffusionskoeffizienten als Anpassungsparameter der Regression der instationären Diffusionsgleichung**

Messzeitpunkt	Diffusionskoeffizient	Gemittelter Diffusionskoeffizient
/h	$/10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$/10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
96	2.26±0.06	
168	2.39±0.09	
288	2.31±0.04	2.31±0.08
432	2.27±0.03	

Nachteilig an der verwendeten Methode ist der Umstand, dass eine Temperierung des Messsystems nur schwer möglich ist. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden konstante Umgebungsbedingungen von 24 °C eingehalten. Da andere und vor allem prozessrelevantere Temperaturen nicht umsetzbar waren, wurde zur Ermittlung von Transportkoeffizienten bei höheren Temperaturen als auch zur Validierung der ermittelten Werte, die Methode der Diaphragmazelle angewendet. Dieses System erlaubt neben der aktiven Temperierung auch eine deutlich einfachere Handhabung, da Verfälschungen der Ergebnisse durch konvektive Einflüsse bei entsprechender Membranwahl ausbleiben. Die mittels Diaphragmazelle ermittelten Diffusionskoeffizienten für 24 °C und 60 °C gehen im Vergleich zu Literaturwerten und dem mittels *Turbiscan*<sup>TM</sup> bestimmten Wert aus Tab. 4.3 hervor. Alle eigenen experimentellen Werte liegen in einem vergleichbaren Bereich mit vorliegenden Literaturwerten. Berücksichtigt man die große Schwankungsbreite der Molekülgrößen, die Stärkopolymere von Natur aus haben, ist dies zur Einordnung der Plausibilität der Ergebnisse zufriedenstellend.

**Tab. 4.3 Molekulare Diffusionskoeffizienten von Stärkopolymeren in Wasser**

Temperatur	Diffusionskoeffizient	Methode	Autor
/°C	$/10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
24	2.31±0.08	<i>Turbiscan</i> <sup>TM</sup>	
24	0.61±0.02	Diaphragma	Eigene Messung
60	1.00±0.01	Diaphragma	
24	1.0±0.2	NMR	CALLAGHAN [33]
25	3.2 – 6.5	PFG NMR	LIM ET AL. [128]
24	5.6±0.1	Quasielastische Lichtstreuung	RING ET AL. [163]

Die experimentell mittels Diaphragmazelle bestimmten Diffusionskoeffizienten nehmen mit der Temperatur zu, was zu erwarten war. Nichtsdestotrotz liegen die Werte deutlich unter den mittels *Turbiscan*<sup>TM</sup> ermittelten. Die möglichen Ursachen für die auftretende Diskrepanz sind vielschichtig. Obwohl die Reproduzierbarkeit der optischen Methode gut ist, ist das Experiment sehr anfällig für Verfälschungen durch konvektiven Transport und insbesondere Thermokonvektion, was zu einer schnelleren

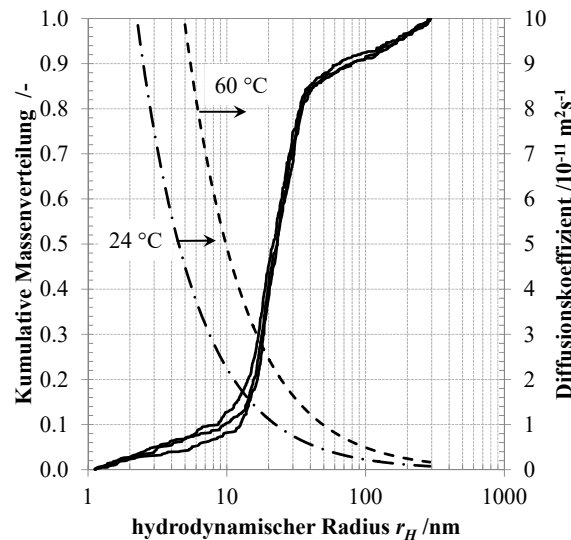
Durchmischung führt, die sich in den erhöhten Werten niederschlägt. Dies wurde zwar durch geeignete Isolationsmaßnahmen des Messsystems bzw. konstante Umgebungsbedingungen weitgehend vermieden, kann jedoch nicht ganz ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist die Fehlerquelle die vom Prinzip des optischen Experiments selbst herrührt. Die Messung basiert auf der örtlichen Bestimmung des durch die Probe transmittierten Lichts einer NIR-Lichtquelle. Die Lichtwellenlänge liegt bei 850 nm. Um eine Absorption der Stärkopolymere zu gewährleisten, wurden die Proben mit Kaliumjodidlösung angefärbt. Aus den ermittelten Absorptionsspektren von Stärkopolymerlösungen geht hervor, dass das Absorptionsmaximum von Amylopektin bei 510 nm sowie das von Amylose bei 620 nm liegt. Daraus ist ersichtlich, dass die mittels der optischen Diffusionsmethode bestimmten gemittelten Koeffizienten die enthaltenen Amylopektinpolymere nur zu einem geringen Teil wiedergeben können, da Amylopektinjodkomplexe bei der vorliegenden Wellenlänge lediglich minimal absorbieren (vgl. Abb. 4.19). Weil es sich bei Amylopektin im Vergleich zu Amylose um deutlich größere und zusätzlich dazu stark verzweigte Polymere handelt, ist es naheliegend, dass die Methode vorwiegend kurzkettige Amylosepolymere erfasst. Aus der geringeren Molekülgröße resultiert der höhere mittlere Diffusionskoeffizient der optischen Methode. Bei der Diaphragmazellenmethode tritt die unterschiedliche Beweglichkeit der unterschiedlich großen Moleküle ebenso auf. Bei der Auswertung fällt das jedoch nicht ins Gewicht, da der aus den Konzentrationsdaten zu Beginn und zum Ende des Experiments errechnete Diffusionskoeffizient einen über die Diffusionszeit gemittelten Wert darstellt (vgl. Gl. (3.19)). Damit gehen auch Moleküle in die Auswertung ein, die langsamer durch die Membran diffundieren.

Um dem Umstand der Molekülkettenlängenverteilung sowie der Polymerverzweigung Rechnung zu tragen, bieten sich Methoden wie beispielsweise die dynamische Feldflussfraktionierung [210] oder Größenausschlusschromatographie an. Für einzelne Proben konnte die Molekülgrößenverteilung der verwendeten Polymerlösung mittels dynamischer Feldflussfraktionierung bestimmt werden\*. Die Verteilung des hydrodynamischen Radius  $r_H$  ist in Abb. 4.28 aufgetragen. Im Bereich niedriger Radien ist die Abweichung zwischen den Messungen relativ groß. Dies begründet sich darin, dass die Auflösungsgrenze des Lichtstredetektors des Messgeräts im Bereich zwischen 10 nm und 15 nm liegt. Mit Gl. (2.19) nach EINSTEIN [57] lassen sich Diffusionskoeffizienten unter Kenntnis der Molekülgröße der diffundierenden Substanz sowie der Viskosität der umgebenden Phase berechnen. Für die Temperaturen 24 °C und 60 °C ist die Diffusionskoeffizientenverteilung über den hydrodynamischen Radius auf der rechten Ordinate in Abb. 4.28 dargestellt.

Der über den hydrodynamischen Radius gemittelte Diffusionskoeffizient ergibt sich für 24 °C zu  $0.43 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  sowie für 60 °C zu  $0.94 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dies entspricht gerade den mittleren Werten, die aus den Konzentrationsdaten der Experimente an der Diaphragmazelle berechnet wurden. Anhand der

\* Die Messung der Molekulargewichts- sowie Molekülgrößenverteilungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Ing. G. Krebs (Lehrstuhl für Brau- und Getränke-technologie, TU München, Freising) mittels dynamischer asymmetrischer Feldflussfraktionierung durchgeführt.

Messungen zur Verteilung des hydrodynamischen Radius der Polymere und der daraus berechneten Diffusionskoeffizienten bestätigt sich die Vermutung, dass die Messungen der Diaphragmazelle die tatsächliche Zusammensetzung im Mittel besser abbildet, als die optische Methode mit dem *Turbiscan<sup>TM</sup>*. Bei letzterem Experiment sind große Amylopektinmoleküle unterrepräsentiert und führen zu einer fälschlicherweise zu hohen mittleren Molekülbeweglichkeit.



**Abb. 4.28** Verteilung des hydrodynamischen Radius der Moleküle in der Stärkopolymerlösung und daraus nach EINSTEIN berechnete Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur

Wenngleich Methoden zur Molekülgrößenbestimmung und deren Verteilung sehr detaillierte Informationen liefern und eine Differenzierung der Beweglichkeit in Abhängigkeit der Molekülgröße möglich machen, ist der apparative und finanzielle Aufwand im Vergleich zu den hier angewandten Methoden sehr hoch. Für die Absicht einer makroskopischen Betrachtung ist der Informationsgehalt einer mittleren Diffusionsgeschwindigkeit ausreichend. Aufgrund der langen Versuchszeiträume, die für die Diffusionsexperimente nötig sind, war es nicht möglich, adäquate Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit des molekularen Diffusionskoeffizienten der Polymere durchzuführen. Aus Experimenten mittels Feldgradienten NMR (PFG NMR) an unterschiedlichen Amyloselösungen konnten LIM ET AL. [128] zeigen, dass der Diffusionskoeffizient in einem großen Bereich konzentrationsunabhängig ist. Dementsprechend ist die hier getroffene Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit plausibel.

Anhand der ermittelten mittleren molekularen Diffusionskoeffizienten lassen sich mit empirischen dimensionslosen Korrelationen (vgl. Kapitel 2.2.3) Stofftransportfaktoren für das jeweilige betrachtete System in Abhängigkeit der Strömungsbedingungen berechnen.

## 4.7 Enzymatische Stärkedegradation

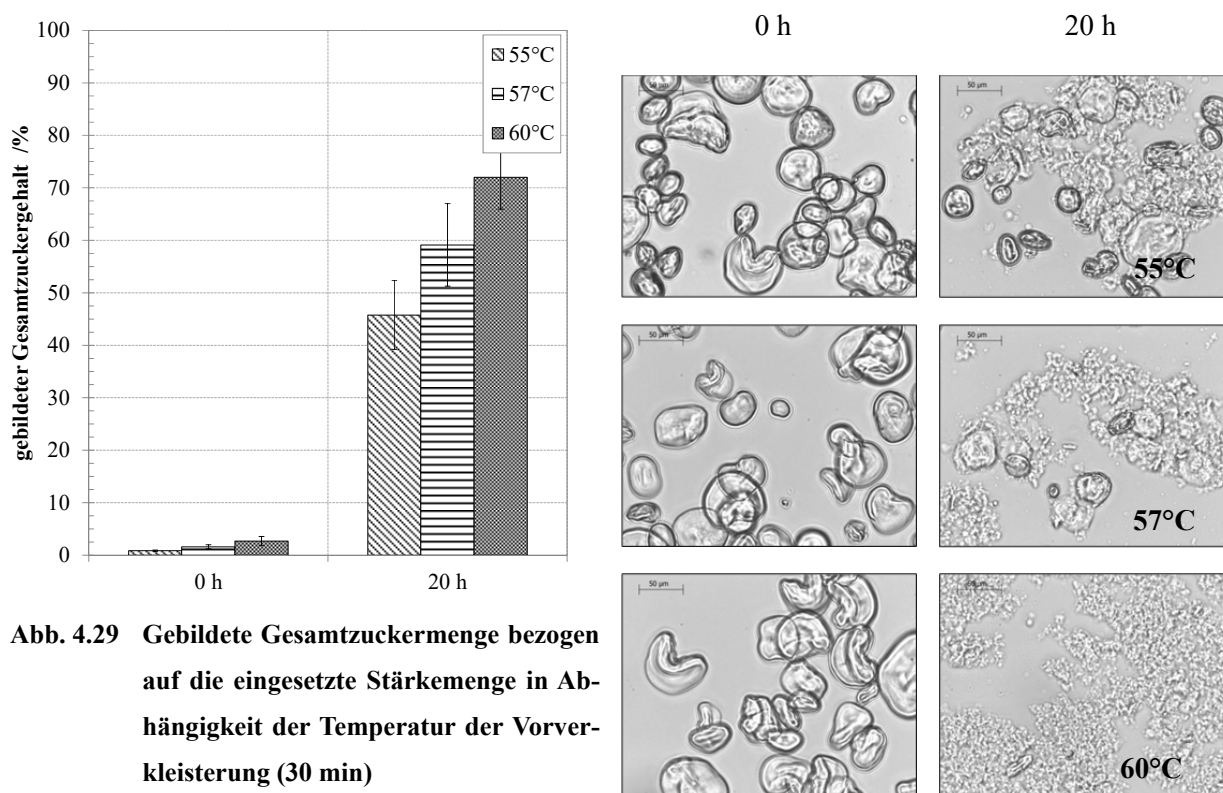
In den vorhergehenden Kapiteln wurden die bei der Verkleisterung von Stärke beteiligten Prozesse eingehend beschrieben. Es wurde zum einen deutlich, dass die Verkleisterung mehrere Teilprozesse umfasst, die sich weitestgehend isoliert voneinander erfassen lassen. Zum anderen wurde die Abhängigkeit des enzymatischen Abbaus von der Verkleisterung qualitativ anhand der Entwicklung der Maischesuspensionsviskosität aufgezeigt. Im Folgenden soll der enzymatische Abbau an definiert verkleisterten Stärkepartikeln ebenso aufgezeigt werden, wie der Abbau von Stärkepolymeren, die während der Verkleisterung in Lösung gehen.

### 4.7.1 Einfluss der Verkleisterung auf den enzymatischen Abbau partikulärer Stärke

Einen der Mechanismen der Verkleisterung stellt die strukturelle Änderung von kristalliner und semikristalliner Stärke hin zum Amorphen durch Hydratisierung in der Partikel dar. Die Strukturänderung geht mit einem Verlust der Doppelbrechung einher, wie unter Kapitel 4.4.1 gezeigt wurde. Um die Abhängigkeit des enzymatischen Abbaus von der Verkleisterung zu quantifizieren, ist es notwendig die Hydrolyse so zu gestalten, dass die Verkleisterungsmechanismen während der Hydrolyse nicht weiter voranschreiten. Aus diesem Grund wurde die enzymatische Hydrolyse bei 30 °C durchgeführt. Wie aus den Experimenten zur Charakterisierung der Verkleisterungsmechanismen hervorgeht, sind bei dieser vergleichsweise niedrigen Temperatur alle beteiligten Mechanismen auf ein Minimum reduziert und sehr langsam.

Die Temperaturabhängigkeit der gebildeten Zuckermenge während der enzymatischen Hydrolyse geht aus Abb. 4.29 hervor. Die Stärkepartikeln wurden vor Beginn der Hydrolyse für 30 min bei der entsprechenden Temperatur vorverkleistert. Wenngleich die gebildete Zuckermenge zum Kontrollzeitpunkt direkt zu Beginn der Hydrolyse (0 h) sehr niedrig ist, kann eine Abhängigkeit von der Temperatur der Vorverkleisterung ermittelt werden. Umso deutlicher fällt die Aussage nach 20 stündiger Hydrolysezeit aus. Mit steigender Vorverkleisterungstemperatur nimmt auch die gebildete Zuckermenge zu. Einen optischen Eindruck des Stärkezustandes vermittelt die Bildfolge in Abb. 4.29 (rechts). Die linke Bildreihe zeigt den Zustand der Stärkepartikeln zu Beginn der Hydrolyse in Abhängigkeit der drei untersuchten Vorverkleisterungstemperaturen. Es wird deutlich, dass mit steigenden Temperaturen die Partikelform und -struktur deutlichen Veränderungen ausgesetzt sind. Während bei 55 °C noch weitgehend native Stärkepartikeln in der Probe enthalten sind, ist dies bei 60 °C nicht mehr der Fall. Die Partikeln falten sich charakteristisch und die Dichteabnahme in Folge der Wasseraufnahme wird an der Kontrastabnahme deutlich. Nichtsdestotrotz sind nach 30 minütiger Vorverkleisterung noch partikuläre Strukturen vorhanden. Der Einfluss auf den enzymatischen Abbau durch die unterschiedliche Behandlung der Vorverkleisterung geht aus der rechten Bildreihe hervor, die den Zustand der Stärkeprobe nach einer Hydrolysezeit von 20 h abbildet. Intakte Partikeln oder Strukturen, die als Parti-

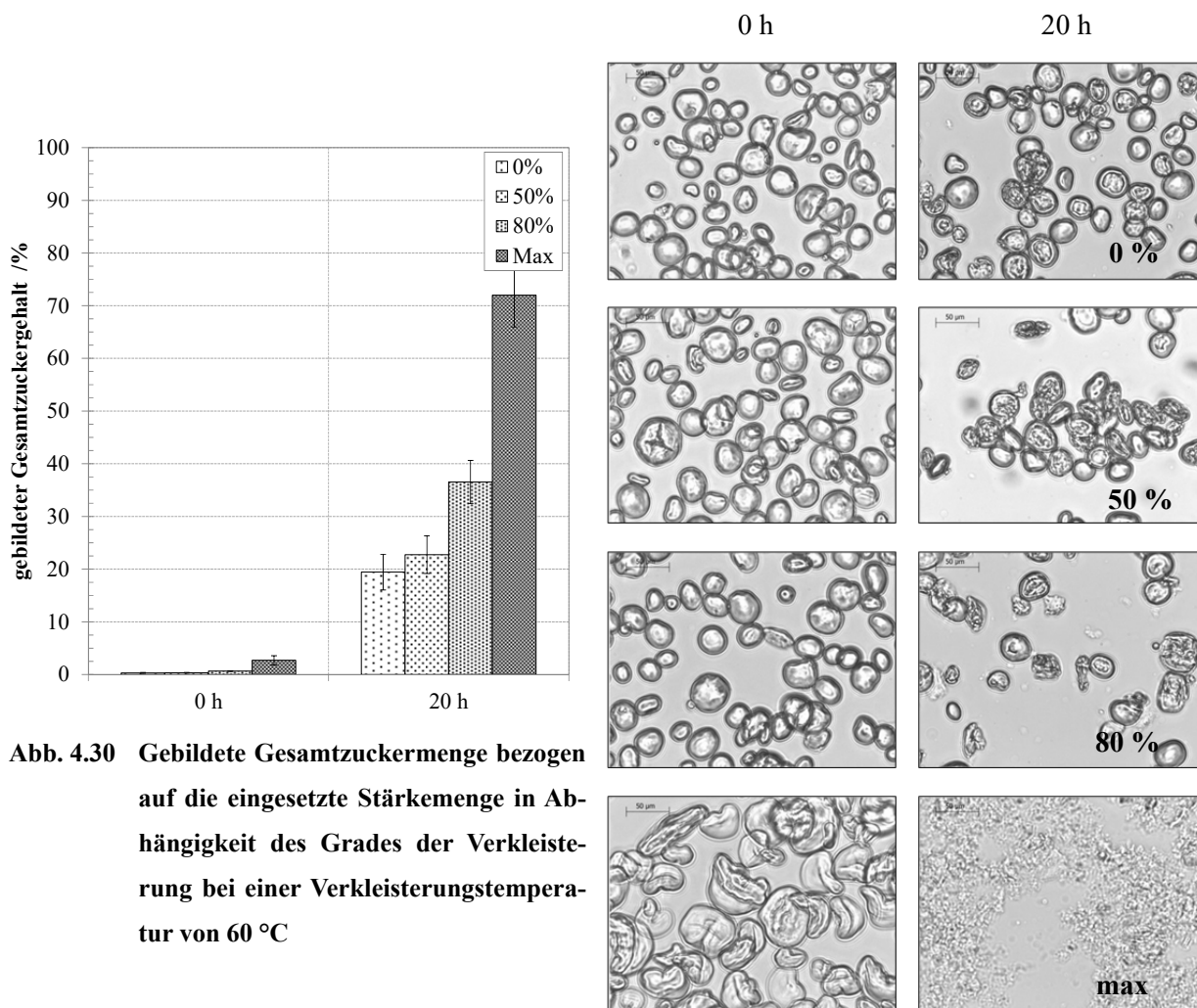
keln bezeichnet werden können, sind in der bei 60 °C vorbehandelten Probe nicht zu finden. Bei den anderen Temperaturen der Untersuchung sind intakte Partikeln zunehmend enthalten, je niedriger die Temperatur ist.



**Abb. 4.29** Gebildete Gesamtzucker­menge bezogen auf die eingesetzte Stärkemenge in Ab­hängigkeit der Temperatur der Vorver­kleisterung (30 min)

Um eine definierte Verkleisterung der Partikeln zu gewährleisten, wurde das Merkmal der Strukturänderung und der damit verbundene Doppelbrechungsverlust herangezogen. Entsprechend der in Abb. 4.11 dargestellten Kinetik des Doppelbrechungsverlustes wurden die Stärkepartikeln mit der unter Kapitel 3.5 beschriebenen Methodik vorverkleistert und einer enzymatischen Hydrolyse bei 30 °C unterzogen. Abb. 4.30 zeigt die gebildete Zuckermenge in Abhängigkeit des Vorverkleisterungsgrades für eine konstante Vorverkleisterungstemperatur von 60 °C. Als Extremwerte wurden *keine* Vorverkleisterung gewählt, was gleichbedeutend mit dem Abbau am nativen Stärkepartikel ist, sowie eine 30 minütige Vorverkleisterung. Die in der Schlussfolgerung zu Kapitel 4.4 geäußerte Vermutung, dass die Strukturänderung der Stärke, die zum Doppelbrechungsverlust führt, nicht für eine vollumfängliche Stärkehydrolyse ausreicht, bestätigt sich anhand der Ergebnisse der Versuchsreihe. Selbst für einen Verkleisterungsgrad von 80 % verbleibt ein Großteil der Partikeln in ihrer nativen Form, wie aus der linken Bildreihe hervorgeht. Erst mit der intensiven Vorverkleisterung von 30 min ist dies nicht mehr der Fall und die gebildete Zuckermenge verdoppelt sich annähernd. Anhand der mikroskopischen Aufnahmen, insbesondere bei einem geringen Vorverkleisterungsgrad, lassen sich qualitative Rückschlüsse auf die Lokalisation des enzymatischen Abbaus ziehen. Entsprechend den Untersuchungen von SUJKA [182] zeigt sich, dass die Porosität der Partikeln zunimmt. An Partikeln, die keinem enzymatischen Abbau ausgesetzt sind, lässt sich dies nicht ausmachen. Damit kann darauf

geschlossen werden, dass der Abbau innerhalb der Partikeln stattfindet, was eine Enzymdiffusion ins Innere der Partikeln erfordert, wie von HELBERT ET AL. [81] experimentell gezeigt wurde.



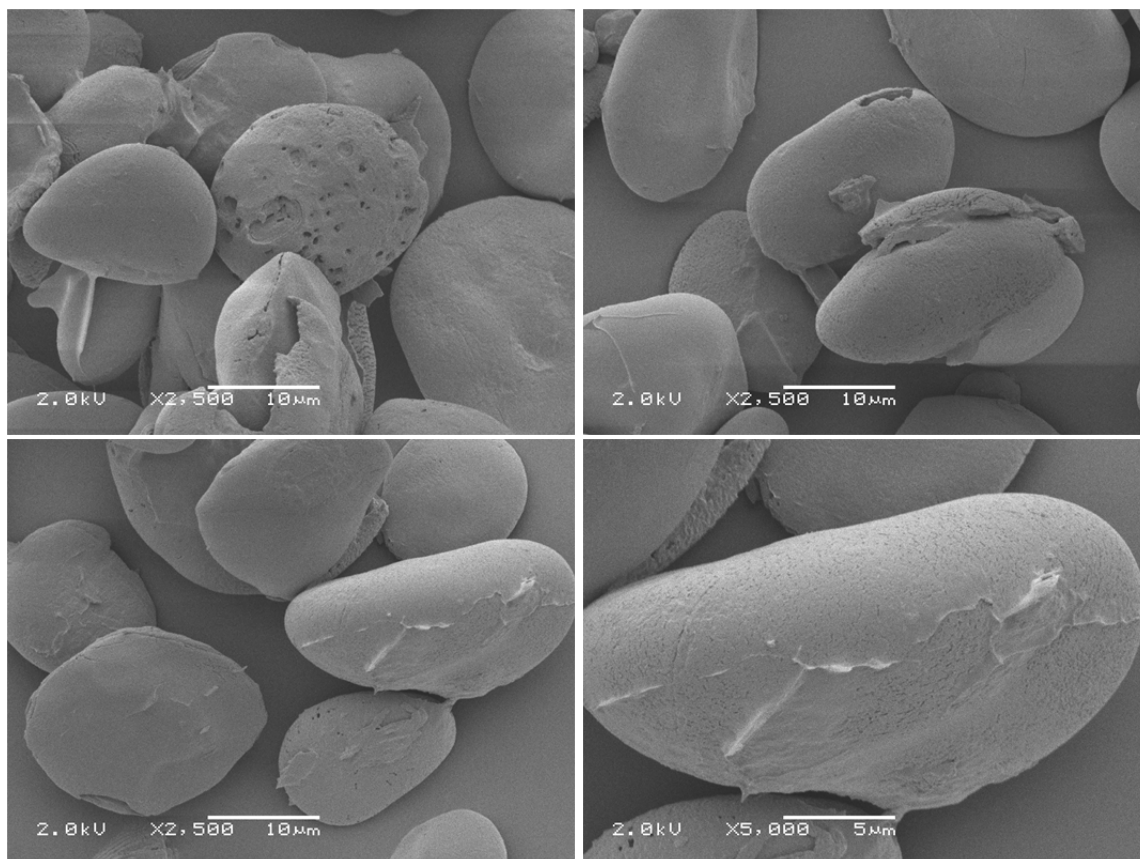
**Abb. 4.30** Gebildete Gesamtzuckermenge bezogen auf die eingesetzte Stärkemenge in Abhängigkeit des Grades der Verkleisterung bei einer Verkleisterungstemperatur von 60 °C

Die durchgeführten Experimente ermöglichen es, den enzymatischen Abbau entkoppelt von der üblicherweise gleichzeitig ablaufenden Verkleisterung zu quantifizieren. Um die Abhängigkeit der Hydrolyse vom Zustand der Stärke zu bestimmen, wurde eine variierende Intensität der Vorverkleisterung verwirklicht und ein weiterer Fortschritt der Verkleisterungsmechanismen unterbunden. Ein ähnliches Vorgehen verwendete LAURO [121], jedoch wurde die Vorverkleisterung für einen Zeitraum von drei Stunden durchgeführt, wodurch die Verkleisterungsmechanismen in allen Bereichen sehr weit vorangeschritten sind. Weiterhin verzichtete LAURO darauf die aus der Partikel extrahierten Polymere vor der Hydrolyse zu entfernen, wodurch der Anstieg an Hydrolyseprodukten bei höheren Temperaturen nicht allein durch den enzymatischen Angriff an der Partikel zu Stande kommt, sondern auch durch den Abbau von Polymeren in Lösung. Nichtsdestotrotz ist die Temperaturabhängigkeit der Vorverkleisterung qualitativ vergleichbar zu den hier angeführten Ergebnissen.

In Verbindung mit den Experimenten zur Polymerfreisetzung aus partikulärer Stärke lässt sich ableiten, dass die enzymatische Hydrolyse von Stärkepolymeren sowohl in der fluiden Phase an



extrahierten Stärkopolymeren, als auch innerhalb der Partikeln stattfindet. Innerhalb der Partikeln ist es unwahrscheinlich, dass das Enzym in der Lage ist, kristalline Strukturen zu hydrolysieren [68, 69]. Vielmehr ist davon auszugehen, dass das durch die Polymerextraktion während der Vorverkleisterung entstandene Porennetzwerk der Ort der Reaktion ist, wo lösliche Stärkopolymere abgebaut werden. Unterstützt wird dies durch die nachfolgenden REM-Aufnahmen, wo deutlich wird, dass der enzymatische Angriffsmechanismus ein deutlich poröses Netzwerk zur Folge hat (vgl. Abb. 4.31).



**Abb. 4.31 REM-Aufnahmen nach der enzymatischen Hydrolyse von partikulärer Stärke (Hydrolysetemperatur 30 °C,  $t_{\text{hydr.}} = 20$  h, keine Vorverkleisterung)**

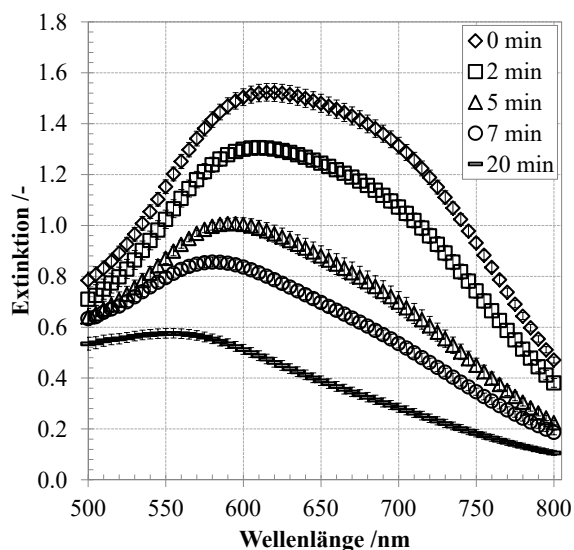
Daraus leitet sich die Frage der Kinetik des enzymatischen Abbaus ab. Aufgrund der aufwändigen Probenvorbereitung und der damit einhergehenden hohen Fehleranfälligkeit, eignet sich das vorgestellte Experiment nur bedingt zur Ermittlung eines aussagekräftigen kinetischen Zusammenhangs. Insbesondere da die Abbauprodukte aus dem Inneren der Partikeln diffusiv bis an die Partikeloberfläche transportiert und konvektiv in die fluide Phase abgeführt werden müssen, ist eine Verfälschung der Enzymkinetik durch Transportwiderstände naheliegend.

Entsprechend der Prämisse der isolierten Betrachtung von Mechanismen innerhalb der vorliegenden Arbeit sowie um die Widerstandslage zu klären, wird die Enzymkinetik anhand separater Experimente im Folgenden abgeleitet.

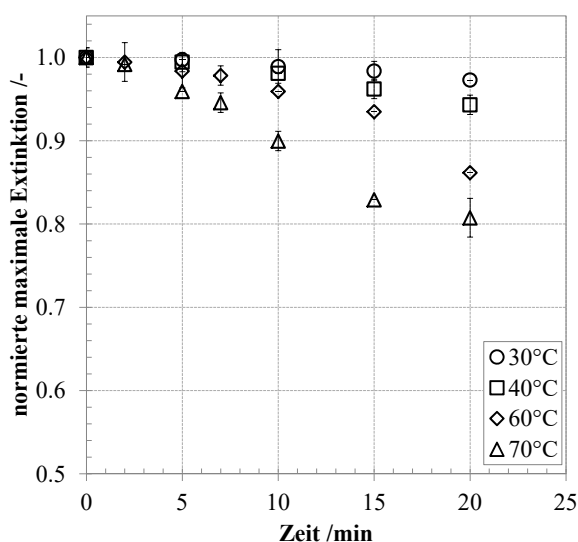
## 4.7.2 Enzymatischer Abbau von Stärkefreisetzungserzeugnissen

Die aus partikulärer Stärke extrahierten Polymere konnten mittels enzymatischer und kolorimetrischer Methoden in Kapitel 4.4.4 charakterisiert werden. Um die Kinetik des enzymatischen Abbaus von Stärkepolymeren zu bestimmen, wurden die Extraktionsprodukte isothermen Hydrolysen entsprechend der Methodik unter Kapitel 3.5 unterzogen.

In Abb. 4.32 ist die Entwicklung des Absorptionsspektrums von Jodstärkekomplexen der extrahierten Polymere exemplarisch bei einer Hydrolysetemperatur von 70 °C im zeitlichen Verlauf dargestellt. Mit zunehmender Hydrolysezeit verschiebt sich das Maximum des Absorptionsspektrums zunehmend in Richtung niedrigerer Wellenlängen. Dies ist auf die Verringerung der Amylosekettenlängen durch den enzymatischen Abbau zurückzuführen, die somit eine verminderte Jodeinlagerungskapazität aufweisen und bei niedrigeren Wellenlängen absorbieren [8, 19]. Wie bereits gezeigt wurde, enthält die Polymerlösung Amylose und Amylopektin, die sich sowohl in der Polymerkettenlänge, als auch in der Häufigkeit der Verzweigungen deutlich unterscheiden. Die Quantifizierung der Hydrolyse über die Abnahme der Jodfärbung stellt eine analytische Vereinfachung dar, die zwar Informationen zur Kettenlängenentwicklung enthält [98], diese jedoch aufgrund der unterschiedlichen Bindungsaffinitäten von Amylose und Amylopektin nur schwer quantifizierbar sind [8]. Die Grenze des Nachweises von Stärkepolymeren mittels Jodnachweis wird von unterschiedlichen Autoren bei 7 Glucoseeinheiten [75], was gerade einer Amylosehelixwindung entspricht, sowie 20 Glucoseeinheiten [98] beschrieben.



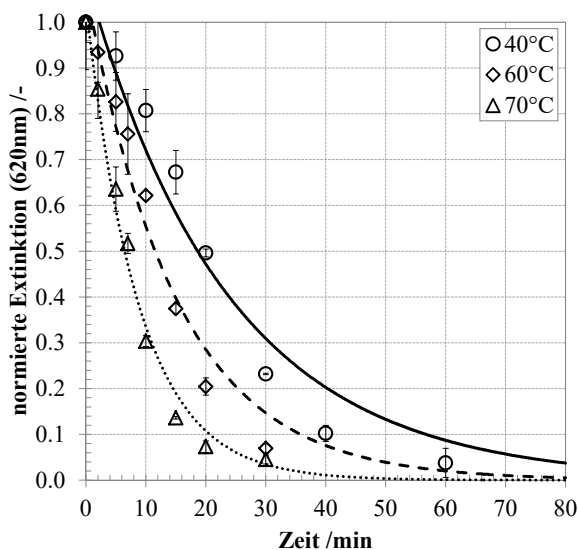
**Abb. 4.32** Absorptionsspektrum des Jodstärkekomplexes im zeitlichen Verlauf während der Hydrolyse bei 70 °C



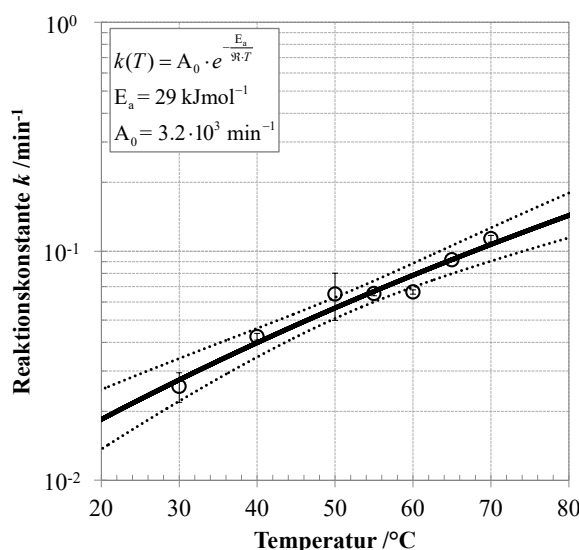
**Abb. 4.33** Zeitliche Entwicklung der normierten Extinktion am Absorptionsmaximum in Abhängigkeit der Hydrolysetemperatur

Für niedrigere Temperaturen ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums mit der Hydrolysezeit weniger stark ausgeprägt und mit fallenden Temperaturen zunehmend langsamer, wie aus Abb. 4.33 hervorgeht. Anhand der Entwicklung der Jodfärbung bei 620 nm in Abb. 4.34 kann der enzymatische

Abbau in Abhängigkeit der Temperatur\* verfolgt werden. Der Verlauf der experimentell bestimmten Werte legt einen Reaktionsverlauf 1. Ordnung nahe und lässt sich mit diesem Ansatz gut annähern, wie aus Abb. 4.34 hervorgeht. Die im Experiment verwendeten, vergleichsweise niedrigen Substratkonzentrationen rechtfertigen diesen Ansatz. Die aus der Anpassung der experimentellen Daten bestimmten Reaktionskonstanten sind in Abb. 4.35 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Im untersuchten Temperaturbereich folgen die experimentellen Werte der Reaktionskonstanten in guter Näherung einer *Arrhenius*-Beziehung. Im Bereich zwischen 50 °C und 60 °C ist die Geschwindigkeitskonstante unter Berücksichtigung des berechneten Vertrauensbereiches unabhängig von der Temperatur. Das verwendete Enzym ist in einem weiten Bereich bis zu 90 °C temperaturstabil [46], wodurch Aktivitätsverluste im untersuchten Bereich keine Rolle spielen. Wengleich die gewählte Methode nur eine bedingte Aussage über die Kettenlängenentwicklung während der Hydrolyse erlaubt, lässt sich eine makroskopische Kinetik des enzymatischen Abbaus von Stärkopolymeren in wässriger Lösung ableiten. Da die Analyse des Jodwerts eine Nachweisgrenze hat, unterhalb derer der Abbau zu niedermolekularen Hydrolyseprodukten weiter fortschreitet, lässt sich die Depolymerisation mit der gewählten Methode nicht über den gesamten Bereich der Hydrolyse darstellen.



**Abb. 4.34** Enzymatischer Abbau von Stärkopolymeren erfasst als Abnahme der Jodfärbung und Anpassung mittels Reaktionen erster Ordnung für ausgewählte Temperaturen

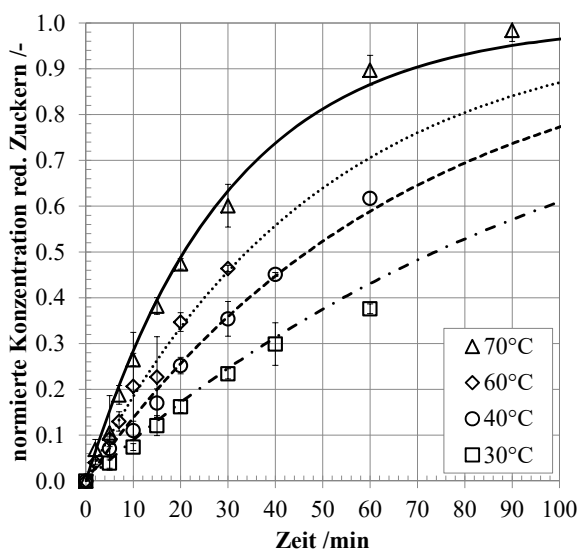


**Abb. 4.35** Reaktionskonstanten des Stärkopolymerabbaus in Abhängigkeit der Temperatur und Anpassung mittels Arrhenius-Zusammenhang

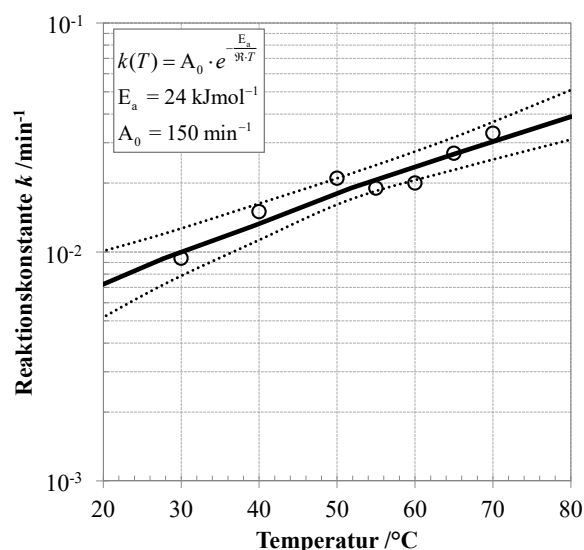
Aus diesem Grund wurde neben der Abnahme des Jodwertes zusätzlich die Zunahme an reduzierenden Zuckern in der Probe durch die enzymatische Hydrolyse bestimmt. In Abb. 4.36 ist der normierte Ge-

\* Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle untersuchten Temperaturen in Abb. 4.34 aufgetragen, sondern lediglich die aus den Konzentrationsverläufen errechneten Reaktionskonstanten in Abb. 4.35.

halt an gebildeten reduzierenden Zuckern über die Reaktionszeit aufgetragen. Analog der Betrachtung des Verlaufs der Abnahme des Jodwertes bei 620 nm wurden die Daten mittels eines Reaktionsmechanismus erster Ordnung angepasst. Der aus der eingesetzten Substratkonzentration maximal erzielbare Gehalt an reduzierenden Zuckern wurde für 70 °C für eine Hydrolysezeit von 150 min bestimmt. Dieser Gehalt wurde für alle anderen untersuchten Temperaturen als Maximalwert zu Grunde gelegt. Der Zeitpunkt zu dem der Maximalwert für niedrigere Temperaturen erreicht wird, wurde ausgehend vom Zeitpunkt für 70 °C abgeschätzt. Für die Regression stellte sich der genaue Zeitpunkt als nicht entscheidend heraus, da der Anfangsbereich der Hydrolyse experimentell sehr genau erfasst werden konnte und damit die Lage des funktionellen Zusammenhangs der Regression bereits festgelegt ist. Schwankungen der genauen Lage der Anpassungsfunktion durch eine Variation des Zeitpunktes zu dem der Maximalgehalt erreicht wurde, liegen im Bereich des Konfidenzintervalls der experimentellen Werte, sofern überhaupt vorhanden.



**Abb. 4.36** Enzymatischer Abbau von Stärkepolymeren erfasst als normierter Gehalt an reduzierenden Zuckern und Anpassung mittels Reaktionen erster Ordnung für ausgewählte Temperaturen



**Abb. 4.37** Reaktionskonstanten des Stärkepolymerabbaus in Abhängigkeit der Temperatur und Anpassung mittels Arrhenius-Zusammenhang

Die aus der Regression resultierenden Reaktionskonstanten sind in Abb. 4.37 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit kann in guter Näherung mit einem *Arrhenius*-Zusammenhang beschrieben werden und wird durch den vergleichsweise kleinen Vertrauensbereich der Regression unterstützt. Die berechneten Aktivierungsenergien für die beiden Hydrolysereaktionen liegen in der gleichen Größenordnung, vergleichbar zu [25]. Trotzdem sind die Reaktionskonstanten für die Bildung von reduzierenden Zuckern deutlich unterhalb derer, die durch die Blauwertabnahme bestimmt wurden. Daraus lässt sich schließen, dass die Hydrolyse langkettiger Dextrine vergleichsweise zügig von statten geht. Die weiterführende Hydrolyse von Spaltprodukten zu kurzkettigen Zu-

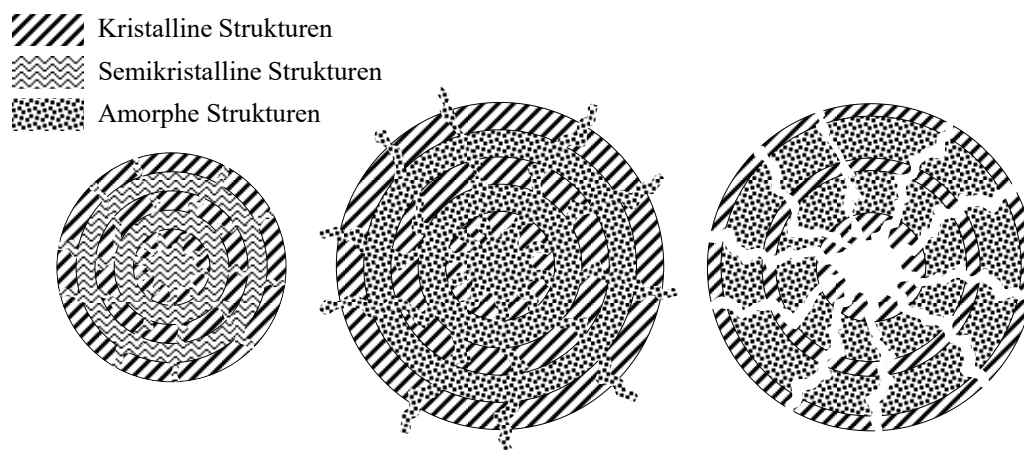
ckern wie Maltotriose und Maltose, die insbesondere im Rahmen der Bierbereitung für die Gärung eine Rolle spielen, erfordert längere Hydrolysezeiten. Dies ist insofern naheliegend, als sich mit jeder Spaltung des Endoenzyms  $\alpha$ -Amylase die Anzahl an Substratmolekülen verdoppelt, was für lange Zeiträume zu einer Substratsättigung der vorhandenen Enzymkonzentration führt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden enzymkinetische Daten für eine Substrat-Enzym-Konzentrationsmischung ermittelt, um einen Eindruck von der Umsetzungsgeschwindigkeit zu erhalten. In zukünftigen Arbeiten sind experimentelle Daten für eine Variation der Konzentrationsverhältnisse erforderlich, um einen komplexeren Ansatz der Enzymkinetik umzusetzen. Insbesondere die Kettenlängenentwicklung während der Hydrolyse ist mit geeigneten Methoden [208] von hohem Interesse, um komplexe Modelle der Depolymerisation [109] zu validieren. Die vorgestellten experimentellen Daten zur Hydrolyse von Stärkepolymermischungen, wie sie im praktisch relevanten Fall aus partikulärer Stärke in Lösung gehen, erlauben die Anwendung eines einfachen kinetischen Ansatzes. Dieser kann im Folgenden genutzt werden, um die gekoppelten Prozesse aus diffusiver Freisetzung und enzymatischer Depolymerisation zu beschreiben und eine Abschätzung über die zeitliche Limitierung anzustellen.



## 5 Stofftransportprozesse während Verkleisterung und enzymatischer Hydrolyse partikulärer Stärke

Anhand des angeführten Literaturüberblicks sowie den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen experimentellen Ergebnissen, lässt sich die Stärkeverkleisterung entsprechend der Modellvorstellung in Abb. 5.1 beschreiben. Induziert durch die Wasseraufnahme beim Suspensieren der Stärke im Wasserüberschuss, beginnt eine Phasenänderung der semikristallinen Bereiche des Kornes hin zu einem amorphen Zustand. Damit gehen eine Volumenvergrößerung durch Quellung, der Verlust der Doppelbrechungseigenschaften sowie eine Freisetzung von Stärkopolymeren in die umgebende fluide Phase einher. Der Kristallinitätsgrad der Partikeln nimmt durch die Hydratisierungsreaktion zunächst in den semikristallinen und anschließend in den kristallinen Bereichen weiter ab, unter fortschreitender Polymerfreisetzung.



**Abb. 5.1** Schematische Darstellung der Änderungen an der Stärkepartikel während der Verkleisterung  
Nachfolgend werden ausgehend von den erarbeiteten experimentellen Ergebnissen Berechnungen angestellt, um die beteiligten Mechanismen zu beschreiben.

### 5.1 Diffusive Wasseraufnahme und intrapartikuläre Reaktion

Entscheidend für den Fortschritt der Verkleisterungsmechanismen ist die Wasseraufnahme in die Stärkepartikel. Eine physikalische Beschreibung des vorliegenden Mechanismus erfordert neben der Betrachtung der diffusiven Wasseraufnahme auch die Berücksichtigung der Reaktion des Wassers im Inneren der Partikel. Es werden die nachfolgenden Annahmen getroffen:

- Der Wassergehalt der Partikeln ist zu Beginn gleich verteilt über den Radius und vernachlässigbar niedrig im Vergleich zu den großen Mengen, die im Überschuss bei höheren Temperaturen aufgenommen werden.

- Für freies Wasser in der Partikel gelten die *Fick'schen* Diffusionsgesetze, wobei der effektive Diffusionskoeffizient in der porösen Partikel konzentrationsunabhängig ist.
- Die Reaktion von Stärke mit Wasser im Inneren der Partikel lässt sich durch eine irreversible Reaktion erster Ordnung beschreiben, die unabhängig vom Wassergehalt in der Partikel ist.
- Stärkepartikeln werden als sphärisch angenommen und es findet kein Massenfluss über das Symmetriezentrum der Partikel statt. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die summarischen Messgrößen des Gesamtkollektivs repräsentativ für die Einzelpartikel sind.
- Die Größenänderung der Partikeln wird vernachlässigt. In Kapitel 4.4.2 konnte gezeigt werden, dass die Zeiterfordernis der Quellung der Stärke im Vergleich zu der der Wasseraufnahme vernachlässigbar ist. Vor diesem Hintergrund wird die für die jeweilige Temperatur individuelle Gleichgewichtspartikelgröße gemäß Abb. 4.12 zur Berechnung herangezogen.
- An der Oberfläche der Partikeln herrscht immer die Gleichgewichtskonzentration für  $t \rightarrow \infty$ .
- Die Stärkepartikel wird als isotherm betrachtet. Die Wärmeübertragung spielt demnach keine Rolle und erfolgt schnell im Vergleich zur Stoffübertragung. Für *Lewis-Zahlen*  $Le > 60$ , die das Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit beschreiben, ist der Wärmetransport vernachlässigbar schnell und diese Annahme gerechtfertigt [94].

Das Konzentrationsfeld im Inneren der Partikel lässt sich gemäß Gl. (5.1) in dimensionsloser Form beschreiben.

$$\frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial Fo} = \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi^2} - Da \cdot \chi(\xi, Fo) \quad \text{Gl. (5.1)}$$

Anhand der getroffenen Annahmen ergeben sich die Rand- und Anfangsbedingungen nach Gl. (5.2)

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} &= 0 \\ \chi(\xi, Fo) \Big|_{\xi=1} &= 1 \\ \chi(\xi, Fo) \Big|_{Fo=0} &= 0 \end{aligned} \quad \text{Gl. (5.2)}$$

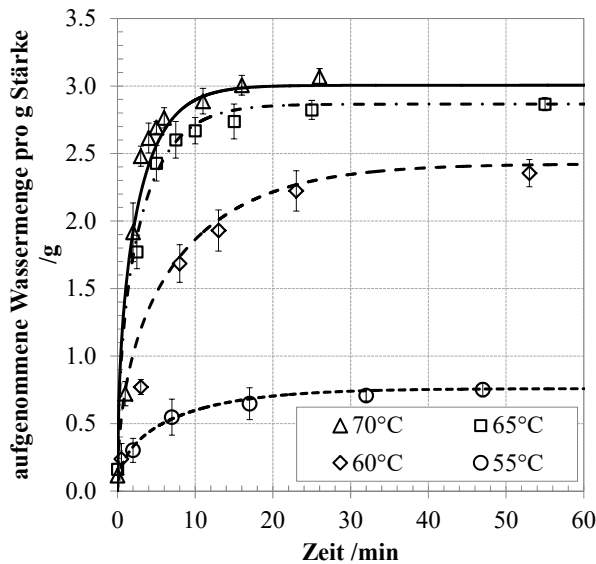
Der mittlere, normierte Wassergehalt der Partikel im zeitlichen Verlauf berechnet sich durch Integration des Konzentrationsfeldes entlang der radialen Koordinate zu Gl. (5.3).

$$\bar{\chi}(Fo) = \frac{3}{\xi^3} \Big|_{\xi=1}^R \cdot \int_0^R \chi(\xi, Fo) \cdot \xi^2 \cdot d\xi \quad \text{Gl. (5.3)}$$

In Kapitel 4.4.3 wurden experimentelle Ergebnisse zur quantitativen Bestimmung der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur vorgestellt. Die über die radiale Koordinate integrierte Lösung der Differentialgleichung in Gl. (5.1) wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Werte der Wasseraufnahme angepasst und ist in Abb. 5.2 aufgetragen. Als Regressionsparameter dienen zu diesem Zweck der als konstant definierte effektive Diffusionskoeffizient (bzw. die entsprechende dimensionslose *Fourier-Zahl*) sowie die Reaktionskonstante der Reaktion von



Wasser mit Stärke im Inneren der Partikel (bzw. die entsprechende *Damköhler*-Zahl). Es zeigt sich, dass die experimentellen Daten unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen mit dieser Herangehensweise sehr gut beschrieben werden können. Im zeitlichen Verlauf nähert sich der mittlere Wassergehalt in der Partikel der Gleichgewichtskonzentration an der Partikeloberfläche asymptotisch an. Die Gleichgewichtskonzentration steigt mit der Temperatur an, wobei für Temperaturen oberhalb von 65 °C der Anstieg nur noch gering ausfällt.



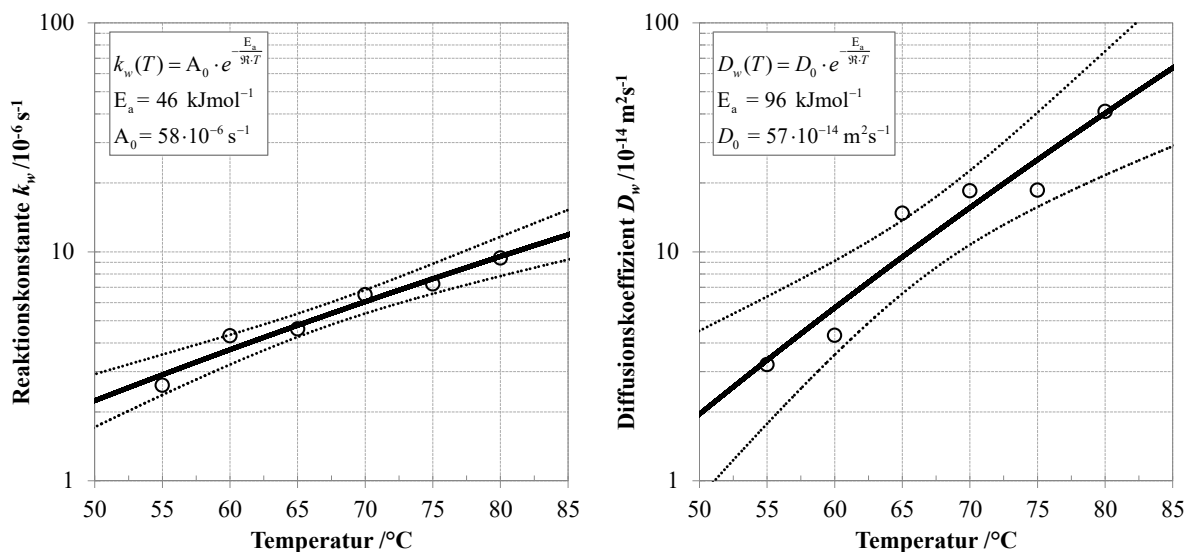
**Abb. 5.2** Anpassung der experimentellen Daten zur Wasseraufnahme von partikulärer Stärke mittels diffusivem Ansatz und gekoppelter Reaktion

Die Parameter der Regression sind zum einen der effektive Diffusionskoeffizient und zum anderen die Reaktionskonstante der Reaktion von Stärke und Wasser im Inneren des Korns. In Abb. 5.3 sind die entsprechenden Koeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur im halblogarithmischen Feld aufgetragen. Die Koeffizienten folgen einem *Arrhenius*-Zusammenhang, der für beide Koeffizienten unter Angabe des Vertrauensbereiches der Regression linearisiert aufgetragen ist. Die Reaktion von Wasser mit Stärke im Inneren der Stärkepartikel ist ein Prozess, dessen Reaktionsgeschwindigkeit stark vom kristallinen Zustand der Stärke abhängt. Dies wird deutlich, vergleicht man die ermittelte Aktivierungsenergie der Reaktion, die zum Doppelbrechungsverlustes führt (vgl. Kapitel 4.4.1) und die aus der Regression der experimentellen Daten der Wasserabsorption berechneten Aktivierungsenergie. Die erstgenannte liegt bei 370 kJmol<sup>-1</sup>, während letztere mit 46 kJmol<sup>-1</sup> deutlich niedriger ausfällt. Das Prinzip der Doppelbrechung erfasst lediglich eine Strukturebene, die im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt. Damit ist die Betrachtung auf semikristalline Bereiche der Partikel beschränkt [97], in denen die Hydratisierung sehr schnell von statten geht. Im weiteren Verlauf der Wasseraufnahme werden zunehmend auch kristalline Bereiche der Partikel hydratisiert, in denen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich langsamer ist.

Der diffusive Transport innerhalb der Partikel wird entsprechend der getroffenen Annahmen über einen konstanten, effektiven Diffusionskoeffizienten ausgedrückt. Dieser ist stark temperaturabhängig, wie aus Abb. 5.3 (rechts) hervorgeht. Obwohl das angegebene Vertrauensintervall der Regression deutlich breiter ausfällt als für die ermittelten Reaktionskonstanten, lässt sich die Temperaturabhängigkeit in guter Näherung mit einer *Arrhenius*-Beziehung beschreiben. Insbesondere im Bereich zwischen 65°C und 75 °C ändert sich der Gleichgewichtswassergehalt der Partikel nur noch gering im Vergleich

Der diffusive Transport innerhalb der Partikel wird entsprechend der getroffenen Annahmen über einen konstanten, effektiven Diffusionskoeffizienten ausgedrückt. Dieser ist stark temperaturabhängig, wie aus Abb. 5.3 (rechts) hervorgeht. Obwohl das angegebene Vertrauensintervall der Regression deutlich breiter ausfällt als für die ermittelten Reaktionskonstanten, lässt sich die Temperaturabhängigkeit in guter Näherung mit einer *Arrhenius*-Beziehung beschreiben. Insbesondere im Bereich zwischen 65°C und 75 °C ändert sich der Gleichgewichtswassergehalt der Partikel nur noch gering im Vergleich

zu den niedrigeren Temperaturen. Da der Gleichgewichtswassergehalt über die Randbedingung direkt Einfluss auf die Lösung nimmt, wirkt sich dies auf die resultierenden Diffusionskoeffizienten aus. Weiterhin beginnt mit steigenden Temperaturen eine zunehmende Desintegration der Partikel, die sich durch Risse an der Oberfläche, bis hin zum Aufplatzen der Partikel bemerkbar macht. Daraus ergibt sich eine deutliche Oberflächenänderung, womit der Transport nicht mehr allein diffusiv durch die poröse Partikelstruktur von statten geht. Insbesondere vor dem Hintergrund der in Kapitel 4.4.4 beschriebenen Polymerfreisetzung aus der Partikel ist von einer Veränderung der porösen Struktur im Inneren der Partikel auszugehen, die die Herangehensweise über einen konstanten effektiven Diffusionskoeffizienten in Frage stellt. Mit zunehmender Polymerfreisetzung wäre eine Porositäts-erhöhung innerhalb der Partikel naheliegend, wie es in der Literatur beschrieben wurde [102]. Da jedoch die Auswirkungen auf die Verwundenheit der Porenstruktur (Tortuosität  $\tau_p$ ) nicht offensichtlich ist, lassen sich ohne gezielte Experimente zu den beiden Parametern, die den effektiven Diffusionskoeffizienten beeinflussen, keine belastbaren Aussagen treffen. Festzuhalten bleibt, dass die getroffenen Annahmen und die angewandte modellhafte Beschreibung die experimentellen Werte in guter Näherung wiedergeben.

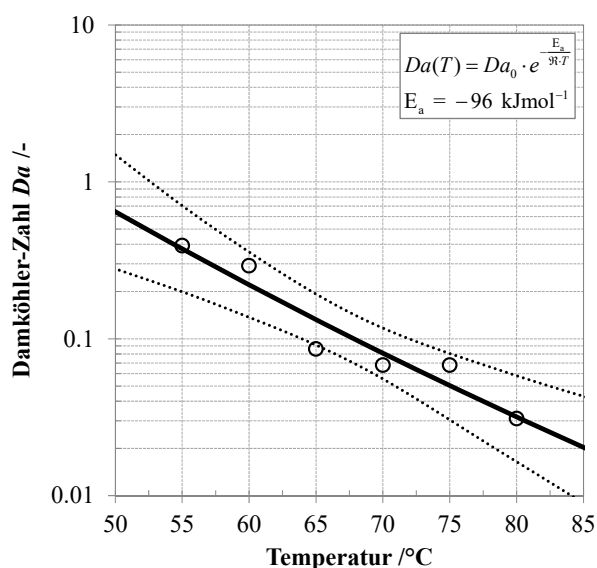


**Abb. 5.3** Reaktionskonstanten (links) und Diffusionskoeffizienten (rechts) von Wasser im Stärkepartikel in Abhängigkeit der Temperatur

Da am Mechanismus der Verkleisterung von Stärke während der Wasseraufnahme sowohl Transporteigenschaften als auch eine Reaktion beteiligt sind, ist es von Interesse, welcher der Mechanismen in Abhängigkeit der Temperatur eine limitierende Wirkung ausübt. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit sowie dem effektiven Diffusionskoeffizienten lässt sich unter Berücksichtigung der charakteristischen Gleichgewichtspartikelgröße die dimensionslose *Damköhler-Zahl* in Abhängigkeit der Temperatur nach Gl. (5.4) berechnen. Die dimensionslose Kennzahl lässt sich als das Verhältnis aus Reaktionsgeschwindigkeit zu Diffusionsgeschwindigkeit beschreiben und ermöglicht eine Einordnung, welcher der Prozesse limitierende Auswirkungen hat.

$$Da = \frac{k_w \cdot R^2}{D_w} \quad \text{Gl. (5.4)}$$

In Abb. 5.4 ist die berechnete *Damköhler-Zahl* in Abhängigkeit der Temperatur im halblogarithmischen Feld aufgetragen. Weiterhin ist eine Anpassung mittels eines linearisierten *Arrhenius-Zusammenhangs* vorgenommen, unter Angabe des Vertrauensbereiches der Regression. Aus der Auftragung geht hervor, dass im untersuchten Temperaturbereich  $Da < 1$  ist und mit höheren Temperaturen abnimmt. Der Literatur ist zu entnehmen, dass für  $Da \geq 1$  diffusive Widerstände limitierend für den Prozess wirken und für Werte  $Da \ll 1$  die Reaktionsgeschwindigkeit den Hauptwiderstand ausmacht [24, 176]. Um den Grenzwert von 1 sind beide Mechanismen für den Prozess von Bedeutung. Die Betrachtungsweise eines Zusammenspiels aus diffusivem Transport und Reaktion behält lediglich Gültigkeit, solange die Stärkepartikel intakt ist und der Transport innerhalb der porösen Struktur stattfindet. Dies ist im Beispiel des Maischprozesses sowohl bei niedrigen Einmischtemperaturen der Fall als auch zu Beginn der Verkleisterung bei hohen Einmischtemperaturen. Mit zunehmender Reaktionszeit sowie bei sehr hohen Temperaturen, tritt eine erhebliche Änderung des porösen Systems, bis hin zur Desintegration der Partikeln auf, womit der gewählte Ansatz bei hohen Temperaturen nur noch für sehr kurze Zeiten sinnvoll erscheint.



**Abb. 5.4** Resultierende *Damköhler-Zahl* in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit der Gleichgewichtspartikelgröße als charakteristische Länge

Da im praktischen Fall des Maischens Rücksicht auf die Temperaturwirkungsoptima bzw. Inaktivierungstemperaturen der beteiligten amyolytischen Enzyme genommen werden muss, liegt die Temperatur während des Maischens für einen nicht unerheblichen Zeitraum im Bereich zwischen 60 °C und 70 °C [7]. Gerade in diesem Temperaturbereich ist davon auszugehen, wie anhand der mikroskopischen Aufnahmen in dieser und anderen Arbeiten [86, 191] gezeigt wurde, dass die partikuläre Struktur über einen langen Zeitraum intakt ist. Vor diesem Hintergrund und dem Ausmaß der berechneten *Damköhler-Zahlen* lässt sich festhalten, dass in dem für das Maischen typischen Temperaturbereich sowohl die Reaktion,

als auch der diffusive Transport entscheidend für den Prozess sind. Mit fallenden Temperaturen nimmt die *Damköhler-Zahl* zu und strebt aufgrund des exponentiellen Charakters der Anpassung gegen unendlich. Dies ist gleichbedeutend mit einer diffusiven Limitierung für niedrige Temperaturen. GALLANT [69] beschreibt, dass Oberflächenporen in nativer Stärke mit semikristalliner bzw. amorpher

Stärke gefüllt sind. Demnach steht das Porennetzwerk erst für eine zügige diffusive Wasseraufnahme zur Verfügung, wenn Stärkepolymere aus den Poren ausgewaschen werden. Ist dies nicht der Fall, kann eine Wasseraufnahme nur sehr langsam erfolgen, was gerade der berechneten diffusiven Limitierung für niedrige Temperaturen entspricht.

Sowohl bei den berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten (vgl. Abb. 5.3, rechts) als auch bei den daraus resultierenden *Damköhler*-Zahlen lässt sich ein Sprung zwischen 60 °C und 65 °C ausmachen. Dies deutet auf strukturelle Änderungen innerhalb der Partikel hin, die zu einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit führen. Auffällig daran ist, dass sich der Sprung gerade im Bereich der Verkleisterungstemperatur der Stärke befindet, die der Hersteller mit 64 °C angibt. Daraus lässt sich folgern, dass unterhalb der Grenztemperatur die diffusiven Transporteigenschaften von Bedeutung sind, wohingegen bei höheren Temperaturen die Reaktion zwischen Stärke und Wasser die Prozessgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen CALZETTA RESIO ET AL. [34], die einen analogen Ansatz für die Beschreibung der Mechanismen beim Kochen von ganzen Amaranthkörnern wählten. Sie ermitteln einen Sprung in der Temperaturabhängigkeit der Mechanismen, der gerade der mittels DSC ermittelten *Onset*-Verkleisterungstemperatur [160] entspricht. TURHAN ET AL. [195] ermitteln die Verkleisterungsreaktion von Weizenstärke mittels differenzkalorimetrischer Methoden und nähern sie über einen Reaktionsmechanismus 1. Ordnung an. Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktion kommen die Autoren zum gleichen Schluss und ermitteln eine Änderung der Aktivierungsenergie im Bereich der Verkleisterungstemperatur. Für ganze Reiskörner zeigt unter anderem LIN [129] diese Eigenschaft auf.

Die Wasseraufnahme von Stärke stellt in Verbindung mit der Hydratisierungsreaktion innerhalb der Partikeln den entscheidenden Schritt der strukturellen Änderungen partikulärer Stärke dar. Mit den getroffenen Annahmen können die damit verbundenen Mechanismen hinreichend beschrieben werden.

## 5.2 Freisetzung von Stärkepolymeren aus partikulärer Stärke

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit hat gezeigt, dass neben der Wasseraufnahme insbesondere die Polymerfreisetzung aus der partikulären Stärke für den Fortschritt der Partikeldesintegration von Bedeutung ist. Durch die Wahl eines Modellstärkesystems, das keine Enzymausstattung aufweist, findet während der Freisetzung keine Hydrolyse des aus der Partikel transportierten Materials statt. Somit können anhand der experimentellen Werte zur Freisetzung, die Transportkoeffizienten innerhalb der Stärkepartikel aus der nachfolgenden mathematischen Beschreibung des vorliegenden Stoffübergangsproblems ermittelt werden.

Gl. (5.5) beschreibt das Konzentrationsfeld im Inneren einer Partikel, wobei kein Umwandlungsterm berücksichtigt wird.

$$\frac{\partial c_p(r,t)}{\partial t} = D_p \cdot \left( \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_p(r,t)}{\partial r^2} \right) \quad \text{Gl. (5.5)}$$

Werden Stärkepartikeln in einem begrenzten Flüssigkeitsvolumen suspendiert, findet ein Transport von Stärkopolymeren aus der Partikel in die umgebende fluide Phase statt. Die zeitliche Konzentrationsänderung des Volumens der fluiden Phase muss gerade dem Massenstrom an Stärkopolymeren aus der Partikel in die Flüssigkeit entsprechen, sofern keine Quellen und Senken vorhanden sind. Damit ergibt sich eine Massenbilanz entsprechend Gl. (5.6).

$$V_f \cdot \frac{dc_f(t)}{dt} = -D_p \cdot A_p \cdot \frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad \text{Gl. (5.6)}$$

Für die Massenbilanz in Gl. (5.6) ergibt sich nach Trennung der Variablen und Integration für die Anfangsbedingung  $c_f(t)|_{t=0} = 0$  sofort die Lösung zu Gl. (5.7).

$$c_f(t) = -D_p \cdot \frac{A_p}{V_f} \cdot \int_0^t \frac{\partial}{\partial r} c_p(r,t) \Big|_{r=R} \cdot d\tau \quad \text{Gl. (5.7)}$$

Für den in der Massenbilanz enthaltenen Ausdruck der zeitlichen Konzentrationsänderung an der Phasengrenze, ist eine Lösung der partiellen Differentialgleichung in Gl. (5.5) notwendig. Die entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen ergeben sich wie folgt. Zu Beginn der Stoffübertragung wird angenommen, dass die Konzentration innerhalb der Partikeln gleichverteilt ist. Damit ergibt sich die Anfangsbedingung für die Konzentration in der Partikel nach Gl. (5.8).

$$c_p(r,t) \Big|_{t=0} = c_{p0} \quad \text{Gl. (5.8)}$$

Für die Annahme sphärischer Partikeln gilt die Symmetriebedingung, dass kein Massenstrom über das Partikelzentrum transportiert wird. Damit ergibt sich die *Neumann'sche* Randbedingung in Gl. (5.9) am linken Rand des Lösungsgebietes zu

$$\frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Gl. (5.9)}$$

Da die Stärkesuspension gerührt ist, liegt innerhalb der fluiden Phase konvektiver Transport der Stärkopolymere vor. Demnach ist der Massenstrom an Polymeren durch die Phasengrenzfläche der Partikel gleich dem Massenstrom, der in der fluiden Phase konvektiv abgeführt wird. Daraus ergibt sich am rechten Rand der Partikel eine Randbedingung 3. Art nach Gl. (5.10).

$$-D_p \cdot A_p \cdot \frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta_f \cdot A_p \cdot \left( c_p(r,t) \Big|_{r=R} - c_f(t) \right) \quad \text{Gl. (5.10)}$$

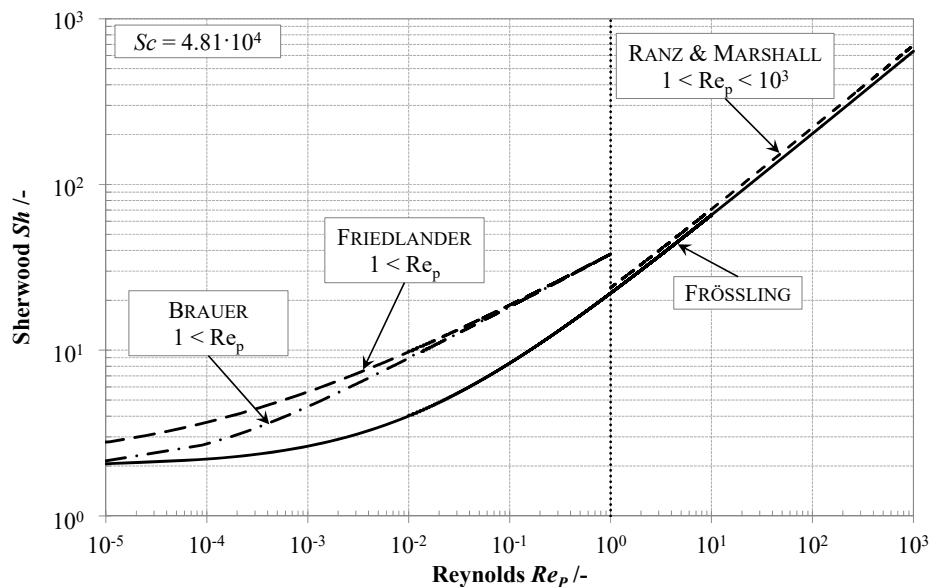
$$\frac{\partial c_p(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=R} + \frac{\beta_f}{D_p} \cdot \left( c_p(r,t) \Big|_{r=R} - c_f(t) \right) = 0$$

Ein Verteilungskoeffizient, analog der *Henrykonstante* für Stoffübergänge in Gas-Flüssig-Systemen [171], der den Konzentrationssprung an der Phasengrenze (vgl. Abb. 2.6) erfasst, wird nicht berücksichtigt. Somit sind die feststoff- und flüssigkeitsseitigen Konzentrationen an der Phasengrenze bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes gleich. Diese Annahme ist gerechtfertigt, sofern keine Adsorption des diffundierenden Materials bzw. keine Limitierung durch die Löslichkeit der diffundierenden Komponenten auftritt. Aus Abb. 4.21 geht hervor, dass für die hier untersuchten Konzentrationsbereiche die Löslichkeitsgrenze nicht erreicht ist. Die Annahme, dass keine Adsorption von Stärkopolymeren an der Partikeloberfläche stattfindet ist naheliegend, zieht man die Ergebnisse zur Wasseraufnahme mit *Blue Dextran* in Betracht. In Abb. 4.17 konnte gezeigt werden, dass ein adsorptiver Einfluss des Glucosepolymers *Blue Dextran* an der Stärketeilchen nicht besteht, weswegen dies auch für die hier vorliegenden Glucosepolymere Gültigkeit behalten sollte.

Im Fall des absatzweisen Betriebes handelt es sich um den Transport in ein begrenztes Flüssigkeitsvolumen. Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze nimmt somit sowohl durch die Abnahme innerhalb der Partikel, als auch durch die Zunahme der Konzentration in der fluiden Phase ab. Einsetzen der Lösung der Massenbilanz aus Gl. (5.7) in die Randbedingung Gl. (5.10) erlaubt es die Differentialgleichung für das Konzentrationsfeld innerhalb der Partikel numerisch zu lösen.

Zu diesem Zweck sind Informationen über den Stofftransportfaktor  $\beta_f$  der diffundierenden Stärkopolymere in der fluiden Phase nötig. In Kapitel 4.6 konnte der Diffusionskoeffizient von Stärkopolymermischungen, die aus partikulärer Stärke freigesetzt werden, bestimmt werden. Mit den unter Kapitel 2.2.3 beschriebenen Korrelationen zur konvektiven Stoffübertragung an sphärischen Partikeln lassen sich damit Stofftransportfaktoren in Form der dimensionslosen *Sherwood-Zahl*  $Sh$  in Abhängigkeit der Partikelreynoldszahl  $Re_p$  berechnen.

In Abb. 5.5 ist die dimensionslose *Sherwood-Zahl* über die Partikelreynoldszahl  $Re_p$  exemplarisch bei einer Temperatur von 60 °C aufgetragen. Aus der kinematischen Viskosität der fluiden Phase (Wasser) und dem entsprechenden Diffusionskoeffizienten ergibt sich die dimensionslose *Schmidt-Zahl* zu  $Sc = 4,8 \cdot 10^4$ . Aus der Auftragung gehen neben dem Ansatz von FRÖSSLING [65] auch die Zusammenhänge von RANZ & MARSHALL [159] für  $Re_p > 1$  sowie die Ansätze von BRAUER [24] und FRIEDLANDER für  $Re_p < 1$  hervor. Für Partikelreynoldszahlen  $Re_p > 1$  sind beide Ansätze nahezu analog und erlauben die Berechnung von Stofftransportfaktoren im Bereich der Fehlertoleranz der experimentell ermittelten Werte. Für  $Re_p < 1$  ist die von BRAUER (nach LEVICH) mitgeteilte Lösung für den hier vorliegenden Fall vorzuziehen, da sie für  $Sc > 10^4$  die genauesten Ergebnisse liefert [24]. Der unter Kapitel 2.2.3 vorgestellte Ansatz nach HERNDL (Gl. (2.10)) ermöglicht die Berechnung der Partikelreynoldszahl  $Re_p$  aus der Rührerreynoldszahl  $Re_R$  unter Berücksichtigung des Suspendierzustandes sowie der auf die Suspensionsmasse bezogenen eingetragenen Rührleistung und ist damit ein praxistauglicher Ansatz.



**Abb. 5.5** Konvektive Stoffübertragung von Stärkepolymeren an einer umströmten  $20\ \mu\text{m}$  Partikel für  $Sc = 4.81 \cdot 10^4$  bei  $60\ \text{°C}$

Für den in Abb. 3.2 schematisch dargestellten Rührreaktor mit der entsprechenden Leistungscharakteristik wurde der konvektive Transport von Stärkepolymeren in der fluiden Phase exemplarisch für eine Prozesstemperatur von  $60\ \text{°C}$  berechnet. Für den mittels Diaphragmazelle experimentell ermittelten, molekularen Diffusionskoeffizienten der Stärkepolymermischung (vgl. Kapitel 4.6) bei  $60\ \text{°C}$  ergeben sich unter Berücksichtigung der Gleichgewichtspartikelgröße der gequollenen Partikeln die in Tab. 5.1 aufgeführten Koeffizienten.

**Tab. 5.1** Koeffizienten der konvektiven Stoffübertragung an einer gequollenen Stärkepartikel bei  $60\ \text{°C}$

Gleichgewichts- partikelgröße	Rührer- drehzahl	Rührer- Reynoldszahl	Partikel- reynoldszahl	Schmidt	Sherwood	Stofftransport- koeffizient
$x_{GG50,3}$ / $\mu\text{m}$	$n$ / $\text{min}^{-1}$	$Re_R$ /-	$Re_p$ /-	$Sc$ /-	$Sh_{RanzMarshall}$ /-	$\beta_f$ / $\text{ms}^{-1}$
32	200	$1.4 \cdot 10^5$	7	$4.8 \cdot 10^4$	59	$1.8 \cdot 10^{-5}$

Um die Freisetzung von Stärkepolymeren aus partikulärer Stärke zu beschreiben und insbesondere eine effektive Geschwindigkeitskonstante der Diffusion innerhalb der Partikel anzugeben, ist eine Lösung von Gl. (5.5) unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen notwendig. Gl. (5.11) gibt die zu lösenden Gleichungen sowie Anfangs- und Randbedingungen in dimensionsloser Darstellung wieder, was die numerische Lösung erheblich vereinfacht. Als dimensionslose Zeit wird die *Fourier-Zahl*  $Fo$  sowie für die Kopplung zwischen konvektivem und diffusivem Transport die *Biot-Zahl*  $Bi$  eingeführt. Die Ortskoordinate wird über den Partikelradius dimensionslos gemacht und als dimensionslose Ortskoordinate  $\zeta$  bezeichnet, wobei  $\zeta = 1$  gerade den Ort der Phasengrenze ergibt. Weiterhin geht das Verhältnis aus Feststoffvolumen  $V_S$  und Flüssigkeitsvolumen  $V_f$  in die Massenbilanz ein.

$$\frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial Fo} = \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi^2}$$

$$\chi_f(Fo) = -\frac{3 \cdot V_s}{V_f} \cdot \int_0^{Fo} \frac{\partial}{\partial \xi} \chi_p(\xi, Fo) \Big|_{\xi=1} \cdot dFo$$

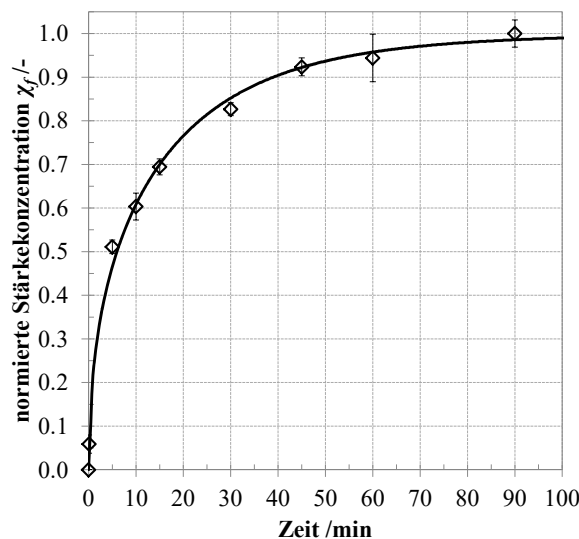
$$\chi_p(\xi, Fo) \Big|_{Fo=0} = 1$$

$$\frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0$$

$$\frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} + \frac{Bi}{2} \cdot (\chi_p(\xi, Fo) \Big|_{\xi=1} - \chi_f(Fo)) = 0$$

Gl. (5.11)

Gl. (5.11) wurde numerisch gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an experimentelle Messwerte zur Polymerfreisetzung aus partikulärer Stärke im gerührten System angepasst. Als Regressionsparameter dient die *Biot-Zahl*  $Bi$ . Die Anpassung an die Messwerte geht aus Abb. 5.6 hervor.



**Abb. 5.6** Stärkepolverfreisetzung aus partikulärer Stärke bei 60 °C und Anpassung mittels gekoppeltem diffusivem und konvektivem Transport

Die mittels Regression bestimmte *Biot-Zahl* liegt für 60 °C bei  $Bi = 2.1 \cdot 10^4$ . Anhand der Definitionsgleichung in Gl. (5.12) lässt sich mit dem in Tab. 5.1 aufgeführten Stofftransportkoeffizienten  $\beta_f$  der effektive Diffusionskoeffizient in der Stärkepartikel  $D_p$  während der Freisetzung von Stärkepolymeren berechnen.

$$Bi = \frac{\beta_f \cdot d_p}{D_p}$$

Gl. (5.12)

Der Diffusionskoeffizient ergibt sich zu  $D_p = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Damit ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Stärkepolymeren innerhalb der porösen Stärkepartikel in der Größenordnung  $10^3$  langsamer im Vergleich zum diffusiven Transport in Wasser. Das Ausmaß der *Biot-Zahl* und die damit einhergehende



Limitierung des Transportprozesses liegt gemäß Abb. 2.6 somit deutlich auf Seiten der partikulären Phase. Zu einer ähnlichen Vermutung kommen bereits andere Autoren [136], ohne jedoch die notwendigen Transportkoeffizienten anzugeben bzw. experimentelle Daten zu den Koeffizienten bereitzustellen. Maßnahmen zur Intensivierung des konvektiven Transports innerhalb der fluiden Phase sind dementsprechend wenig zielführend, sobald die eingetragene Rührleistung ausreicht, um ein Absetzen der Partikeln am Behälterboden zu vermeiden. Dieser Umstand konnte bereits anhand der experimentellen Ergebnisse in Abb. 4.20 aufgezeigt werden. Die vorliegenden Transportbedingungen führen dazu, dass die in der dispersen Phase transportierten Polymere an der Phasengrenze sofort konvektiv in die fluide Phase abgeführt werden, womit die Konzentration feststoffseitig sofort auf  $\chi_p(\xi, Fo)|_{\xi=1} = 0$  absinkt. Entsprechend der Ausführungen in Kapitel 2.2.3 ist dies bereits ab  $Bi > 40$  der Fall.

Die beschriebene Vorgehensweise erlaubt es zum einen die Limitierung der Transportmechanismen zu bestimmen. Zum anderen ist es so möglich, die wichtigen Vorgänge der Freisetzung von Polymeren, die zur Auflösung der Partikelstruktur beitragen, in einen mechanistischen Kontext zu bringen.

### 5.3 Transportprozesse mit gekoppelter enzymatischer Reaktion

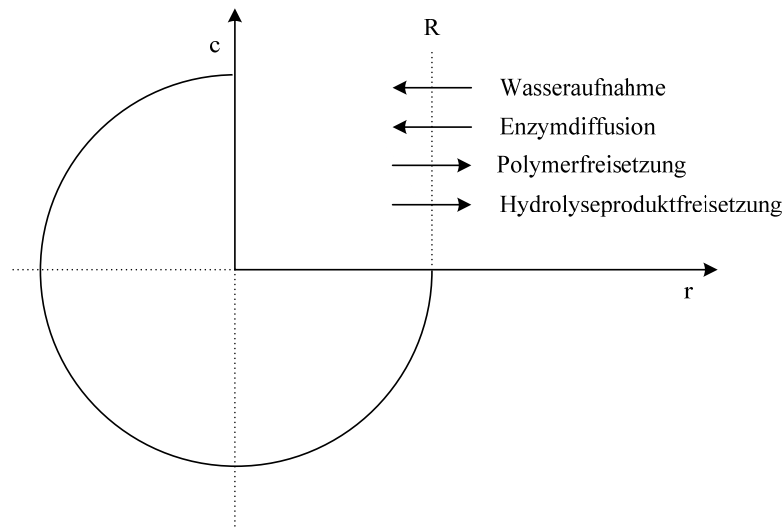
Im realen Prozess ist die Stärkepolymerfreisetzung überlagert durch eine parallel stattfindende enzymatische Reaktion. Anhand der experimentellen Arbeiten, deren Ergebnisse in Kapitel 4.7.2 aufgeführt sind, konnte eine einfache Kinetik des Abbaus von Stärkepolymeren in Lösung abgeleitet werden. Die separate Betrachtung der Mechanismen Freisetzung und enzymatische Hydrolyse erlaubt eine gezielte Aussage über die jeweiligen Geschwindigkeiten der Prozesse, ohne eine gegenseitige Beeinflussung hervorzurufen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der separaten Experimente kombiniert werden, um die Geschwindigkeitsverhältnisse der gekoppelten diffusiv-konvektiven Stoffübertragung und Umwandlungsreaktion zu analysieren.

Native partikuläre Stärke ist frei von Enzymen. Die Experimente innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden an Modellstärkesuspensionen unter Zugabe von technischem Enzym in die fluide Phase der Suspension durchgeführt. Entsprechend dieser Vorgehensweise und den Ergebnissen, die unter Kapitel 4.7.1 aufgeführt sind, lässt sich folgender Mechanismus der Hydrolyse mit beginnender Wasseraufnahme der Stärkepartikel ableiten:

- Stärkepolymere werden diffusiv aus der Partikel freigesetzt.
- In der fluiden Phase vorliegendes Enzym (innerhalb dieser Untersuchungen  $\alpha$ -Amylase) diffundiert in die Partikel.
- Ein enzymatischer Abbau findet sowohl in der dispersen Phase, als auch in der umgebenden fluiden Phase statt.

Dementsprechend ergeben sich die vorliegenden Diffusionsströme an der Stärkepartikel während paralleler Verkleisterung und Hydrolyse gemäß der Modellvorstellung in Abb. 5.7. Es zeigt sich, dass ein

sehr verwickeltes System vorliegt und daraus eine anspruchsvolle Kopplung der Stoffströme notwendig erscheint. Durch geeignete Annahmen wird die Komplexität des Systems reduziert. Der Hydrolyseprodukttransport ist im Vergleich zum Polymertransport sehr schnell. Gemäß dem STOKES-EINSTEIN-Zusammenhang ist die reziproke Molekülgröße der Diffusionsgeschwindigkeit direkt proportional. Damit folgt, dass durch den Hydrolysemechanismus des Endoenzyms  $\alpha$ -Amylase die Molekülgröße halbiert und die Transportgeschwindigkeit verdoppelt, bzw. für einen Mehrfachangriff von Enzym am Substratpolymer, vervielfacht wird. Es ist davon auszugehen, dass der Hydrolyseprodukttransport damit sehr schnell von statten geht und keine Transportlimitierung ausübt.



**Abb. 5.7** Transportprozesse an einer Stärkepartikel während paralleler Verkleisterung und Hydrolyse

Da die Stärkepartikel zu Beginn des Prozesses frei von Enzymen ist, findet zunächst ein Transport von Enzym in die Partikel statt. Um der Annahme gerecht zu werden, dass eine homogene Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb des Hohlraumvolumens der porösen Partikel stattfindet, muss der Enzymtransport schnell von statten gehen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Enzyms in der fluiden Phase lässt sich gemäß Gl. (5.13) exemplarisch für  $\vartheta = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  berechnen. Der dafür notwendige kugeläquivalente Molekülradius ergibt sich unter Berücksichtigung der entsprechenden Größeninformationen nach [132] zu  $r_{H,\alpha} = 61\text{ \AA}$ .

$$D_{f,\alpha} = \frac{k_B \cdot T}{\pi \cdot \eta_f \cdot r_{H,\alpha}} = 8,4 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad \text{Gl. (5.13)}$$

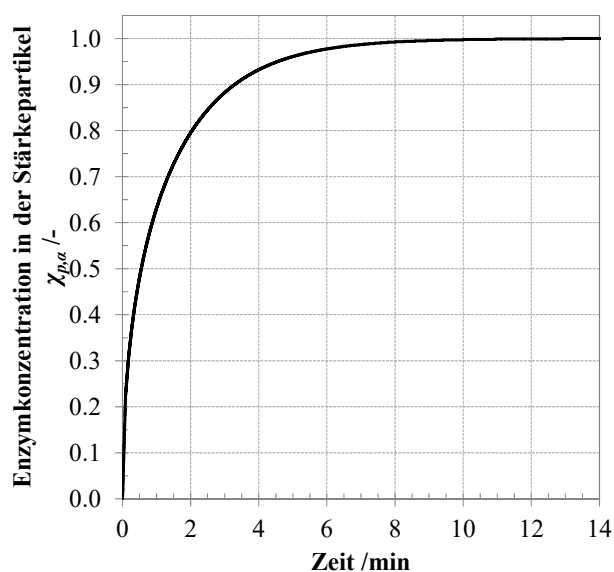
Es wird weiterhin angenommen, dass das Verhältnis aus effektiver Diffusionsgeschwindigkeit in der dispersen Phase zur molekularen Diffusionsgeschwindigkeit in der fluiden Phase  $D_f/D_p$ , das für Stärkepolymere ermittelt wurde, auf das diffundierende Enzym angewendet werden kann.

Damit ergibt sich der effektive Transportkoeffizient für das Enzym in der dispersen Phase zu  $D_{p,\alpha} = 24 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die so ermittelte effektive Diffusionsgeschwindigkeit liegt deutlich oberhalb der Diffusionsgeschwindigkeit, die für die Stärkepolymere ermittelt wurde, als auch oberhalb der effektiven Transportkoeffizienten für Wasser in der kristallinen Struktur der Stärkepartikel. Es wurde bereits

geschildert, dass die Wasseraufnahme in zwei Phasen verläuft. Die Ergebnisse zur Quellung von Stärkpartikeln unter Kapitel 4.4.2 haben gezeigt, dass die Volumenzunahme sehr schnell von statten geht. Dieser Umstand wurde anhand der stark vernetzten amorphen bzw. semi-kristallinen Bereiche in der Partikel begründet, durch die das aufgenommene Wasser schnell in der Partikel verteilt werden kann. Der Schluss liegt nahe, dass das vorliegende Enzym bereits während der ersten Phase der Wasseraufnahme in die Partikel diffundiert und der hohe Transportkoeffizient demnach plausibel ist. Die weitere Wasseraufnahme in kristalline Bereiche der Partikel erfordert einen größeren Zeitaufwand und wurde unter Kapitel 5.1 berechnet. Die Zeiterfordernis bis die maximale Enzymkonzentration in der Partikel vorliegt, lässt sich mit der effektiven Diffusionsgeschwindigkeit des Enzyms  $D_{p,a}$  in der dispersen Phase berechnen. Unter der Annahme einer guten Durchmischung ist die Enzymkonzentration am Partikelrand maximal zu jedem Zeitpunkt. Ferner findet kein Massentransport über das Symmetriezentrum der sphärischen Partikel statt. Mit den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen lässt sich das Enzymkonzentrationsfeld innerhalb der Partikel berechnen (vgl. Gl. (5.14)).

$$\frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial Fo} = \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi^2} \quad \text{Gl. (5.14)}$$

$$\left. \frac{\partial \chi(\xi, Fo)}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad \chi(\xi, Fo) \Big|_{\xi=1} = 1 \quad \chi(\xi, Fo) \Big|_{Fo=0} = 0$$



**Abb. 5.8** Diffusive Enzymaufnahme in eine Stärkpartikel berechnet für ( $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ )

Die mittlere normierte Enzymkonzentration in der Partikel ergibt sich durch Integration der Lösung über die radiale Koordinate gemäß Gl. (5.3) und geht aus Abb. 5.8 hervor. Es zeigt sich, dass für die ermittelte Diffusionsgeschwindigkeit die maximale Enzymkonzentration in der Partikel bereits nach ca. 9 min erreicht ist und damit vergleichbar schnell zur Partikelgrößenänderung von statten geht. Für die Berechnung wurde die konstante Gleichgewichtspartikelgröße zum Ende der Quellung herangezogen. Da die Enzymaufnahme parallel zur Quellung der Partikel verläuft, ist diese Lösung nicht korrekt. Die Partikelgrößenänderung muss bei

der Berechnung des Konzentrationsfeldes in der Randbedingung am rechten Kugelrand berücksichtigt werden [43]. Da lediglich eine Abschätzung erfolgen soll, welchen Zeitraum die Enzymaufnahme in Anspruch nimmt, wurde dies nicht umgesetzt. Es ist davon auszugehen, dass die angegebenen 9 min noch deutlich unterschritten werden, da der Diffusionsweg erst mit der Zeit ansteigt, hier jedoch von Beginn an mit der maximalen Gleichgewichtspartikelgröße gerechnet wurde. Anhand der vereinfach-

ten Berechnung kann gefolgert werden, dass die diffusive Enzymaufnahme bereits mit dem ersten Teil der Wasseraufnahme in semikristalline/amorphe Bereiche der Stärkepartikel einhergeht, die zur Größenänderung der Stärkepartikel führt. Mit dem Erreichen der Gleichgewichtspartikelgröße ist die Enzymaktivität in der porösen Partikel bereits maximal und die Reaktion kann mit einer konstanten volumetrischen Reaktionskonstante  $k$  berechnet werden.

Ausgehend von diesen Vereinfachungen ist der Transport von Stärkepolymeren aus der Partikel in die umgebende Phase maßgeblich von Bedeutung. Die aus der Partikel transportierten Stärkepolymere sind sowohl in der Stärkepartikel als auch in der umgebenden fluiden Phase einer enzymatischen Umsetzung ausgesetzt. Nachfolgend soll der Transport von Stärkepolymeren mit gekoppelter enzymatischer Reaktion veranschaulicht werden.

Das Konzentrationsfeld in einer sphärischen Partikel ergibt sich aus der allgemeinen Stofftransportbilanzgleichung unter Berücksichtigung eines Umwandlungsterms in dimensionsloser Form gemäß Gl. (5.15).

$$\frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial Fo} = \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi^2} - Da_p \cdot \chi_p(\xi, Fo) \quad \text{Gl. (5.15)}$$

Die Ergebnisse der Hydrolyseexperimente unter Berücksichtigung einer gezielten partiellen Verkleisterung (vgl. Kapitel 4.7.1) haben gezeigt, dass ein nicht unerheblicher Teil der Hydrolysereaktion innerhalb der Partikel stattfindet. Neben der Reaktion innerhalb der Partikel findet zusätzlich eine Hydrolyse der aus der Partikel freigesetzten Polymere in der fluiden Phase statt. Dieser Umstand lässt sich durch einen entsprechenden Umwandlungsterm in der Massenbilanz der kontinuierlichen Phase der Stärkesuspension berücksichtigen, die bereits unter Gl. (5.6) eingeführt wurde. Die Massenbilanz mit Umwandlungsterm folgt zu Gl. (5.16).

$$V_f \cdot \frac{dc_f(t)}{dt} + k_f \cdot V_f \cdot c_f(t) = -D_p \cdot A_p \cdot \left. \frac{\partial c_p(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} \quad \text{Gl. (5.16)}$$

In dimensionsloser Darstellung ergibt sich die Massenbilanz der fluiden Phase unter Einführung der Damköhler-Zahl  $Da_f$  sowie der dimensionslosen Zeit  $Fo$  nach Gl. (5.17).

$$\frac{d\chi_f(Fo)}{dFo} + Da_f \cdot \chi_f(Fo) = -\frac{3 \cdot V_p}{V_f} \cdot \left. \frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad \text{Gl. (5.17)}$$

Unter Zuhilfenahme des Integrationsfaktors  $\mu(Fo) = e^{\int Da_f \cdot dFo}$ , lässt sich für Gl. (5.17) eine Lösung durch Separierung und Integration in Form von Gl. (5.18) angeben.

$$\frac{d(\chi_f(Fo) \cdot e^{Da_f \cdot Fo})}{dFo} = - \frac{3 \cdot V_p}{V_f} \cdot \frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \cdot e^{Da_f \cdot Fo} \quad \text{Gl. (5.18)}$$

$$\chi_f(Fo) = -e^{-Da_f \cdot Fo} \cdot \frac{3 \cdot V_p}{V_f} \cdot \int \frac{\partial \chi_p(\xi, Fo)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \cdot e^{Da_f \cdot Fo} \cdot dFo$$

Die Lösung der Massenbilanz lässt sich in dieser Form in die bereits unter Gl. (5.11) angegebene Übergangsbedingung an der Phasengrenze einsetzen und ermöglicht so die Lösung der Differentialgleichung für das Konzentrationsfeld in der Partikel.

Anhand der experimentellen und berechneten Werte für die Diffusionskoeffizienten in disperser und fluider Phase des Systems lassen sich mit der ermittelten Reaktionskonstante für den Stärkepolymerabbau *Damköhler-Zahlen* für beide Phasen definieren. Sie berechnen sich gemäß Gl. (5.19).

$$Da_i = \frac{k \cdot d_p^2}{4 \cdot D_i} \quad \text{Gl. (5.19)}$$

Sowohl für den Abbau von Stärkepolymeren innerhalb der Partikel, als auch in der umgebenden flüssigen Phase wird der unter Kapitel 4.7.2 beschriebene Mechanismus einer homogenen, irreversiblen Reaktion 1. Ordnung angenommen. Für die Vorgänge innerhalb der dispersen Phase ist dies gerechtfertigt, sofern die Reaktion an gelösten Polymeren innerhalb der Hohlräume der porösen Struktur der Partikel stattfindet. Bei einer Reaktion an der inneren Oberfläche der Partikel wäre von einem heterogenen Abbaumechanismus in der dispersen Phase auszugehen, wie es im Bereich der Katalysatorreaktionstechnik von Bedeutung ist [5].

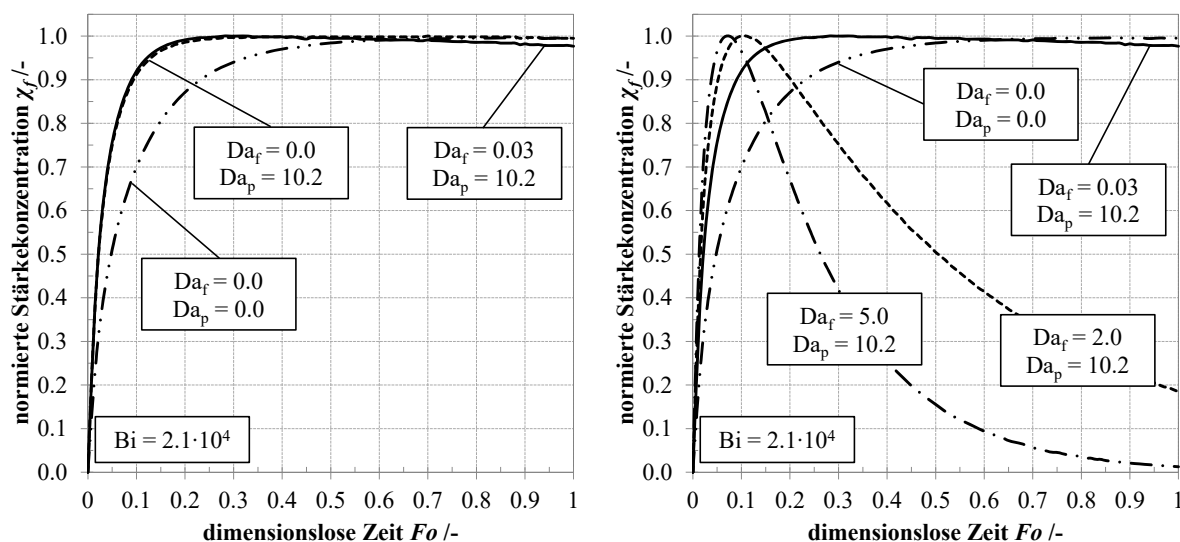
Bei einer exemplarischen Prozesstemperatur von 60 °C ergeben sich die entsprechenden Werte aus Tab. 5.2.

**Tab. 5.2 Damköhler-Zahlen der gekoppelten Transport-Reaktionsmechanismen an einer Stärkepartikel bei 60 °C**

Gleichgewichts- partikelgröße	Reaktions- konstante	Effektiver Diffusionsko- effizient disperse Phase	Molekularer Diffusionsko- effizient fluide Phase	Damköhler- Zahl disperse Phase	Damköhler- Zahl fluide Phase
$x_{GG50,3}$ /μm	$k$ /min <sup>-1</sup>	$D_p$ /m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$D_f$ /m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$Da_p$ /-	$Da_f$ /-
32	0.07	2.8·10 <sup>-14</sup>	1.0·10 <sup>-11</sup>	10.2	0.03

Die Lösung der angegebenen Differentialgleichungen erlaubt es, die Konzentrationsentwicklung in der fluider Phase der Stärkesuspension zu berechnen. In Abb. 5.9 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf von Stärkepolymeren in Lösung für unterschiedliche Parameter der *Damköhler-Zahlen* in disperser und fluider Phase aufgetragen. Die Konzentrationsverläufe wurden auf die jeweils vorliegende Maximalkonzentration in der fluider Phase normiert, um Unterschiede in der

Geschwindigkeit der Transportprozesse darzustellen. Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die *Biot*-Zahl des Stofftransports deutlich im Bereich der Limitierung auf Seiten der partikulären Phase liegt. Für nachfolgende Graphiken wurde  $Bi = 2.1 \cdot 10^4$  konstant gesetzt. Für  $Da_f = Da_p = 0$  gelten die Bedingungen der reinen Stoffübertragung, wie sie bereits in Abb. 5.6 aufgezeigt wurden. Durch eine alleinige Reaktion innerhalb der Partikel ( $Da_p = 10.2$ ) wird der Zeitaufwand der Übertragung verringert, da die Menge an übertragenem Polymer abnimmt. Für die vergleichsweise niedrige *Damköhler*-Zahl in der fluiden Phase ( $Da_f = 0.03$ ) ergibt sich eine lediglich geringe Abweichung des zeitlichen Konzentrationsprofils. Die Abnahme der Polymerkonzentration beeinflusst den Transport unwesentlich (vgl. Abb. 5.9, links). In Abb. 5.9, rechts sind zusätzlich zu den reinen Stofftransportbedingungen und den für die experimentellen Werte ermittelten *Damköhler*-Zahlen ebenfalls die Bedingungen für  $Da_f = 2$  bzw.  $Da_f = 5$  aufgetragen. Dies ist gleichbedeutend mit intensiveren Reaktionsbedingungen in der fluiden Phase. Da das aus der Partikel freigesetzte Polymer schneller abgebaut wird, erhöht sich der Konzentrationsgradient und der Transport wird beschleunigt. Dies schlägt sich in einem kürzeren Zeitbedarf für die Freisetzung nieder.



**Abb. 5.9** Normierte Konzentrationsentwicklung von Stärkopolymeren in der fluiden Phase der Stärkesuspension unter Berücksichtigung der gekoppelten Hydrolysereaktion exemplarisch für 60 °C

Im realen Fall der Maischebereitung ist die Enzymaktivität in Gerstenmalz um ein Vielfaches höher als die innerhalb der Modellsuspension. Es ist von einer deutlich höheren Reaktionskonstanten und damit höheren *Damköhler*-Zahlen auszugehen. Die hier beschriebenen Auswirkungen der Reaktion auf den Stofftransport werden somit zusätzlich intensiviert.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die enzymatische Hydrolyse von Stärke spielt in zahlreichen Industriezweigen eine essentielle Rolle. Um eine effiziente Degradation partikulärer Stärke zu bewerkstelligen, ist in den allermeisten Fällen eine mit der Hydrolyse einhergehende Verkleisterung der Stärke notwendig. Der Begriff Verkleisterung wird im Allgemeinen verwendet, um alle Eigenschaftsänderungen, die Stärke während der Suspensionsdauer im Wasserüberschuss unter Temperatureinfluss durchläuft, zu beschreiben.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Mechanismen der Stärkeverkleisterung experimentell zu quantifizieren und die dabei stattfindenden Stofftransportvorgänge zu verifizieren. Der Einfluss der Verkleisterungsmechanismen auf die enzymatische Hydrolyse wurde dargestellt sowie ein experimenteller Ansatz zur Beschreibung der Hydrolysekinetik von gelösten Stärkepolymeren verfolgt. Da die Mechanismen der Stärkeverkleisterung und Hydrolyse in realen Systemen sehr verwickelt sind, wurden experimentelle Ansätze gewählt, die eine weitgehende Entkopplung der Prozesse erlauben. Ausgehend von realen Gerstenmalzmaischesuspensionen wurde anhand von praxisnahen Experimenten festgestellt, dass die Schrotagglomeratgrößen, die mit brauereitypischen Zerkleinerungsmaschinen erzeugt werden, keinen signifikanten Einfluss auf die Verkleisterungs- und Hydrolyseprozesse der Stärke haben. Anhand einer Stofftransportmodellvorstellung wurde abgeleitet, dass der Transportwiderstand innerhalb der porösen Agglomeratstruktur vernachlässigbar klein ist, im Vergleich zum Stofftransportwiderstand an der primären Stärkepartikel. Ausgehend von dieser Vereinfachung wurde das untersuchte Stoffsystem für die vorliegende Arbeit dahingehend abstrahiert, dass isolierte Stärkeprimärpartikeln zur experimentellen Untersuchung der Stofftransportkinetiken bzw. der für die mathematische Beschreibung notwendigen Parameter eingesetzt wurden.

Als entscheidenden Vorgang der Stärkeverkleisterung wurde die Wasseraufnahme von Stärkepartikeln im Wasserüberschuss untersucht. Neben den Auswirkungen, die die Wasseraufnahme auf strukturelle Eigenschaften der Stärke hat, geht damit auch eine Änderung der Partikelgröße der Stärke einher. Die angewandte Methodik erlaubt es, die in die Partikeln aufgenommene Wassermenge zu diskreten Zeitpunkten zu bestimmen. Die experimentellen Daten wurden verwendet, um mittels der allgemeinen Stofftransportbilanzgleichung sowohl effektive Diffusionskoeffizienten des freien Wassers in der porösen Partikel, als auch Reaktionskonstanten der Wasser-Stärke-Reaktion in der Partikel zu bestimmen. Die berechneten Koeffizienten erlauben eine Einordnung der Widerstandslage der Prozesse. Es konnte gezeigt werden, dass sich für Temperaturen unter 55 °C die diffusive Wasseraufnahme der Partikeln limitierend auswirkt. Für Prozesstemperaturen, die für die Maischebereitung typisch sind, ist sowohl die Wasser-Stärke-Reaktion als auch der diffusive Transport entscheidend. Für weiterführende Arbeiten ist eine experimentelle Verifizierung der rechnerisch ermittelten Reaktionskonstanten von Interesse, die den Kristallinitätsverlust der Stärkepartikel über den optischen Bereich hinaus, ortsauf-

gelöst zugänglich macht. Dies ermöglicht einen detaillierteren Einblick der Zusammenhänge innerhalb der vorliegenden Stofftransport-Reaktions-Kaskade.

Weiterhin wurde die Polymerfreisetzung aus partikulärer Stärke betrachtet. Die Polymerfreisetzung ist insbesondere für die Destabilisierung der Partikelstruktur und schlussendlich für die Desintegration der Stärkepartikel entscheidend. Neben einer stofflichen Charakterisierung der austretenden Stärkopolymeren, konnten mittlere molekulare Diffusionskoeffizienten der Stärkopolymermischungen in Wasser bestimmt werden. Anhand der experimentellen Daten war es möglich, die Kinetik der Stoffübertragung rechnerisch zu erfassen und die Widerstandslage des Transports zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde sowohl der diffusive Transport innerhalb der Partikel berücksichtigt, als auch der konvektive Transport in der umgebenden fluiden Phase. Sobald die eingetragene Rührleistung ausreichend ist, um ein kompaktes Stärkesediment am Boden des Rührgefäßes und damit einhergehenden Partikel-Partikel-Kontakt zu vermeiden, wirkt sich ein weiterer Leistungseintrag nicht weiter beschleunigend auf die Stoffübertragung aus. Die ermittelte *Biot*-Zahl der Stoffübertragung liegt deutlich in dem Bereich, für den lediglich die diffusiven Widerstände in der Partikel eine Rolle spielen, da der konvektive Transport sehr schnell von statten geht.

Die experimentellen Ergebnisse der einzelnen Verkleisterungsmechanismen haben gezeigt, dass die Teilprozesse deutlich unterschiedliche Zeiterfordernisse haben. Die Quellung und der Kristallinitätsverlust, der zum Verlust der Doppelbrechungseigenschaften führt, gehen sehr schnell von statten und sind temperaturabhängig nach wenigen Minuten abgeschlossen. Diese Eigenschaften werden durch die Hydratisierung amorpher und semikristalliner Bereiche der Partikel hervorgerufen, die durch den hohen Grad der Quervernetzung der Porenstruktur sehr gut zugänglich sind. Die Wasseraufnahme schreitet darüber hinaus deutlich länger voran. Insbesondere der Transport in kristallinen Bereichen der Partikeln, als auch die dortige Hydratisierungsreaktion sind erheblich langsamer. Die Polymerfreisetzung aus der Partikel nimmt nochmals mehr Zeit in Anspruch. Es ist davon auszugehen, dass Stärkopolymere erst nach erfolgter Hydratisierung und dem Phasenübergang von kristallin nach amorph vermehrt aus der Partikelstruktur freigesetzt werden.

Sowohl die durch die Wasseraufnahme induzierte Partikelquellung als auch die Polymerfreisetzung in die umgebende kontinuierliche Phase nehmen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften von Stärkesuspensionen. Es konnte gezeigt werden, dass die Veränderung der Suspensionsviskosität vornehmlich durch die Größenzunahme der Partikeln und den damit einhergehenden Anstieg des Feststoffvolumengehaltes der Suspension hervorgerufen wird. Im untersuchten Konzentrationsbereich hat der Anteil der Viskositätssteigerung durch gelöste Stoffe in der fluiden Phase einen geringen Einfluss. Daraus lässt sich folgern, dass rheometrische Methoden zur Verkleisterungstemperaturbestimmung vornehmlich die sehr schnelle Quellung der Partikeln erfassen. Diese Information lässt sich mit deutlich einfacheren Methoden bereitstellen, wie bspw. einer Partikelgrößenbestimmung bzw. der Bestimmung des Feststoffvolumengehaltes nach der Quellung. Anhand von Hydrolyseexperimenten an partiell ver-



kleisterten Stärketeilchen konnte gezeigt werden, dass der Grad der Verkleisterung, den die Eigenschaften der Quellung bzw. des Doppelbrechungsverlustes wiedergeben, für eine effiziente Hydrolyse der Partikel nicht ausreichend ist. Insbesondere die vergleichsweise zeitintensive Polymerfreisetzung stellt einen entscheidenden Aspekt für die vollständige Hydrolyse dar, da sie zur Partikeldestabilisierung und Partikeldesintegration beiträgt. Weiterhin geht mit der Freisetzung eine Erhöhung der Porosität einher, die den diffusiven Transport von  $\alpha$ -Amylase in die Partikel erleichtert bzw. die effektive Diffusionsgeschwindigkeit erhöht. In weiteren Untersuchungen sind nähere Informationen über die innere Struktur der Partikel und insbesondere über die Strukturänderung wünschenswert, da damit ein detaillierterer Ansatz der Modellierung gewählt werden kann.

Die vorgestellten experimentellen Ansätze zur Bestimmung der Verkleisterungsmechanismen bieten eine Möglichkeit, Jahrgangsschwankungen im Rahmen einer erweiterten Rohstoffanalyse zu detektieren. Insbesondere die Polymerfreisetzung und die Zusammensetzung des freigesetzten Materials lassen Rückschlüsse auf strukturelle Eigenschaften zu, wie am Beispiel von A- und B-Stärketeilchen gezeigt werden konnte, die sich strukturell erheblich unterscheiden. Es ist davon auszugehen, dass sich jahrgangsabhängige strukturelle Änderungen der Stärketeilchen in veränderten Geschwindigkeitskonstanten niederschlagen. In wie weit sich die Mälzung und die dabei stattfindende thermische Behandlung auf die innere Struktur der Stärketeilchen auswirkt, ist bisher nicht exakt geklärt [174]. Die vorgestellten Methoden zur Stärketeilchenisolierung erlauben die Aufbereitung von gemälztem Getreide dahingehend, dass die hier angewandte Methodik zur Bestimmung von Transportkoeffizienten (PGV-Änderung bei der Quellung, Wasseraufnahme oder Polymerfreisetzung) umgesetzt werden kann. Dies kann Aufschluss darüber geben, ob der Mälzungsprozess bzw. Mälzungsparameter Einfluss auf die Verkleisterungsmechanismen nimmt.

Anhand gezielter Hydrolyseexperimente von gelösten Polymeren konnten unter Berücksichtigung der ermittelten Transportkoeffizienten die verfahrenstechnischen Kenngrößen der gekoppelten Stofftransport-Reaktions-Mechanismen exemplarisch berechnet werden. Es zeigt sich, dass die ablaufenden Reaktionen die Transportprozesse schneller voran schreiten lassen und damit die Partikeldesintegration beschleunigt wird. Für weiterführende Betrachtungen muss ein komplexerer Ansatz zur Beschreibung der Enzymkinetik verwendet werden, der variierende Enzym-Substrat-Konzentrationen erfasst. Auch eine detaillierte Erfassung der Kettenlängenentwicklung ist von hohem Interesse, da so eine Berechnung der diffusiven Freisetzung von Hydrolyseprodukten aus der Partikel vorgenommen werden kann. Nachfolgende Arbeiten, die an diesem Punkt ansetzen, können die Erkenntnisse zur Stoffübertragung an Stärketeilchen aus dieser Arbeit aufgreifen, um ein Vorhersagemodell für die Stärkehydrolyse zu entwickeln. Somit können auch die Vorgänge an partikulärer Stärke berücksichtigt werden, die für den Prozessverlauf entscheidend sind.



## 7 Anhang

### 7.1 Rohstoffspezifikationen

Tab. 7.1 Spezifikation industriell aufbereiteter Gerstenstärke

Merkmal	Einheit	Fa. Altia	Eigene Messung
Schüttdichte	kgm <sup>-3</sup>	570	648±8
Rohdichte	kgm <sup>-3</sup>	-	1544±21
Mittlere Partikelgröße x <sub>50,3</sub>	µm	17.2	18±1
Verkleisterungstemperatur	°C	64	-
Stärkegehalt	%	> 98	97±3
Amylose	%	26	25.3±1.0
Amylopektin	%	74	74.7±1.0
Aschegehalt	%	< 0.4	-
Proteingehalt	%	< 0.5	-
Lipidgehalt	%	< 0.6	-

Tab. 7.2 Analysenmerkmale des verwendeten Pilsner Malzes

Analysenmerkmal		Pilsner Malz
Extrakt Feinschrot	wfr., %	83.1
Viskosität (bez. auf 8.6 %)	mPas	1.5
Friabilimeter	%	88
Endvergärungsgrad (scheinbar)	%	81
Protein	%	10.4
Eiweisslösungsgrad	%	41
Diastatische Kraft	WK	432
α-Amylase	ASBC	62

## 7.2 Zerkleinerung und Klassierung von Gerste

Tab. 7.3 Anlagen- und Prozessparameter der Zerkleinerung von Gerste zur Isolierung der Stärkekornfraktionen

	Fächerschlägermühle Alpine B 160 UPZ	Strahlmühle MAK Eigenbau nach SCHÄFER
Massenstrom $\dot{m}$ / $\text{kg h}^{-1}$	40	2
Drehzahl $n$ / $\text{min}^{-1}$	$10^3$	-
Mahldruck /bar	-	4
Injektordruck /bar	-	5

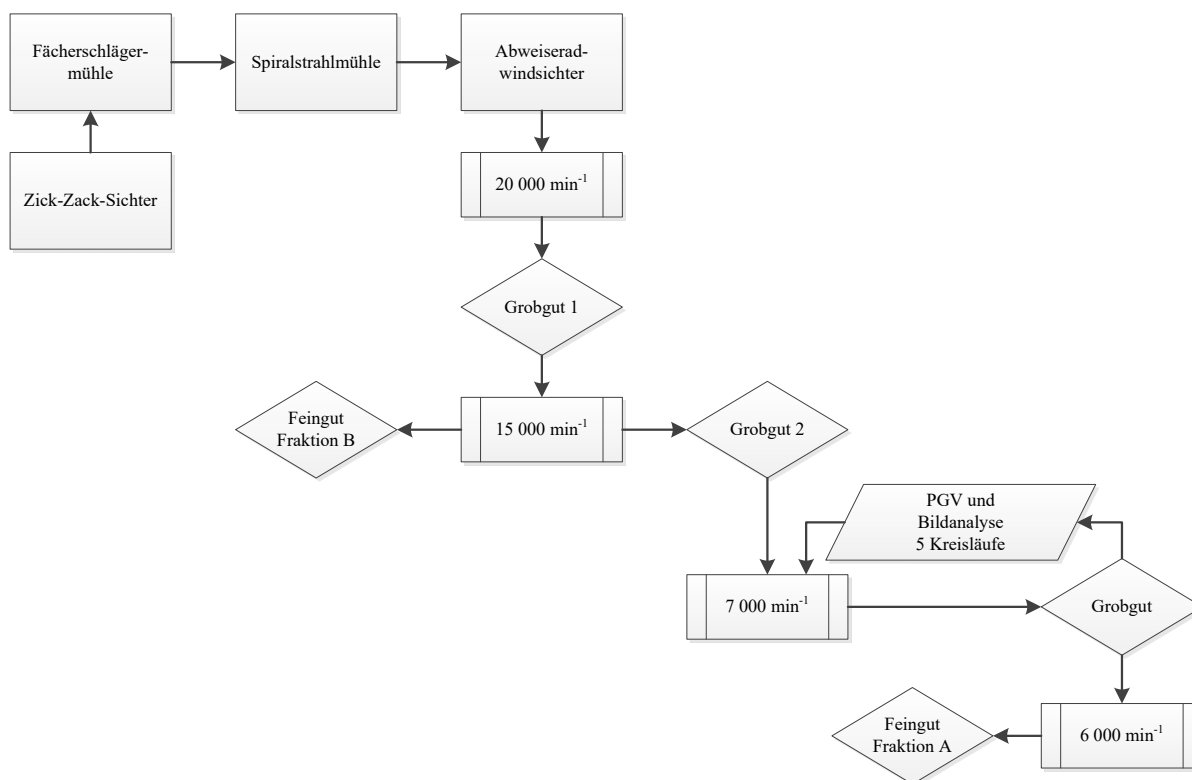


Abb. 7.1 Klassierkaskade zur Isolierung von Stärkekornfraktionen

Mittels der in Abb. 7.1 dargestellten Klassierkaskade konnten Fraktionen erzielt werden deren Massenanteile in der nachfolgenden Tabelle Tab. 7.4 aufgeführt sind.

**Tab. 7.4** Zusammensetzung der Fraktionen nach der Klassierung im Vergleich zum Ausgangsmaterial

	Aufgabegut	Fraktion A	Fraktion B	Fraktion B nach Proteinentfernung
Stärke /kgkg <sup>-1</sup> (lfr.)	0.69 ± 0.01	0.78 ± 0.03	0.46 ± 0.03	0.87 ± 0.05
Protein /kgkg <sup>-1</sup> (lfr.)	0.08	0.03	0.22	-
β-Glucan /kgkg <sup>-1</sup> (lfr.)	0.03	0.02	0.03	-

### 7.3 Rheologische Daten von Stärkesuspensionen

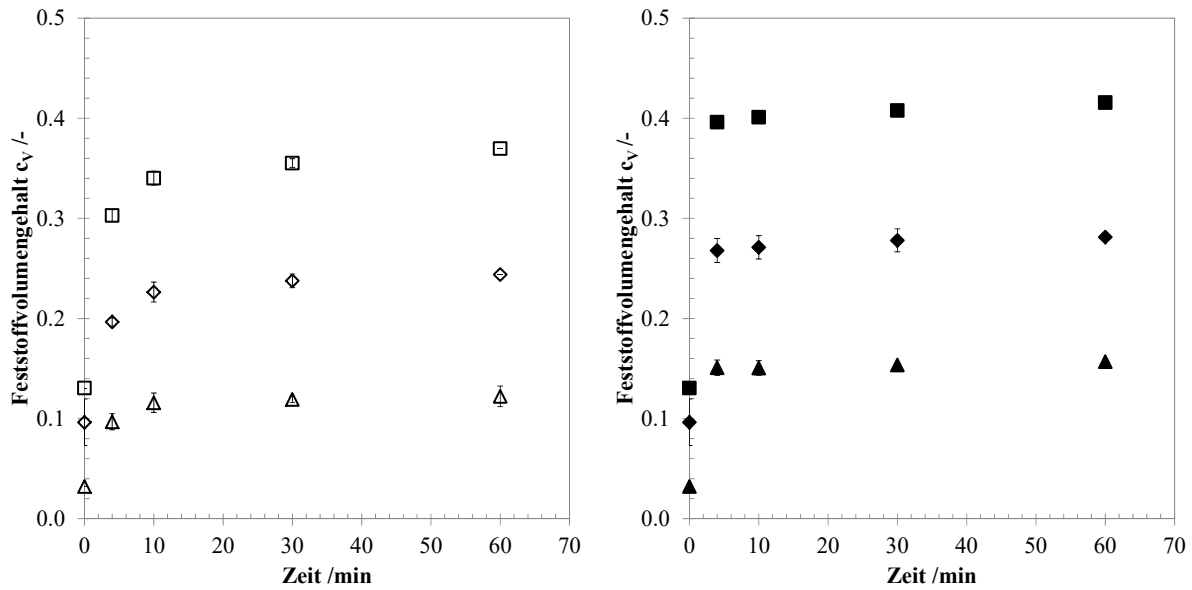


Abb. 7.2 Entwicklung des Feststoffvolumengehalts unterschiedlich konzentrierter Stärkesuspensionen im zeitlichen Verlauf bei 60 °C (links) und 65 °C (rechts)

Tab. 7.5 Dynamische Viskosität der fluiden Phase von Stärkesuspensionen im zeitlichen Verlauf

Konzentration der Suspension		Dynamische Viskosität der fluiden Phase $\eta_f$ /mPas				
/mass. %		0 min	4 min	10 min	30 min	60 min
60 °C	0.08	0.47	0.50±0.01	0.51±0.02	0.52±0.01	0.54±0.02
	0.06	0.47	0.49±0.02	0.50±0.02	0.51±0.01	0.52±0.01
	0.33	0.47	0.50±0.03	0.51±0.04	0.51±0.01	0.51±0.01
65 °C	0.08	0.43	0.48±0.01	0.50±0.02	0.53±0.02	0.56±0.09
	0.06	0.43	0.48±0.02	0.49±0.04	0.51±0.04	0.52±0.04
	0.33	0.43	0.48±0.01	0.49±0.01	0.48±0.01	0.49±0.01

### 7.4 Bauteilzeichnungen

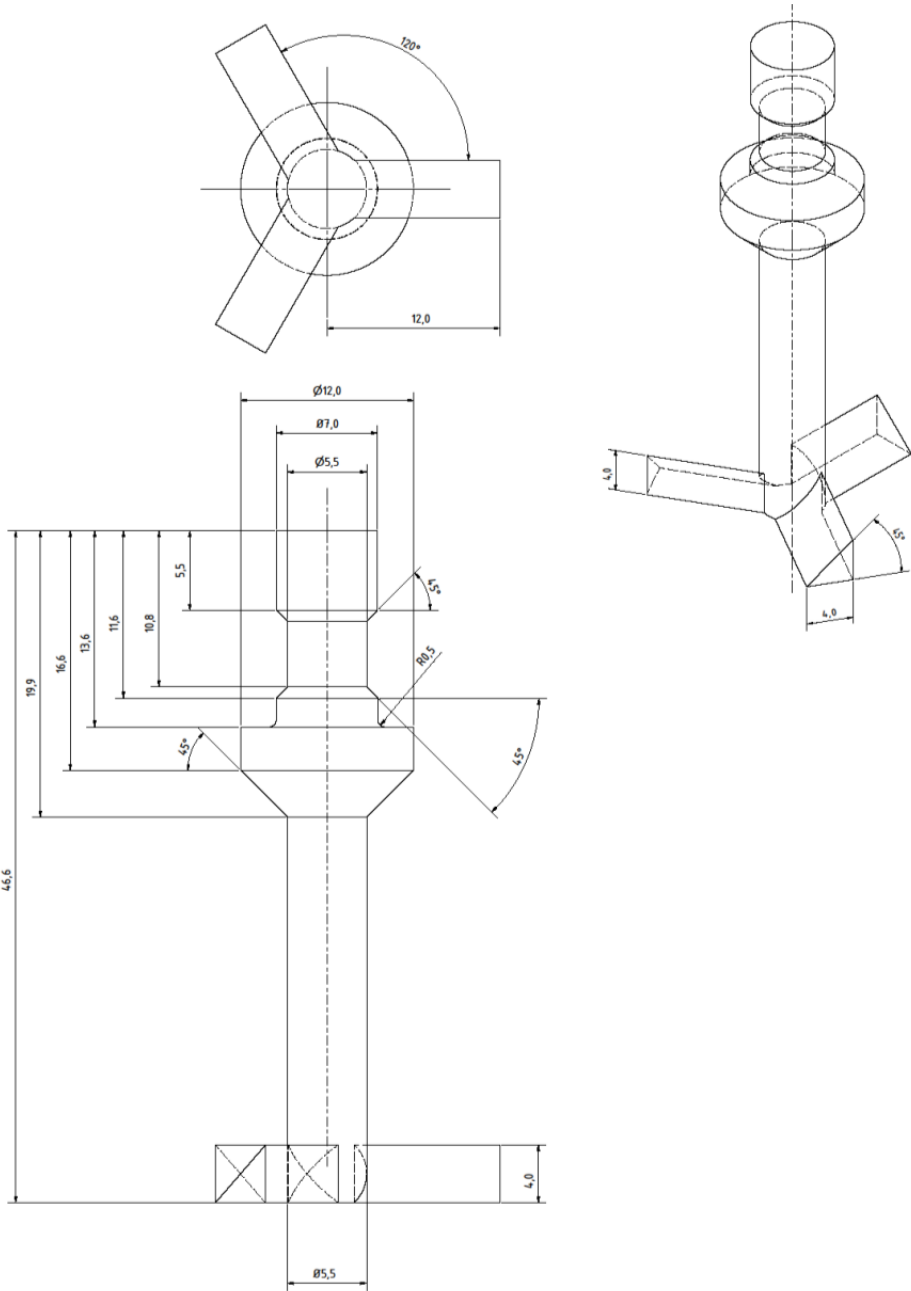


Abb. 7.3 Werkstattzeichnung des Rheometersuspendierrührwerks

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AACC International Method 76-13.01: *Total Starch Assay Procedure (Megazyme Amyloglucosidase/alpha-Amylase Method)*. In: Bridges, A. (Hrsg.): *AACC International Approved Methods 11th ed.* (2009); AACC International.
- [2] ALBRIGHT, J. G.; MILLS, R.: *A Study of Diffusion in the Ternary System, Labeled Urea-Urea-Water, at 25°C by Measurements of the Intradiffusion Coefficients of Urea*. In: *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 9, S. 3120–26.
- [3] ANGER, H.-M. (Hrsg.): *MEBAK - Rohstoffe. Gerste, Rohfrucht, Malz, Hopfen und Hopfenprodukte* (2006); MEBAK, Freising.
- [4] AO, Z.; JANE, J. L.: *Characterization and modeling of the A- and B-granule starches of wheat, triticale, and barley*. In: *Carb. Polymers* 67 (2007) 1, S. 46–55.
- [5] ARIS, R.: *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysis* (1975); Clarendon Press, Oxford.
- [6] ARMENANTE, P. M.; KIRWAN, D. J.: *Mass transfer to microparticles in agitated systems*. In: *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 12, S. 2781–96.
- [7] BACK, W.: *Ausgewählte Kapitel der Brauereitechnologie* (2005); Hans Carl, Nürnberg.
- [8] BAILEY, J. M.; Whelan, W. J.: *Physical properties of starch. I. Relationship between iodine stain and chain length*. In: *J. Biol. Chem.* 236 (1961), S. 969–73.
- [9] BAKSHI, A. S.; SINGH, R. P.: *Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling*. In: *J. Food Sci.* 45 (1980) 5, S. 1387–92.
- [10] BALDWIN, P.; ADLER, J.; DAVIES, M.; MELIA, C.: *High Resolution Imaging of Starch Granule Surfaces by Atomic Force Microscopy*. In: *J. Cereal Sci.* 27 (1998) 3, S. 255–65.
- [11] BANKE, F.: *Benetzungsvorrichtung zum Beaufschlagen von Feststoffpartikeln eines Partikelstroms mit einer Flüssigkeit* (2014) DE 10 2013 101 436 A1.
- [12] BANKS, W.; GREENWOOD, C. T.: *Starch and its components* (1975); Univ. Pr, Edinburgh.
- [13] BARNES, C.: *Diffusion Through a Membrane*. In: *Physics* 5 (1934) 1, S. 4.
- [14] BATHGATE, G. N.; PALMER, G. H.: *The in vivo and in vitro degradation of barley and malt starch granules*. In: *J. Inst. Brew.* 79 (1973) 5, S. 402–06.
- [15] BAUER, U.: *Zur trennscharfen Feinstsichtung in Fliehkraft-Abweiseradsichtern* (2003); Shaker, Aachen.
- [16] BELLO, M. O.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C.: *Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking*. In: *Food Sci. Tech.* 40 (2007) 2, S. 313–18.
- [17] BELLO-PÉREZ, L.; ROGER, P.; BAUD, B.; COLONNA, P.: *Macromolecular Features of Starches Determined by Aqueous High-performance Size Exclusion Chromatography*. In: *J. Cereal Sci.* 27 (1998) 3, S. 267–78.
- [18] BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. (Hrsg.): *Starch. Chemistry and Technology*, 3rd ed. (2009); Academic, London.
- [19] BIJTTEBIER, A.; GOESAERT, H.; DELCOUR, J. A.: *Temperature impacts the multiple attack action of amylases*. In: *Biomacromolecules* 8 (2007) 3, S. 765–72.
- [20] BILIADERIS, C. G.: *Structural Transitions and related Physical Properties of Starch*, S. 293–372. In: BeMiller, J. N.; Whistler, R. L. (Hrsg.): *Starch. Chemistry and Technology*. 3rd ed. (2009); Academic. London.
- [21] BIRCH, G. G.; PRIESTLEY, R. J.: *Degree of Gelatinisation of Cooked Rice*. In: *Starch* 25 (1973) 3, S. 98–100.



- [22] BODENSTAB, S.: *Water binding and flow behaviour of aqueous soy suspensions*. Dissertation (1996), TU München, Freising.
- [23] BRANDAM, C.; MEYER, X. M.; PROTH, J.; STREHAIANO, P.; PINGAUD, H.: *An original kinetic model for the enzymatic hydrolysis of starch during mashing*. In: *Biochem. Eng. J.* 13 (2003) 1, S. 43–52.
- [24] BRAUER, H.; MEWES, D.: *Stoffaustausch einschliesslich chemischer Reaktionen* (1971); Sauerländer, Aarau, Frankfurt a.M.
- [25] BRAVO RODRIGUEZ, V.; JURADO ALAMEDA, E.; MARTINEZ GALLEGOS, J. F.; REYES REQUENA, A.; GARCIA LOPEZ, A. I.: *Enzymatic hydrolysis of soluble starch with an alpha-amylase from bacillus licheniformis*. In: *Biotech. Progr.* 22 (2006), S. 718–22.
- [26] BREER, J.; GROOT, K.; SCHÖNERT, H.: *Diffusion in the Diaphragm Cell: Continuous Monitoring of the Concentrations and Determination of the Differential Diffusion Coefficient*. In: *J. Solution Chem* (2013).
- [27] BREUIL, C.; SADDLER, J. N.: *Comparison of the 3,5-dinitrosalicylic acid and Nelson-Somogyi methods of assaying for reducing sugars and determining cellulase activity*. In: *Enzyme Microbio. Tech.* 7 (1985) 7, S. 327–32.
- [28] BRIAN, P. L. T.; HALES, H. B.; SHERWOOD, T. K.: *Transport of heat and mass between liquids and spherical particles in an agitated tank*. In: *AIChE J.* 15 (1969) 5, S. 727–33.
- [29] BRIFFAZ, A.; BOHUON, P.; MÉOT, J.-M.; DORNIER, M.; MESTRES, C.: *Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking*. In: *J. Food Eng.* 121 (2014), S. 143–51.
- [30] BRIFFAZ, A.; MESTRES, C.; ESCOUTE, J.; LARTAUD, M.; DORNIER, M.: *Starch gelatinization distribution and peripheral cell disruption in cooking rice grains monitored by microscopy*. In: *J. Cereal Sci.* 56 (2012) 3, S. 699–705.
- [31] BRIFFAZ, A.; MESTRES, C.; MATENCIO, F.; PONS, B.; DORNIER, M.: *Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking*. In: *J. Cereal Sci.* 58 (2013) 3, S. 387–92.
- [32] BROWN, S. A.; FRENCH, D.: *Specific adsorption of starch oligosaccharides in the gel phase of starch granules*. In: *Carb. Res.* 59 (1977) 1, S. 203–12.
- [33] CALLAGHAN, P. T.; LELIEVRE, J.: *The size and shape of amylopectin: A study using pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance*. In: *Biopolymers* 24 (1985) 3, S. 441–60.
- [34] CALZETTA RESIO, A. N.; AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.: *Analysis of simultaneous water absorption and water–starch reaction during soaking of amaranth grain*. In: *J. Food Eng.* 68 (2005) 2, S. 265–70.
- [35] CAPOBIANCHI, M.; Irvine Jr, Thomas F.; TUTU, N. K.; ALANSON GREENE, G.: *A new technique for measuring the Fickian diffusion coefficient in binary liquid solutions*. In: *Exp. Therm. Fluid Sci.* 18 (1998) 1, S. 33–47.
- [36] CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C.: *Conduction of heat in solids*, 2. Auflage (1986, c1959); Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire], New York.
- [37] CASTALDI, M.; D'ERRICO, G.; PADUANO, L.; VITAGLIANO, V.: *Transport Properties of the Binary System Glucose–Water at 25 °C. A Velocity Correlation Study*. In: *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 4, S. 653–57.
- [38] CHMELÍK, A.; KRUMLOVÁ, A.; BUDINSKÁ, M.: *Comparison of size characterization of barley starch granules determined by electron and optical microscopy, low angle laser light scattering and gravitational field-flow fractionation*. In: *J. Inst. Brew.* 107 (2001) 1, S. 11–17.
- [39] CHOI, S.-G.; KERR, W. L.: *Swelling Characteristics of Native and Chemically Modified Wheat Starches as a Function of Heating Temperature and Time*. In: *Starch* 56 (2004) 5, S. 181–89.

- [40] CHRISTEN, D. S.: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik. Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, 2., bearb. und erg. Aufl. (2010); Springer, Heidelberg.
- [41] COOKE, D.; GIDLEY, M. J.: *Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition*. In: *Carb. Res.* 227 (1992), S. 103–12.
- [42] CRANK, J.: *The mathematics of diffusion*, 2. Auflage (1975); Clarendon Press, Oxford, [Eng].
- [43] CRANK, J.: *Free and moving boundary problems* (1987, ©1984); Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire], New York.
- [44] CUSSLER, E. L.: *Diffusion. Mass transfer in fluid systems* (2009); Univ. Press, Cambridge.
- [45] DANAEI, I.; JAFARIAN, M.; FOROUZANDEH, F.; GOBAL, F.: *Kinetic studies of glucose electrocatalytic oxidation on GC/Ni electrode*. In: *Int. J. Chem. Kinet.* 44 (2012) 11, S. 712–21.
- [46] DECLERCK, N.; MACHIUS, M.; JOYET, P.; WIEGAND, G.; HUBER, R.; GAILLARDIN, C.: *Hyperthermostabilization of Bacillus licheniformis -amylase and modulation of its stability over a 50 C temperature range*. In: *Prot. Eng. Design Selec.* 16 (2003) 4, S. 287–93.
- [47] DELGADO, J. M. P. Q.: *Heat and mass transfer in porous media* (2012); Springer, Heidelberg, New York.
- [48] DENGATE, H. N.; BARUCH, D. W.; MEREDITH, P.: *The Density of Wheat Starch Granules: A Tracer Dilution Procedure for Determining the Density of an Immiscible Dispersed Phase*. In: *Starch* 30 (1978) 3, S. 80–84.
- [49] DHILLON, S.; ABDEL-AAL, E.-S. M.; SEETHARAMAN, K.: *Effect of iodine on polymer leaching and granule swelling of starches from different botanical sources*. In: *J. Cereal Sci.* 54 (2011) 1, S. 76–82.
- [50] DHITAL, S.; SHRESTHA, A. K.; GIDLEY, M. J.: *Relationship between granule size and in vitro digestibility of maize and potato starches*. In: *Carb. Polymers* 82 (2010) 2, S. 480–88.
- [51] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung* 93.020 (2011) DIN 18123.
- [52] DOUBLIER, J.-L.: *Rheological Studies on Starch — Flow Behaviour of Wheat Starch Pastes*. In: *Starch* 33 (1981) 12, S. 415–20.
- [53] DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F.: *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*. In: *Anal. Chem.* 28 (1956) 3, S. 350–56.
- [54] EINENKEL, W.-D.: *Suspendieren von Feststoffen durch Rühren*. In: *Fortschritte der Verfahrenstechnik* 16 (1978), S. 113–26.
- [55] EINENKEL, W.-D.: *Beschreibung der fluiddynamischen Vorgänge beim Suspendieren im Rührwerk* (1979), Düsseldorf 1979.
- [56] EINSIEDLER, F.: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens*. Dissertation (1997), TU München, Freising.
- [57] EINSTEIN, A.: *Eine neue Bestimmung von Moleküldimensionen*. Dissertation (1905), Universität Zürich, Zürich.
- [58] ELIASSON, A.-C.; GUDMUNDSSON, M.: *Starch: Physicochemical and Functional Aspects*, S. 391–469. In: Eliasson, A.-C. (Hrsg.): *Carbohydrates in Food* (1996); Marcel Dekker Inc.
- [59] ENGASSER, J. M.; HORVATH, C.: *Effect of internal Diffusion in heterogeneous enzyme systems: Evaluation of true kinetic parameters and substrate diffusivity*. In: *J. Theor. Bio.* 42 (1973) 1, S. 137–55.
- [60] EVANS, I. D.; HAISMAN, D. R.: *Rheology of gelatinised starch suspensions*. In: *J Texture Studies* 10 (1980) 4, S. 347–70.

- [61] FANNON, J. E.; HAUBER, R. J.; BEMILLER, J. N.: *Surface Pores of Starch Granules*. In: *Cereal Chem.* 69 (1992) 3, S. 284–88.
- [62] FANNON, J. E.; SHULL, J. M.; BEMILLER, J. N.: *Interior Channels of Starch Granules*. In: *Cereal Chem.* 70 (1993) 5, S. 611–13.
- [63] FICK, A.: *Über Diffusion*. In: *Annalen der Physik* 94 (1855) 2, S. 59–86.
- [64] FRIEDLANDER, S. K.: *A note on transport to spheres in stokes flow*. In: *AIChE J.* 7 (1961) 2, S. 347–49.
- [65] FRÖSSLING, N.: *Über die Verdunstung fallender Tropfen*. In: *Gerlands Beiträge zur Geophysik* 52 (1938), S. 170–216.
- [66] GADDIS, E. S.: *Wärmeübertragung und Leistungsaufnahme in Rührkesseln*, S. 1645–53. In: VDI-Gesellschaft (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas* (2013); Imprint: Springer Vieweg. Berlin, Heidelberg.
- [67] GALK, J.: *Feinsttrennung in Abweiseradwindsichtern*. Dissertation (1995), Technische Universität Clausthal, Clausthal.
- [68] GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P. M.: *Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization*. In: *Carb. Polymers* 32 (1997) 3-4, S. 177–91.
- [69] GALLANT, D. J.; BOUCHET, B.; BULÉON, A.; PÉREZ, S.: *Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation*. In: *Eur. J. Clin. Nutr.* 46 (1992) 2, S. 3–16.
- [70] GEKAS, V.; LAMBERG, I.: *Determination of diffusion coefficients in volume-changing systems—Application in the case of potato drying*. In: *J. Food Eng.* 14 (1991) 4, S. 317–26.
- [71] GIBSON, T.; SOLAH, V.; MCCLEARY, B.: *A Procedure to Measure Amylose in Cereal Starches and Flours with Concanavalin A*. In: *J. Cereal Sci.* 25 (1997) 2, S. 111–19.
- [72] GLADDEN, J. K.; DOLE, M.: *Diffusion in Supersaturated Solutions. II. Glucose Solutions*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 16, S. 3900–04.
- [73] GOODE, D. L.; RAPP, L.; SCHOBERT, T. J.; ULMER, H. M.; ARENDT, E. K.: *Development of a New Rheological Laboratory Method for Mash Systems—Its Application in the Characterization of Grain Modification Levels*. In: *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 63 (2005) 2, S. 76–86.
- [74] GORDON, A. R.: *The Diaphragm Cell Method of Measuring Diffusion*. In: *Ann NY Acad Sci* 46 (1945) 5, S. 285–308.
- [75] GREENWOOD, C. T.; MACGREGOR, A. W.; MILNE, E. A.: *The  $\alpha$ -Amylolysis of Starch*. In: *Starch/Stärke* 17 (1965) 7, S. 219–25.
- [76] GRIGULL, U.; BACH, J.; SANDNER, H.: *Näherungslösungen der nichtstationären Wärmeleitung*. In: *Forsch Ing-Wes* 32 (1966) 1, S. 11-18.
- [77] HAN, X.-Z.; HAMAKER, B. R.: *Location of Starch Granule-associated Proteins Revealed by Confocal Laser Scanning Microscopy*. In: *J. Cereal Sci.* 35 (2002) 1, S. 109–16.
- [78] HANSON, T. P.; CRAMER, W. D.; ABRAHAM, W. H.; LANCASTER, E. B.: *Rates of Water Absorption in Granular Corn-M Starch*. In: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 67 (1971) 108, S. 35–39.
- [79] HASSINI, L.; AZZOUZ, S.; PECZALSKI, R.; BELGHITH, A.: *Estimation of potato moisture diffusivity from convective drying kinetics with correction for shrinkage*. In: *J. Food Eng.* 79 (2007) 1, S. 47–56.
- [80] HEIDEKER, H.-T.; SCHUBERT, H.: *Anreicherung pflanzlicher Inhaltsstoffe durch selektives Trockenzerkleinern und anschließendes Klassieren*. In: *Starch* 43 (1991) 2, S. 47–52.
- [81] HELBERT, W.; SCHÜLEIN, M.; HENRISSAT, B.: *Electron microscopic investigation of the diffusion of *Bacillus licheniformis*  $\alpha$ -amylase into corn starch granules*. In: *Int. J. Bio. Macromolecules* 19 (1996) 3, S. 165–69.

- [82] HELLMAN, N. N.; BOESCH, T. F.; MELVIN, E. H.: *Starch Granule Swelling in Water Vapor Sorption*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 2, S. 348–50.
- [83] HENRIKSNÄS, H.; LÖVGREN, T.: *Chain-length distribution of starch hydrolyzate after  $\alpha$ - or  $\beta$ -amylase action*. In: *Biotech. & Bioeng.* 20 (1978) 8, S. 1303–07.
- [84] HERNDL, G.: *Suspendieren*. In: *Fortschritte der Verfahrenstechnik* 20 (1982), S. 137–62.
- [85] HERNDL, G.; MERSMANN, A.: *Fluidodynamik und Stoffübergang in gerührten Suspensionen*. In: *Chem. Ing. Technik* 54 (1982) 3, S. 258–59.
- [86] HERRMANN, J.: *Entwicklung von Messmethoden zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Maische*. Dissertation (2002), TU München, Freising.
- [87] HERRMANN, J.; SOMMER, K.: *Development of a measuring system for determining mash rheology*, S. 121–23: Proceedings of the International Symposium on Food Rheology and Structure 2003 .
- [88] HOLMES, J. T.: *Simplified Technique for Using the Diaphragm Type, Liquid Diffusion Cell*. In: *Rev. Sci. Instrum.* 36 (1965) 6, S. 831.
- [89] HOLMES, J. T.; WILKE, C. R.; OLANDER, D. R.: *Convective Mass Transfer in a Diaphragm Diffusion Cell*. In: *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 7, S. 1469–72.
- [90] HUBER, K.; BEMILLER, J.: *Channels of maize and sorghum starch granules*. In: *Carb. Polymers* 41 (2000) 3, S. 269–76.
- [91] HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N.: *Visualization of Channels and Cavities of Corn and Sorghum Starch Granules 1*. In: *Cereal Chem.* 74 (1997) 5, S. 537–41.
- [92] HUSEMANN, K.: *Modellierung des Sichtprozesses am Abweiserad*. In: *Aufbereitungstechnik* 31 (1990) 7, S. 359–66.
- [93] JACQUIER, J. C.; KAR, A.; LYNG, J. G.; MORGAN, D. J.; MCKENNA, B. M.: *Influence of granule size on the flow behaviour of heated rice starch dispersions in excess water*. In: *Carb. Polymers* 66 (2006) 4, S. 425–34.
- [94] James H. Young: *Simultaneous Heat and Mass Transfer in a Porous, Hygroscopic Solid*. In: *Transactions of the ASAE* 12 (1969) 5, S. 0720–0025.
- [95] JANE, J. L.: *Structural Features of Starch Granules II*, S. 193–232. In: BeMiller, J. N.; Whistler, R. L. (Hrsg.): *Starch. Chemistry and Technology*. 3rd ed. (2009); Academic. London.
- [96] JENKINS, P. J.; DONALD, A. M.: *Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study*. In: *Carb. Res.* 308 (1998) 1-2, S. 133–47.
- [97] JING-MING, L.; SEN-LIN, Z.: *Scanning Electron Microscope Study on Gelatinization of Starch Granules in Excess Water*. In: *Starch* 42 (1990) 3, S. 96–98.
- [98] JOHN, M.; SCHMIDT, J.; KNEIFEL, H.: *Iodine - maltosaccharide complexes: relation between chain-length and colour*. In: *Carbohydrate Research* 119 (1983) 0, S. 254–57.
- [99] KAMMERLOHER, H.: *Maisch- oder Würzepfanne zum Erhitzen von Maische oder Würze* (2009) EP 1688478 B1.
- [100] KARAPANTSIOS, T. D.; SAKONIDOU, E.; RAPHAELIDES, S.: *Electrical Conductance Study of Fluid Motion and Heat Transport During Starch Gelatinization*. In: *J. Food Scie.* 65 (2000) 1, S. 144–50.
- [101] KARAPANTSIOS, T. D.; SAKONIDOU, E. P.; RAPHAELIDES, S. N.: *Water dispersion kinetics during starch gelatinization*. In: *Carb. Polymers* 49 (2002) 4, S. 479–90.
- [102] KARATHANOS, V. T.; SARAVACOS, G.: *Porosity and pore size distribution of starch materials*. In: *J. Food Eng.* 18 (1993) 3, S. 259–80.

- [103] KARATHANOS, V. T.; VILLALOBOS, G.; SARAVACOS, G.: *Comparison of Two Methods of Estimation of the Effective Moisture Diffusivity from Drying Data*. In: *J. Food Sci.* 55 (1990) 1, S. 218–23.
- [104] KEBLER, M.: *Analytische Erfassung und Interpretation der Stärkedegradation im Gersten- und Malzkorn und die Aussagekraft für den Brauprozess*. Dissertation (2006), TU München, Freising/Weihenstephan.
- [105] KIBAR, A. A. E.; GÖNENÇ, İ.; US, F.: *Gelatinization of waxy, normal and high amylose corn starches*. In: *GIDA Food Journal* 35 (2010) 4, S. 237–44.
- [106] KIGGEN, H.-J.: *Eine kontinuierliche Messmethode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizientenmatrix in Mehrkomponenten-Elektrolytlösungen*. Dissertation (1979), RWTH Aachen, Aachen.
- [107] KIMURA, A.; ROBYT, J. F.: *Reaction of enzymes with starch granules: enhanced reaction of glucoamylase with gelatinized starch granules*. In: *Carb. Res.* 288 (1996), S. 233–40.
- [108] KIRSE, C.; BRIESEN, H.: *Numerical solution of mixed continuous–discrete population balance models for depolymerization of branched polymers*. In: *Comp. Chem. Eng.* 73 (2015), S. 154–71.
- [109] KIRSE, C.; BRIESEN, H.: *Population balance model for enzymatic depolymerization of branched starch*. 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (2015), Kopenhagen.
- [110] KLINGLER, R. W.: *Grundlagen der Getreidetechnologie*, Studienausgabe (1995); Behr, Hamburg.
- [111] KNEULE, F.: *Die Prüfung von Rührern durch Löslichkeitsbestimmung*. In: *Chem. Ing. Technik* 28 (1956) 3, S. 221–25.
- [112] KNUTSON, C. A.: *A simplified colorimetric procedure for determination of amylose in maize starches*. In: *Cereal Chem.* 63 (1986) 2, S. 89–92.
- [113] KOLJONEN, T.: *Simulation of the mashing process* (1995); Technical Research Centre of Finland, Espoo.
- [114] KOMOLPRASERT, V.; OFOLI, R. Y.: *Starch hydrolysis kinetics of Bacillus licheniformis  $\alpha$ -amylase*. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 51 (1991) 2, S. 209–23.
- [115] KONG, B.-W.; KIM, J.-I.; KIM, M.-J.; KIM, J. C.: *Porcine Pancreatic  $\alpha$ -Amylase Hydrolysis of Native Starch Granules as a Function of Granule Surface Area*. In: *Biotech. Progr.* 19 (2003) 4, S. 1162–66.
- [116] KREYSZIG, E.: *Statistische Methoden und ihre Anwendungen. Mit zahlr. Tab.*, 3., unveränd. Nachdr. d. 7. Aufl. (1988); Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.
- [117] KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J.: *A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres*. In: *J. Rheol.* 3 (1959) 1, S. 137–52.
- [118] KÜHNEL, W.: *Experimentelle Methoden zur Sichtbarmachung und Messung des lokalen Stoffübergangs an festen Wänden*, Als Ms. gedr. (1998); Shaker, Aachen.
- [119] LATHE, G. H.; RUTHVEN, C. R. J.: *The separation of substances and estimation of their relative molecular sizes by the use of columns of starch in water*. In: *Biochemical Journal* 62 (1956), S. 665–74.
- [120] LAURO, M.; POUTANEN, K.; FORSSELL, P.: *Effect of Partial Gelatinization and Lipid Addition on  $\alpha$ -Amylolysis of Barley Starch Granules*. In: *Cereal Chem.* 77 (2000) 5, S. 595–601.
- [121] LAURO, M.; SUORTTI, T.; AUTIO, K.; LINKO, P.; POUTANEN, K.: *Accessibility of Barley Starch Granules to  $\alpha$ -Amylase during Different Phases of Gelatinization*. In: *J. Cereal Sci.* 17 (1993) 2, S. 125–36.

- [122] LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J.: *Structure of the starch granules I: Swelling and solubility patterns of various starches*. In: *Cereal Chem.* 36 (1959) 6, S. 534–44.
- [123] LEACH, H. W.; SCHOCH, T. J.: *Structure of the starch granule II: Action of various amylases on granular starches*. In: *Cereal Chem.* 38 (1961) 1, S. 34–.
- [124] LESCHONSKI, K.: *Die Technik des Windsichtens*. In: VDI-Gesellschaft (Hrsg.): *Technik der Gas-Feststoff-Strömung. Sichten, Abscheiden, Fördern, Wirbelschichten* (1986); VDI-Verlag. Düsseldorf.
- [125] LESCHONSKI, K.; RUMPF, H.: *Principle and construction of two new air classifiers for particle size analysis*. In: *Pow. Tech.* 2 (1969) 3, S. 175–85.
- [126] LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G.: *Principles of Gas Absorption. Industrial & Engineering Chemistry*. In: *Ind. Eng. Chem* 16 (1924) 12, S. 1215–20.
- [127] LI, Z.; CAI, L.; GU, Z.; SHI, Y.-C.: *Effects of granule swelling on starch saccharification by granular starch hydrolyzing enzyme*. In: *J. Agricult. Food Chem.* 62 (2014) 32, S. 8114–19.
- [128] LIM, Y.-M.; YAO, S.; GRAS, S. L.; MCSWEENEY, C.; LOCKETT, T.; AUGUSTIN, M. A.; GOOLEY, P. R.: *Hydrodynamic radii of solubilized high amylose native and modified starches by pulsed field gradient NMR diffusion measurements*. In: *Food Hydrocolloids* 40 (2014) 0, S. 16–21.
- [129] LIN, S. H.: *Water Uptake and Gelatinization of White Rice*. In: *LWT - Food Science and Technology* 26 (1993) 3, S. 276–78.
- [130] MACGREGOR, A. W.: *Isolation of large and small granules of barley starch and a study of factors influencing the adsorption of barley malt alpha-amylase by these granules*. In: *Cereal Chem.* 56 (1979) 5, S. 430–34.
- [131] MACGREGOR, A. W.; BAZIN, S. L.; MACRI, L. J.; BABB, J. C.: *Modelling the contribution of alpha-amylase, beta-amylase and limit dextrinase to starch degradation during mashing*. In: *J. Cereal Scie.* 29 (1999) 2, S. 161–69.
- [132] MACHIUS, M.; DECLERCK, N.; HUBER, R.; WIEGAND, G.: *Activation of Bacillus licheniformis alpha-amylase through a disorder--order transition of the substrate-binding site mediated by a calcium-sodium-calcium metal triad*. In: *Structure (London, England : 1993)* 6 (1998) 3, S. 281–92.
- [133] MALUMBA, P.; JACQUET, N.; DELIMME, G.; LEFEBVRE, F.; BÉRA, F.: *The swelling behaviour of wheat starch granules during isothermal and non-isothermal treatments*. In: *J. Food Eng.* 114 (2013) 2, S. 199–206.
- [134] MARC, A.; ENGASSER, J. M.; MOLL, M.; FLAYEUX, R.: *A kinetic model of starch hydrolysis by a- and b-amylase during mashing*. In: *Biotech. & Bioeng.* 25 (1983) 2, S. 481–96.
- [135] MARTIN, H.: *Instationäre Wärmeleitung in ruhenden Körpern*, S. 727–50. In: VDI-Gesellschaft (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas* (2013); Imprint: Springer Vieweg. Berlin, Heidelberg.
- [136] MEDDINGS, P. J.: *Rate Processes in the Extraction of Malt*. Dissertation (1969), Monash University, Victoria, Australia.
- [137] MEDDINGS, P. J.; POTTER, O. E.: *Physical and Chemical Processes in Mashing - Effect of Particle Size*. In: *J. Inst. Brew.* 77 (1971), S. 246–52.
- [138] MEZGER, T.: *Das Rheologie-Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 3., überarb. Aufl (2010); Vincentz Network, Hannover.
- [139] MIE, G.: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. In: *Annalen der Physik* 330 (1908) 3, S. 377–445.
- [140] MILLER, G. L.: *Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar*. In: *Anal. Chem.* 31 (1959) 3, S. 426–28.

- [141] MILLS, R.; WOOLF, L. A.; WATTS, R. O.: *Simplified procedures for diaphragm—cell diffusion studies*. In: *AIChE J.* 14 (1968) 4, S. 671–73.
- [142] MITZSCHERLING, M.: *Prozeßanalyse des Maischens mittels statistischer Modellierung*. Dissertation (2004), TU München, Freising.
- [143] MORRISON, W. R.: *Lipids in cereal starches: A review*. In: *J. Cereal Sci.* 8 (1988) 1, S. 1–15.
- [144] MORRISON, W. R.; LAIGNELET, B.: *An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches*. In: *J. Cereal Sci.* 1 (1983) 1, S. 9–20.
- [145] MORRISON, W. R.; TESTER, R. F.; SNAPE, C. E.; LAW, R.; GIDLEY, M. J.: *Swelling and gelatinization of cereal starches IV. Some effects of lipid-complexed amylose and free amylose in waxy and normal barley starches*. In: *Cereal Chem.* 70 (1993) 4, S. 385–91.
- [146] NÄGELI, W.: *Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe*. In: *Annalen der Chemie* 173 (1874) 2, S. 218–27.
- [147] NAGULESWARAN, S.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R.; BRESSLER, D.: *The susceptibility of large and small granules of waxy, normal and high-amylose genotypes of barley and corn starches toward amylolysis at sub-gelatinization temperatures*. In: *Food Res. Int.* 51 (2013) 2, S. 771–82.
- [148] NAGULESWARAN, S.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R.; BRESSLER, D.: *Amylolysis of amylopectin and amylose isolated from wheat, triticale, corn and barley starches*. In: *Food Hydrocol.* 35 (2014), S. 686–93.
- [149] NARA, S.; MORI, A.; KOMIYA, T.: *Study on Relative Crystallinity of Moist Potato Starch*. In: *Starch* 30 (1978) 4, S. 111–14.
- [150] NARZISS, L.; BACK, W.: *Die Bierbrauerei. Band 2: Die Technologie der Würzebereitung*, 8., überarbeitete und erg. Aufl. / (2009); Wiley-VCH, Weinheim.
- [151] NARZISS, L.; BACK, W.; GASTL, M.; BURBERG, F.: *Die Bierbrauerei. Band 1: Die Technologie der Malzbereitung*, 8., überarb. und erg. Aufl (2012); Wiley-VCH, Weinheim.
- [152] NIED, C.; ESEFELD, C.; HENKE, S.; FÖRST, P.; SOMMER, K.: *Feinstzerkleinerung von Gerstenmalz*. In: *Der Weihenstephaner* (2013), S. 34–37.
- [153] PALAV, T.; SEETHARAMAN, K.: *Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating*. In: *Carb. Polymers* 65 (2006) 3, S. 364–70.
- [154] PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J.: *Structural Features of Starch Granules I*, S. 149–88. In: BeMiller, J. N.; Whistler, R. L. (Hrsg.): *Starch. Chemistry and Technology*. 3rd ed. (2009); Academic. London.
- [155] PÉREZ, S.; BERTOFT, E.: *The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review*. In: *Starch* 62 (2010) 8, S. 389–420.
- [156] POLKE, R.; SCHÄFER, M.; SCHOLZ, N.: *Charakterisierung disperser Systeme Band 1*, S. 20–60. In: Schubert, H. (Hrsg.): *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik* (2003); Wiley-VCH. Weinheim.
- [157] PUTAUX, J.-L.; MOLINA-BOISSEAU, S.; MOMAUR, T.; DUFRESNE, A.: *Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis*. In: *Biomacromolecules* 4 (2003) 5, S. 1198–202.
- [158] RÄDERER, M.: *Drying of viscous, shrinking products: modelling and experimental validation*. Dissertation (2000), TU München, Freising.
- [159] RANZ, W. E.; MARSHALL, J. R.: *Evaporation from drops Part II*. In: *Chem. Eng. Progr.* 48 (1952) 4, S. 173–80.
- [160] RESIO, A. C.; SUAREZ, C.: *Gelatinization kinetics of amaranth starch*. In: *Int J Food Sci Tech* 36 (2001) 4, S. 441–48.

- [161] RICHTER, K.: *Kontinuierliche Treberabtrennung aus Maische mit Dekantern unter Verwendung von Pulverschrotten*. Dissertation (1998), TU München, Freising/Weihenstephan.
- [162] RIEGER, F.; NOVÁK, V.: *Scale-Up method for power consumption of agitators in the creeping flow regime*. In: *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972), S. 39–44.
- [163] RING, S. G.; L'ANSON, K.; MORRIS, V. J.: *Static and dynamic light scattering studies of amylose solutions*. In: *Macromolecules* 18 (1985) 2, S. 182–88.
- [164] ROBYT, J. F.: *Enzymes and their action on starch*, S. 237–92. In: BeMiller, J. N.; Whistler, R. L. (Hrsg.): *Starch. Chemistry and Technology*. 3rd ed. (2009); Academic. London.
- [165] ROLLAND-SABATE, A.; COLONNA, P.; MENDEZ-MONTEALVO, M. G.; PLANCHOT, V.: *Branching features of amylopectins and glycogen determined by asymmetrical flow field flow fractionation coupled with multiangle laser light scattering*. In: *Biomacromolecules* 8 (2007) 8, S. 2520–32.
- [166] RUMPF, H.: *Über die bei der Bewegung von Pulvern in spiraligen Luftströmungen auftretende Sichtwirkung*. Dissertation (1939), Technische Hochschule Karlsruhe, Karlsruhe.
- [167] SAKONIDOU, E.; KARAPANTSIOS, T. D.; RAPHAELIDES, S.: *Mass transfer limitations during starch gelatinization*. In: *Carb. Polymers* 53 (2003) 1, S. 53–61.
- [168] SARIKAYA, E.; HIGASA, T.; ADACHI, M.; MIKAMI, B.: *Comparison of degradation abilities of  $\alpha$ - and  $\beta$ -amylases on raw starch granules*. In: *Process Biochemistry* 35 (2000) 7, S. 711–15.
- [169] SAYAR, S.; TURHAN, M.; KÖKSEL, H.: *Application of unreacted-core model to in situ gelatinization of chickpea starch*. In: *J. Food Eng.* 60 (2003) 4, S. 349–56.
- [170] SCHÄFER, W.; SOMMER, K.: *Influences of dispersion and convection during grinding on the solid distribution on a spiral-type jet mill*, S. 325–43. In: Leschonski, K. (Hrsg.): *1. World Congress Particle Technology. Part II - Comminution* (1986). Nürnberg.
- [171] SCHIRRMANN, J.; BRAUER, H.: *Instationäre Stofftransportprozesse an fluiden Partikeln veränderlichen Volumens*. In: *VDI Forschungsheft* (1989) 652, S. 1–44.
- [172] SCHMIDT, M.: *Scher- und dehnreologische Untersuchungen an Suspensionen auf der Basis sphärischer Füllstoffe* (2000); Shaker, Aachen.
- [173] SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W.: *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. In: *Nat Meth* 9 (2012) 7, S. 671–75.
- [174] SCHÜLL, F.: *Einfluss spezifischer Eigenschaften der Stärke auf den Brauprozess*. Dissertation (2012), TU München, Freising.
- [175] SCHUR, F.: *Untersuchungen über die Amylyse beim Maischen unter besonderer Berücksichtigung der Kinetik und Energetik sowie der Glycosyl-Transferasen-Aktivität*. Dissertation (1975), TU München, Freising.
- [176] SHERWOOD, T. K.; PIGFORD, R. L.; WILKE, C. R.: *Mass transfer* (1975); McGraw-Hill, New York.
- [177] SOUTH, J. B.; MORRISON, W. R.: *Isolation and analysis of starch from single kernels of wheat and barley*. In: *J. Cereal Sci.* 12 (1990) 1, S. 43–51.
- [178] STENEKES, R.; HENNINK, W. E.: *Equilibrium water content of microspheres based on cross-linked dextran*. In: *International Journal of Pharmaceutics* 189 (1999) 2, S. 131–35.
- [179] STEVNEBØ, A.; SAHLSTRÖM, S.; SVIHUS, B.: *Starch structure and degree of starch hydrolysis of small and large starch granules from barley varieties with varying amylose content*. In: *Animal Feed Science and Technology* 130 (2006) 1-2, S. 23–38.
- [180] STOKES, R. H.: *An Improved Diaphragm-cell for Diffusion Studies, and Some Tests of the Method*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2, S. 763–67.
- [181] STOKES, R. H.: *Integral Diffusion Coefficients of Potassium Chloride Solutions for Calibration of Diaphragm Cells*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 7, S. 3527–28.



- [182] SUJKA, M.; JAMROZ, J.: *Starch granule porosity and its changes by means of amylolysis*. In: *International Agrophysics* 21 (2007) 1, S. 107–13.
- [183] SUJKA, M.; JAMROZ, J.: *Characteristics of pores in native and hydrolyzed starch granules*. In: *Starch* 62 (2010) 5, S. 229–35.
- [184] SULAIMAN, B. D.; MORRISON, W. R.: *Proteins associated with the surface of wheat starch granules purified by centrifuging through caesium chloride*. In: *J. Cereal Sci.* 12 (1990) 1, S. 53–61.
- [185] TANG, H.; GODWARD, J.; HILLS, B.: *The distribution of water in native starch granules—a multinuclear NMR study*. In: *Carb. Polymers* 43 (2000) 4, S. 375–87.
- [186] TANG, H.; WATANABE, K.; MITSUNAGA, T.: *Structure and functionality of large, medium and small granule starches in normal and waxy barley endosperms*. In: *Carb. Polymers* 49 (2002) 2, S. 217–24.
- [187] TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X.: *Starch—composition, fine structure and architecture*. In: *J. Cereal Sci.* 39 (2004) 2, S. 151–65.
- [188] TESTER, R. F.; MORRISON, W. R.: *Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids*. In: *Cereal Chem.* 67 (1990), S. 551–57.
- [189] TESTER, R. F.; MORRISON, W. R.: *Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids*. In: *Cereal Chem.* 67 (1990), S. 551–57.
- [190] TESTER, R. F.; SOMMERVILLE, M.: *Swelling and Enzymatic Hydrolysis of Starch in Low Water Systems*. In: *J. Cereal Sci.* 33 (2001) 2, S. 193–203.
- [191] TIPPMANN, J.: *Partikelbetrachtungen und Partikelcharakterisierungen in Malzmaische für die Bierbereitung*. Dissertation (2014), TU München, Freising.
- [192] TOPGAARD, D.; SÖDERMAN, O.: *A NMR self-diffusion study of the porous structure of starch granules* 120, S. 47–51. In: Nylander, T.; Lindman, B. (Hrsg.): *Lipid and Polymer-Lipid Systems* (2002); Springer. Berlin, Heidelberg.
- [193] TOPGAARD, D.; SÖDERMAN, O.: *Self-Diffusion in Two- and Three-Dimensional Powders of Anisotropic Domains: An NMR Study of the Diffusion of Water in Cellulose and Starch*. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 46, S. 11887–92.
- [194] TOSUN, İ.: *Modeling in transport phenomena. A conceptual approach* (2002); Elsevier, Amsterdam, Boston.
- [195] TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S.: *Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water*. In: *J. Food Eng.* 52 (2002) 1, S. 1–7.
- [196] VAGENAS, G. K.; KARATHANOS, V. T.: *Prediction of moisture diffusivity in granular materials, with special applications to foods*. In: *Biotech. Progr.* 7 (1991) 5, S. 419–26.
- [197] VALETUDIE, J.-C.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; GALLANT, D. J.: *Hydrolysis of Tropical Tuber Starches by Bacterial and Pancreatic  $\alpha$ -Amylases*. In: *Starch* 45 (1993) 8, S. 270–76.
- [198] van den Berg, C.: *Vapour Sorption Equilibria and Other Water-starch Interactions*. Ph.D. Thesis (1981), Agricultural University, Wageningen.
- [199] VASANTHAN, T.; BHATTY, R. S.: *Physicochemical Properties of Small- and Large-Granule Starches of Waxy, Regular and High-Amylose Barleys*. In: *Cereal Chem.* 73 (1996) 2, S. 199–207.
- [200] VASANTHAN, T.; HOOVER, R.: *Barley Starch: Production, Properties and Uses*, S. 601–28. In: BeMiller, J. N.; Whistler, R. L. (Hrsg.): *Starch. Chemistry and Technology*. 3rd ed. (2009); Academic. London.
- [201] VAVANELLOS, T. D.: *The Diffusion Diaphragm Cell: A State-Of-The-Art-Review*. In: *Eng. J. Qatar Uni.* (1990) 3, S. 257–82.

- [202] VDI-Gesellschaft (Hrsg.): *VDI Heat Atlas* (2010); Springer, Berlin, Heidelberg.
- [203] WAIGH, T. A.; GIDLEY, M. J.; KOMANSHEK, B. U.; DONALD, A. M.: *The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach*. In: *Carb. Res.* 328 (2000) 2, S. 165–76.
- [204] WARREN, F. J.; ROYALL, P. G.; GAISFORD, S.; BUTTERWORTH, P. J.; ELLIS, P. R.: *Binding interactions of  $\alpha$ -amylase with starch granules: The influence of supramolecular structure and surface area*. In: *Carb. Polymers* 86 (2011) 2, S. 1038–47.
- [205] WASHINGTON, J. M.; BOX, A.; KARAKOUSIS, A.; BARR, A. R.: *Developing waxy barley cultivars for food, feed and malt*. In: Logue, S.; Malcolm, L. (Hrsg.): *Barley genetics VIII. Proceedings of the 8th International Barley Genetics Symposium, 22-27 October, Adelaide Convention Centre, Adelaide, South Australia (2000)*; Waite Campus, Adelaide University. Glen Osmond, S. Aust.
- [206] WETZLER, H.: *Kennzahlen der Verfahrenstechnik* (1985); Hüthig, Heidelberg.
- [207] WILLIAMS, M. R.; BOWLER, P.: *Starch Gelatinization: A Morphological Study of Triticeae and Other Starches*. In: *Starch* 34 (1982) 7, S. 221–23.
- [208] WITT, T.; GIDLEY, M. J.; GILBERT, R. G.: *Starch digestion mechanistic information from the time evolution of molecular size distributions*. In: *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 14, S. 8444–52.
- [209] YILDIRIM, A.; ÖNER, M. D.; BAYRAM, M.: *Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment*. In: *J. Food Eng.* 104 (2011) 1, S. 134–42.
- [210] YOHANNES, G.; JUSSILA, M.; HARTONEN, K.; RIEKKOLA, M.-L.: *Asymmetrical flow field-flow fractionation technique for separation and characterization of biopolymers and bioparticles*. In: *Flow-Field-Flow Fractionation* 1218 (2011) 27, S. 4104–16.
- [211] YUN, S.-H.; MATHESON, N. K.: *Estimation of Amylose Content of Starches after Precipitation of Amylopectin by Concanavalin-A*. In: *Starch* 42 (1990) 8, S. 302–05.
- [212] ZHANG, B.; DHITAL, S.; FLANAGAN, B. M.; GIDLEY, M. J.: *Mechanism for starch granule ghost formation deduced from structural and enzyme digestion properties*. In: *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 3, S. 760–71.
- [213] ZIEGLER, G. R.; THOMPSON, D. B.; CASASNOVAS, J.: *Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization*. In: *Cereal Chem.* 70 (1993) 3, S. 247–51.

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1	Schematische Darstellung der Zusammensetzung partikulärer Stärke [68] .....	7
Abb. 2.2	Kugelkoordinaten.....	18
Abb. 2.3	Konzentrationsänderung innerhalb einer sphärischen Partikel mit der dimensionslosen Zeit (Fourier-Zahl) als Parameter .....	19
Abb. 2.4	Schematische Darstellung des diffusiven Stoffübergangs über die Phasengrenze einer Partikel.....	20
Abb. 2.5	Konzentrationsfeld für $Bi = 5$ (links) und zeitlicher mittlerer Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der <i>Biot</i> -Zahl (rechts) innerhalb einer umströmten Partikel.....	23
Abb. 2.6	Schematische Darstellung der Stoffübertragung über die Phasengrenze einer Partikel in Abhängigkeit der <i>Biot</i> -Zahl .....	24
Abb. 2.7	Beeinflussung der instationären Diffusion aus einer Partikel durch eine homogene Reaktion für $Fo = 0.1$ .....	26
Abb. 3.1	Siebanalyse der Partikelgrößenverteilung von Schrot in Abhängigkeit der Scheibenmühlenspaltweite.....	29
Abb. 3.2	Schematische Darstellung des verwendeten Laborrührwerks zur Bestimmung der Suspensionsviskositätseigenschaften von Maische .....	31
Abb. 3.3	Leistungscharakteristik des Laborrührreaktors.....	31
Abb. 3.4	REM-Aufnahme der industriell aufbereiteten Gerstenstärke.....	33
Abb. 3.5	Abweiseradwindsichter <i>Alpine ATP 50</i> und Versuchsaufbau zur Klassierung von Stärke .....	34
Abb. 3.6	Mikroskopierzelle und Versuchsaufbau zur Untersuchung von Stärkeeigenschaften im Wasserüberschuss .....	35
Abb. 3.7	Beispielhafte zeitliche Veränderung der Anzahl an doppelbrechenden Stärkepartikeln bei einer Temperatur von 60 °C bei 2,5facher Objektivvergrößerung.....	36
Abb. 3.8	Versuchsaufbau zur Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung im zeitlichen Verlauf.....	37
Abb. 3.9	Absorptionsspektrum von wässriger <i>Blue-Dextran</i> -Lösung (links) und Kalibrierfunktion bei 620 nm (rechts) .....	39
Abb. 3.10	Rheometer Rührsystem mit Strombrechern (links); eigens konstruiertes Suspensierrührwerk (rechts).....	41
Abb. 3.11	Leistungscharakteristik des konstruierten Rheometerrührwerks .....	42
Abb. 3.12	Schematische Darstellung zur Bestimmung des Feststoffvolumengehaltes von Stärkesuspensionen.....	43
Abb. 3.13	Konzentrationsverlauf innerhalb der Diaphragmazelle .....	45
Abb. 3.14	Konstruktionsmodell <i>Side-bi-Side</i> Diffusionszelle.....	48
Abb. 3.15	Prinzip zur Messung von örtlichen Konzentrationsverläufen in Abhängigkeit der Zeit... ..	52
Abb. 3.16	Kalibrierung des Transmissionswerts mit der enzymatisch bestimmten Polymerkonzentration.....	53
Abb. 3.17	Zylinderkoordinaten.....	53
Abb. 3.18	Kalibrierfunktion für den Zusammenhang zwischen Stärkenachweis mittels Jodreaktion und enzymatischem Stärkenachweis .....	58

Abb. 3.19	Kalibrierfunktion zur Bestimmung reduzierender Zucker ermittelt für Maltose.....	59
Abb. 4.1	Entwicklung der Partikelgröße der Stärkefraktion während des Maischens .....	62
Abb. 4.2	Entwicklung der Fluidichte während eines typischen Maischprogramms in Abhängigkeit der Schrotpartikelgröße.....	63
Abb. 4.3	Entwicklung der normierten Maischeviskosität in Abhängigkeit der Schrotpartikelgröße.....	63
Abb. 4.4	Maximale Suspensionsviskosität (links) und Zeit bis zum Erreichen des Viskositätsmaximums (rechts) in Abhängigkeit der Schrotzerkleinerungsintensität.....	64
Abb. 4.5	Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse an einem Stärkeagglomerat..	65
Abb. 4.6	Lichtmikroskopische Aufnahmen von gesiebten Gerstenstärkekonglomeraten (Größenbalken 50 µm).....	66
Abb. 4.7	Gerstenvorzerkleinerung zur Klassierung von A- und B Körnern (links); REM- Aufnahme der an der Strahlmühle zerkleinerten Gerste (rechts).....	67
Abb. 4.8	Häufigkeitsdichteverteilung der A- und B-Fraktion nach den Klassierprozessen (links); REM-Aufnahme der klassierten A-Stärkekörner (rechts).....	68
Abb. 4.9	REM Aufnahmen der klassierten B-Stärkekörner vor (links) und nach (rechts) der Proteinanreicherung.....	69
Abb. 4.10	Zusammensetzung der Fraktionen nach der Klassierung im Vergleich zum Ausgangsmaterial .....	70
Abb. 4.11	Anteil an unverkleisterter Stärke im zeitlichen Verlauf, ermittelt als Verlust der Doppelbrechungseigenschaften und Anpassung mittels Reaktion 1. Ordnung (links); Anpassung der Reaktionskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur mittels Arrheniusbeziehung (rechts).....	71
Abb. 4.12	Partikelgrößenentwicklung industrieller Gerstenstärke im zeitlichen Verlauf während der Quellung im Wasserüberschuss (links); normierte Gleichgewichtspartikelgröße in Abhängigkeit der Temperatur (rechts) .....	73
Abb. 4.13	Normierte Partikelgrößenänderung der Stärkeprimärpartikel während der Quellung im zeitlichen Verlauf (links); Gleichgewichtspartikelgröße in Abhängigkeit der Temperatur (rechts).....	74
Abb. 4.14	Temperaturabhängigkeit der Quellstärke der A und B Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur .....	75
Abb. 4.15	Amylosegehalte der A- und B-Fraktion ermittelt mittels enzymatischer Methode .....	75
Abb. 4.16	Wasseraufnahme von partikulärer Stärke im zeitlichen Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur .....	77
Abb. 4.17	Wasseraufnahme von Stärkepartikeln in Abhängigkeit der eingewogenen Stärkemenge mit der Temperatur als Parameter (t = 30 min).....	77
Abb. 4.18	REM Aufnahmen der Freisetzung von Polymeren aus Gerstenstärke bei 60°C (links 5 min; rechts 15 min).....	78
Abb. 4.19	Absorptionsspektren von mit Lugol'scher Lösung angefärbten Stärkepolymeren in Abhängigkeit der Extraktionszeit und der Temperatur (rechts) im Vergleich zu Polymerreinstoffen (links) .....	79
Abb. 4.20	Freisetzung von Stärkepolymeren in Abhängigkeit der Rührerreynoldszahl $Re_R$ .....	81
Abb. 4.21	Freigesetzte Stärkemenge in Abhängigkeit des Feststoffvolumengehaltes der Stärkesuspension.....	81

Abb. 4.22	Freisetzung von Stärkepolymeren aus partikulärer industriell aufbereiteter Stärke in Abhängigkeit von Zeit und Extraktionstemperatur für $c_V = 0.03$ .....	82
Abb. 4.23	Absorptionsspektren der mit Lugol'scher Lösung angefärbten Freisetzungserzeugnisse aus unterschiedlichen Primärpartikelgrößen in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Extraktionszeit von 30 min .....	83
Abb. 4.24	Stärkepolymerfreisetzung aus partikulärer A-Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur für $c_V = 0.03$ .....	84
Abb. 4.25	Stärkepolymerfreisetzung aus partikulärer B-Stärkefraktion in Abhängigkeit der Temperatur für $c_V = 0.03$ .....	84
Abb. 4.26	Entwicklung der relativen Viskosität von Stärkesuspensionen während der Quellung in Abhängigkeit der Temperatur (links, 60 °C; rechts, 65 °C) bei konstanter Scherrate von $18.9 \text{ s}^{-1}$ .....	86
Abb. 4.27	Konzentrationsverläufe der <i>Turbiscan</i> <sup>TM</sup> Messungen in Abhängigkeit von Zeit und Ort mit Anpassung nach dem 2. <i>Fick'schen</i> Gesetz .....	88
Abb. 4.28	Verteilung des hydrodynamischen Radius der Moleküle in der Stärkepolymerlösung und daraus nach EINSTEIN berechnete Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur .....	91
Abb. 4.29	Gebildete Gesamtzuckermenge bezogen auf die eingesetzte Stärkemenge in Abhängigkeit der Temperatur der Vorverkleisterung (30 min) .....	93
Abb. 4.30	Gebildete Gesamtzuckermenge bezogen auf die eingesetzte Stärkemenge in Abhängigkeit des Grades der Verkleisterung bei einer Verkleisterungstemperatur von 60 °C .....	94
Abb. 4.31	REM-Aufnahmen nach der enzymatischen Hydrolyse von partikulärer Stärke (Hydrolysetemperatur 30 °C, $t_{\text{hydr.}} = 20 \text{ h}$ , keine Vorverkleisterung) .....	95
Abb. 4.32	Absorptionsspektrum des Jodstärkekomplexes im zeitlichen Verlauf während der Hydrolyse bei 70 °C .....	96
Abb. 4.33	Zeitliche Entwicklung der normierten Extinktion am Absorptionsmaximum in Abhängigkeit der Hydrolysetemperatur .....	96
Abb. 4.34	Enzymatischer Abbau von Stärkepolymeren erfasst als Abnahme der Jodfärbung und Anpassung mittels Reaktionen erster Ordnung für ausgewählte Temperaturen .....	97
Abb. 4.35	Reaktionskonstanten des Stärkepolymerabbaus in Abhängigkeit der Temperatur und Anpassung mittels Arrhenius-Zusammenhang .....	97
Abb. 4.36	Enzymatischer Abbau von Stärkepolymeren erfasst als normierter Gehalt an reduzierenden Zuckern und Anpassung mittels Reaktionen erster Ordnung für ausgewählte Temperaturen .....	98
Abb. 4.37	Reaktionskonstanten des Stärkepolymerabbaus in Abhängigkeit der Temperatur und Anpassung mittels Arrhenius-Zusammenhang .....	98
Abb. 5.1	Schematische Darstellung der Änderungen an der Stärkepartikel während der Verkleisterung .....	101
Abb. 5.2	Anpassung der experimentellen Daten zur Wasseraufnahme von partikulärer Stärke mittels diffusivem Ansatz und gekoppelter Reaktion .....	103
Abb. 5.3	Reaktionskonstanten (links) und Diffusionskoeffizienten (rechts) von Wasser im Stärkepartikel in Abhängigkeit der Temperatur .....	104
Abb. 5.4	Resultierende <i>Damköhler</i> -Zahl in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet mit der Gleichgewichtspartikelgröße als charakteristische Länge .....	105

---

Abb. 5.5	Konvektive Stoffübertragung von Stärkepolymeren an einer umströmten 20 $\mu\text{m}$ Partikel für $Sc = 4.81 \cdot 10^4$ bei 60 °C .....	109
Abb. 5.6	Stärkepolymerfreisetzung aus partikulärer Stärke bei 60 °C und Anpassung mittels gekoppeltem diffusivem und konvektivem Transport .....	110
Abb. 5.7	Transportprozesse an einer Stärkepartikel während paralleler Verkleisterung und Hydrolyse.....	112
Abb. 5.8	Diffusive Enzymaufnahme in eine Stärkepartikel berechnet für ( $\vartheta = 60$ °C).....	113
Abb. 5.9	Normierte Konzentrationsentwicklung von Stärkepolymeren in der fluiden Phase der Stärkesuspension unter Berücksichtigung der gekoppelten Hydrolysereaktion exemplarisch für 60 °C .....	116
Abb. 7.1	Klassierkaskade zur Isolierung von Stärkekorndfraktionen .....	122
Abb. 7.2	Entwicklung des Feststoffvolumengehalts unterschiedlich konzentrierter Stärkesuspensionen im zeitlichen Verlauf bei 60 °C (links) und 65 °C (rechts).....	124
Abb. 7.3	Werkstattzeichnung des Rheometersuspendierührwerks.....	125

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 2.1	Analogie der Transportgleichungen für Impuls, Energie und Stoff für den eindimensionalen Fall .....	17
Tab. 3.1	Geometrische Daten des Laborrührsystems.....	30
Tab. 3.2	Geometrische Verhältnisse des Rheometer Rührsystems .....	42
Tab. 3.3	Abhängigkeit der Zellkonstante von den Strömungsbedingungen auf den Membranaußenseiten .....	50
Tab. 3.4	Diffusionskoeffizient von Glucose im Vergleich mit Literaturwerten.....	50
Tab. 4.1	Enzymatisch ermittelter Amylosegehalt von Stärkefreisetzungserzeugnissen.....	80
Tab. 4.2	Diffusionskoeffizienten als Anpassungsparameter der Regression der instationären Diffusionsgleichung.....	89
Tab. 4.3	Molekulare Diffusionskoeffizienten von Stärkepolymeren in Wasser.....	89
Tab. 5.1	Koeffizienten der konvektiven Stoffübertragung an einer gequollenen Stärkepartikel bei 60 °C .....	109
Tab. 5.2	Damköhler-Zahlen der gekoppelten Transport-Reaktionsmechanismen an einer Stärkepartikel bei 60 °C.....	115
Tab. 7.1	Spezifikation industriell aufbereiteter Gerstenstärke.....	121
Tab. 7.2	Analysemerkmale des verwendeten Pilsner Malzes .....	121
Tab. 7.3	Anlagen- und Prozessparameter der Zerkleinerung von Gerste zur Isolierung der Stärkekornfraktionen .....	122
Tab. 7.4	Zusammensetzung der Fraktionen nach der Klassierung im Vergleich zum Ausgangsmaterial .....	123
Tab. 7.5	Dynamische Viskosität der fluiden Phase von Stärkesuspensionen im zeitlichen Verlauf.....	124

---

## LEBENS LAUF

### Persönliche Angaben

---

Name Simon Henke  
Kontakt: [s.henke@tum.de](mailto:s.henke@tum.de)  
Geburtsdatum: 07.11.1983  
Geburtsort: Coburg



### Beruflicher Werdegang

---

01/2011 – 08/2015 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme, TU München-Weihenstephan

### Hochschulausbildung

---

01/2010 – 01/2011 Stipendiat der Weihenstephaner Jubiläumsstiftung 1905 des Vereins ehemaliger Weihenstephaner der Brauerabteilung e.V. (VeW)  
10/2004 – 10/2009 Studium Brauwesen und Getränketechnologie, Dipl.-Ing. (Univ.), TU München-Weihenstephan

### Nebentätigkeiten während dem Studium

---

04/2009 – 10/2009 Hilfswissenschaftler am Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik, TU München-Weihenstephan  
10/2008 – 03/2009 Praktikum Paulaner Brauerei GmbH & Co KG, München  
08/2005 – 09/2008 Werksstudent am Adalbert-Raps-Forschungszentrum, TU München-Weihenstephan

### Zivildienst

---

09/2003 – 07/2004 Arbeiter Samariter Bund, Coburg

### Schulbildung

---

05/2003 Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium Alexandrinum, Coburg

Freising, den 31. August 2015





ÜBER STOFFTRANSPORTPROZESSE WÄHREND  
DER VERKLEISTERUNG UND DES ENZYMATISCHEN ABBAUS  
VON PARTIKULÄRER GERSTENSTÄRKE

S. HENKE

2016