

Technische Universität München
Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik

Untersuchung der Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung

Christian Dörr

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. R. Meyer-Pittroff
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. H. Weisser
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. Geiger

Die Dissertation wurde am 18.06.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 12.09.2003 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Ziele und Gliederung der Arbeit	3
2	Stand des Wissens	5
2.1	Geschmacksstabilität des Bieres	5
2.1.1	Einflussfaktoren auf die Geschmacksstabilität des Bieres	5
2.1.1.1	Mechanismen der Bieralterung	6
2.1.2	Entstehung des Lichtgeschmackes des Bieres	8
2.1.3	Mögliche Maßnahmen zum Verbessern der Geschmacksstabilität des Bieres	9
2.1.3.1	Dikaliumdisulfit ($K_2S_2O_5$) als Reduktionsmittelzusatz	10
2.1.3.2	(+)-Catechin und Ferulasäure als Reduktionsmittelzusatz	11
2.2	Eigenschaften von Kunststoffen	12
2.2.1	Permeationseigenschaften von Kunststoffen	12
2.2.2	Migrationseigenschaften von Kunststoffen	15
2.2.3	Strahlungsdurchlässigkeit	16
2.2.4	Korrosion von Kunststoffen	18
2.2.5	PET	19
2.2.6	PEN	19
2.2.7	Barrierekunststoffe	20
2.3	Flaschen aus Kunststoff	22
2.3.1	Herstellen von Kunststoffflaschen aus Monomaterialien	22
2.3.1.1	Extrusionsblasformen	23
2.3.1.2	Streckblasen	23
2.3.1.3	Möglichkeiten zum Verbessern der Flascheneigenschaften	25
2.3.2	Herstellen von Flaschen aus mehreren Materialien	26
2.3.2.1	Flaschen aus Copolymeren und Blends	26
2.3.2.2	Multilayer-Flaschen	27
2.3.2.3	Beschichten von Kunststoffflaschen	28
2.4	Verschlüsse für Kunststoffflaschen	29
3	Material und Methoden	31
3.1	Untersuchungen von Flaschen und Verschlüssen	31
3.1.1	Verwendete Flaschen	31
3.1.2	Verwendete Verschlussarten	32
3.1.3	Permeationsuntersuchungen	33

3.1.3.1	O ₂ -Messungen mittels Clark-Elektrode, Fabrikat Orbisphere	33
3.1.3.2	O ₂ -Messungen mit Mocon	33
3.1.3.3	O ₂ -Messung mittels SO ₂ -Bestimmung	35
3.1.3.4	Messungen des CO ₂ -Verlustes	36
3.1.3.5	Gaschromatographische Messung der O ₂ - und CO ₂ -Permeation durch Kunststofffolien.....	38
3.1.4	Migrationsuntersuchungen.....	41
3.1.4.1	Reinigen der Flaschen vor dem Abfüllen	42
3.1.4.2	Abfüllung	42
3.1.4.3	Lagern der gefüllten Flaschen.....	42
3.1.4.4	Biersimulans.....	42
3.1.5	Einfluss von Kettengleitmitteln auf die Flaschenqualität	43
3.1.5.1	Spannungsrissbildung.....	43
3.1.5.2	Formbeständigkeit	44
3.1.6	Untersuchungen an beschichteten Flaschen.....	44
3.1.6.1	Drop-Test	44
3.1.6.2	Lagern von befüllten Flaschen bei wechselnden Temperaturbedingungen..	44
3.1.7	Reinigungsversuche	45
3.2	Technologische Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität	45
3.2.1	Brauversuche	46
3.2.2	Versuche mit unterschiedlichen Antioxidantien	47
3.2.3	Versuche mit Rohfrucht	48
3.2.4	Durchgeführte Analysen.....	49
3.2.4.1	Sensorische Analyse.....	49
3.2.4.2	Analyse der Alterungskomponenten	50
3.3	Versuche zum Erstellen eines Forciertestes	52
3.4	Abfüllversuche	52
3.4.1	Technischer Abfüllversuch	52
3.4.1.1	Lichtdurchlässigkeit	53
3.4.1.2	Geschmacksstabilität unter Einfluss von Licht.....	54
3.4.1.3	Schaumhaltbarkeit	54
3.4.2	Versuche mit verschiedenen Verschlussarten	54
4	Ergebnisse und Diskussion.....	55
4.1	O ₂ -Messungen mittels Clark-Elektrode.....	55
4.2	O ₂ -Messungen mit MOCON	57
4.2.1	Berechnung des O ₂ -Gehaltes in der befüllten Flasche.....	59

4.3	Messungen des CO ₂ -Verlustes.....	64
4.4	Gaschromatographische Messung der O ₂ - und CO ₂ -Permeation durch Kunststofffolien	65
4.5	Diskussion der Messergebnisse und Berechnungen zur Gasdurchlässigkeit	67
4.6	Migrationsuntersuchungen	72
4.7	Diskussion der Ergebnisse der Migrationsuntersuchungen.....	75
4.8	Einfluss von Kettengleitmitteln auf die Flaschenqualität.....	76
4.8.1	Spannungsrissbildung	76
4.8.2	Formbeständigkeit	76
4.9	Untersuchungen an beschichteten Flaschen	76
4.9.1	Stabilität der Beschichtung.....	76
4.9.2	Lagern von befüllten Flaschen bei wechselnden Temperaturbedingungen	77
4.10	Reinigungsversuche.....	77
4.11	Diskussion der Untersuchungen zur chemisch-physikalischen Stabilität von Kunststoffflaschen.....	79
4.12	Technologische Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität	82
4.12.1	SO ₂ als Antioxidans	82
4.12.2	(+)-Catechin und Ferulasäure als Antioxidantien.....	83
4.12.3	Rohfruchtversuche	85
4.12.4	Versuch zum Erstellen eines Forciertestes.....	85
4.13	Diskussion der Ergebnisse zu den Versuchen zur technologischen Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität	87
4.14	Abfüllversuche	88
4.14.1	Technischer Abfüllversuch	88
4.14.1.1	Geschmacksstabilität unter Einfluss von Licht	88
4.14.1.2	AK-Analyse	89
4.14.2	Versuche mit unterschiedlichen Verschlussarten.....	95
4.15	Diskussion der Ergebnisse der Abfüllversuche	95
5	Zusammenfassung und Schluss	101
6	Literaturverzeichnis	104
7	Anhang	111

Abkürzungsverzeichnis

AA	Acetaldehyd
ACTIS	Amorphous Carbon Treatment on Internal Surface
AK	Alterungskomponenten
BESTPET	Barrier Enhanced Silica Treated PET
BL	Barrierliner
DLC	Diamond-Like-Coating
D-Glas	Detergenz zum Reinigen von Glasflaschen
D-KS	Detergenz zur Kunststoffflaschenreinigung
HDPE	High Density Polyethylen
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
EVOH	Ethylenvinylalkohol
KK	Kronenkorken
K _{SYN}	Synthetisches Kettengleitmittel
K _{SH}	Seifenhaltiges Kettengleitmittel
ML	Multilayer
NDC	Dimethyl-2,6-Naphthalen-Dicarboxylat
PA	Polyamid
PCVD	Plasma-Chemical-Vapour-Deposition
PEN	Polyethylenaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PVD	Physical Vapour Deposition
SCA	Scavenger
S _{PET}	Löslichkeitskoeffizient für O ₂ in PET
SV	Kunststoffschraubverschluss
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelztemperatur

Formelzeichen

Lateinisches Alphabet

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
<i>a</i>	ml	Gebindeinhalt
<i>A</i>	cm ²	Verpackungsoberfläche
<i>A_k</i>	-	relative Peakfläche aus Kalibrierung
<i>A_p</i>	m ²	Probenfläche
<i>b</i>	ml	Zusatz von 12 normaler Natronlauge
<i>b_S</i>	-	Geradensteigung
<i>c</i>	ml	Volumen der Probe
<i>c_i</i>	mg/l	Gaskonzentration
<i>c_{SO₂}</i>	mol/l	Schwefeldioxidkonzentration
<i>D</i>	cm·bar/s	Diffusionskoeffizient
<i>d</i>	ml	Verbrauch an 0,1 normaler Salzsäure für 25 ml Bariumhydroxid
<i>d_i</i>	m	Schichtdicke
<i>d_s</i>	m	Schichtdicke
<i>e</i>	ml	Verbrauch an 0,1 normaler Salzsäure zur Rücktitration der unverbrauchten Bariumhydroxidlösung
<i>F</i>	ml/d	Gasfluss, Durchlässigkeit
<i>f_L</i>	-	Faktor zur Berücksichtigung des Luftdrucks
<i>I</i>	W	Transmittierte Strahlungsleistung
<i>I₀</i>	W	Ausgangsstrahlungsleistung
<i>k_i</i>	s ⁻¹	Geschwindigkeitskonstante
<i>M1</i>	mol/l	Molarität der Jodlösung
<i>M2</i>	mol/l	Molarität der Thiosulfatlösung
<i>n</i>	-	Teilchendichte
<i>P</i>	ml/cm ² ·s	Permeationskoeffizient
<i>p_i</i>	bar	Partialdruck
<i>Q</i>	-	Durchdringende Gasmenge
<i>S</i>	mg/l·bar	Löslichkeitskoeffizient
<i>T</i>	-	Transmission

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
t	s	Zeit
V	ml	Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung
V _F	l	Flüssigkeitsvolumen
x	m	Weglänge

Griechisches Alphabet

Zeichen	SI-Einheit	Bedeutung
$\alpha <\lambda>$	m ⁻¹	Spezifischer, wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient
κ	-	Kristallinitätsgrad

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

In der Getränkeindustrie ist die Bedeutung von Kunststoffflaschen in den letzten Jahren ständig gewachsen. So hat sich die Abfüllung von alkoholfreien Getränken in Kunststoffflaschen bereits europaweit durchgesetzt [50]. Die Entwicklung in diesem Bereich ist auch heute noch nicht abgeschlossen. Der Anteil der in PET abgefüllten Cola-Getränke betrug 1996 noch 50 % und ist im Jahr 2000 bereits auf 61 % angewachsen [17, 110]. Der Gesamtanteil der in PET-Flaschen abgefüllten Getränke betrug im Jahr 2000 in Deutschland 14,2 %. Der Anteil der in PET-Flaschen abgefüllten Limonaden betrug in diesem Zeitraum in Deutschland schon 42 % [110]. Bis ins Jahr 2002 ist der Gesamtanteil der in PET-Flaschen abgefüllten Getränke auf 38,0 % (28,6 % in 2001) angestiegen [112]. Die Gründe hierfür sind sowohl wirtschaftlicher als auch ökologischer Natur [143]. Aus dem geringen Gewicht der Verpackung entstehen logistische Vorteile, was beim optimalen Auslasten des Fuhrparks zu Einsparungen von bis zu 30 % führen kann [13, 17]. Die Verbraucherakzeptanz ist aufgrund des geringen Gewichtes der Flaschen auch für größere Gebinde gegeben. Ein wichtiger Aspekt sowohl für den Verbraucher als auch den Getränkeabfüller ist die geringe „Stoß-Bruchgefahr“, also die Unzerbrechlichkeit der Flaschen [52]. Grundsätzlich geeignet zum Herstellen von Kunststoffflaschen sind alle thermoformbaren Kunststoffe. Es haben sich aber bislang nur drei verschiedene Kunststoffe durchsetzen können. Zum einen sind Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) für das Abfüllen von alkoholfreien Erfrischungsgetränken (Limonaden) sowie Mineral- und Tafelwässern von Bedeutung. Zum anderen werden Polycarbonatflaschen (PC) für das Abfüllen von Milch eingesetzt [50, 63]. In neuerer Zeit wurden Getränke aber auch in Flaschen aus PEN (Polyethylenphthalat) abgefüllt [68, 7]. Das Bestreben, Bier in Kunststoffflaschen abzufüllen, scheiterte bisher an den schlechten Barriereigenschaften dieser Kunststoffe gegenüber Gasen wie O₂ und CO₂. Wegen der hohen O₂-Durchlässigkeit ist PC nur zum Befüllen mit Frischmilch geeignet, da aufgrund der kurzen Haltbarkeit der Milch von nur wenigen Tagen einem hohen Sauerstoffeintrag keine Bedeutung zukommt [50, 138]. Der begrenzende Faktor bei den alkoholfreien Erfrischungsgetränken ist der Verlust von CO₂ [50].

Bei dem Produkt Bier handelt es sich um ein sauerstoffempfindliches Gut. Die maximale Sauerstoffaufnahme im fertigen Produkt darf 1 mg/l nicht überschreiten, da das Bier sonst verdirbt [98, 51]. Die Materialeigenschaften von PET lassen nur eine Haltbarkeit von zwei bis drei Wochen zu [138]. Aber neue Entwicklungen von Kunststoffen mit wesentlich verbesserten Barriereigenschaften, wie zum Beispiel Polyethylenphthalat (PEN) [62, 78, 109], machen es erforderlich, Abfüllversuche mit Flaschen aus diesem Material zu unternehmen, um ihre Eignung für das Befüllen mit Bier zu untersuchen. Andere Entwicklungen wie zum Beispiel das Herstellen von Flaschen aus mehreren Schichten, bei denen eine oder mehrere Schichten aus Barrierematerial bestehen [15, 16], sind für den Einwegbereich interessant und sollen in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Auch das Verwenden von Plasmabeschichtungstechnologie für Kunststoffflaschen macht diese für das Befüllen mit Bier interessant [20, 71].

Im Mehrwegbereich hat sich die Reinigung von Kunststoffflaschen aus PET als problema-

tisch erwiesen [50]. Die physikalischen Eigenschaften von PET-Flaschen können beim Reinigen verändert werden. Das Randvollvolumen und die Permeationseigenschaften der Flaschen werden beeinflusst. PEN hat nicht nur bessere Barriereigenschaften als PET, sondern weist auch eine verbesserte chemisch-physikalische Stabilität auf [62, 6, 78]. Diese Eigenschaften sollen hier ebenfalls untersucht werden. Kunststoffe besitzen eine weitere problematische Eigenschaft. Aromasubstanzen, wie zum Beispiel Limonen aus Limonade, können in die Flaschenwand migrieren [138, 25, 79] und durch Reinigen nicht vollständig entfernt werden. Ob und in welchen Mengen Bieraromastoffe in die Flaschenwand von PEN-Flaschen migrieren ist bislang nicht bekannt. Es stellt sich also die Frage, ob nach einmaligem oder mehrmaligem Befüllen diese Substanzen in der Flaschenwand nachzuweisen sind und wie die Migration durch die Reinigungshäufigkeit beeinflusst wird. Durch mechanische und thermische Belastung kann es zur Korrosion von Kunststoffen kommen [48, 50, 125]. Dabei entstehen Risse, die einen chemischen Angriff zum Beispiel durch Kettengleitmittel auf den Kunststoff ermöglichen. Folge kann die Bildung von Spannungsrissen oder sogar das Platzen der Flaschen sein. Das macht ein Untersuchen der Auswirkungen von Kettengleitmitteln auf die Stabilität von Kunststoffflaschen erforderlich.

Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres sind sehr zahlreich durchgeführt worden [beispielsweise 9, 10, 11, 66, 100]. Dabei wurden auch die Möglichkeiten des Einsatzes von Antioxidationsmitteln untersucht. Diese Untersuchungen wurden stets an in Glasflaschen abgefülltem Bier unternommen. Beim Lagern von Bier in Kunststoffflaschen treten während des Lagerns vergleichsweise große Mengen O_2 in die Flaschen ein. Wie sich diese großen Mengen O_2 beim Einsatz dieser Antioxidantien auf die Geschmacksstabilität des Bieres auswirken, ist bisher nicht bekannt.

1.2 Ziele und Gliederung der Arbeit

Grundsätzliches Ziel dieser von verschiedenen Firmen aus unterschiedlichen Industriezweigen geförderten Arbeit ist es, geeignete technische und technologische Lösungen zu finden, die es ermöglichen, Bier in Kunststoffflaschen abzufüllen, so dass das abgefüllte Bier eine möglichst lange Haltbarkeit aufweist. Die Problematik, die sich beim Abfüllen von Bier in Kunststoffgebinde ergibt, ist sehr vielschichtig und soll in dieser Arbeit von möglichst vielen Gesichtspunkten aus beleuchtet und untersucht werden. Im Kapitel 2 wird zunächst auf den Stand des Wissens und auf die theoretischen Grundlagen eingegangen.

Um geeignete technologische Lösungen zu finden, die Geschmacksstabilität des Bieres zu verbessern, wird im Kapitel 2.1 zunächst die Theorie der Bieralterung betrachtet. Hier werden ebenfalls die bekannten Möglichkeiten dargestellt, die Geschmacksstabilität des abgefüllten Bieres zu verbessern.

Ein grundsätzliches Problem ist die Gasdurchlässigkeit von Kunststoffflaschen. In einem abgefüllten Gebinde und der Umgebung darum sind Partialdrücke gegeben, wie sie in Bild 1.2.1 dargestellt sind. Auf Grund der dargestellten Partialdruckdifferenzen ergeben sich die gezeigten Strömungsrichtungen der Gase. Das heißt, CO_2 des karbonisierten Getränkes entweicht aus dem Gebinde und O_2 und N_2 permeieren in das Flascheninnere. In dieser Arbeit werden verschiedene Kunststoffflaschen auf ihre Permeationseigenschaften und somit auf ihre Eignung für das O_2 -empfindliche Produkt Bier untersucht.

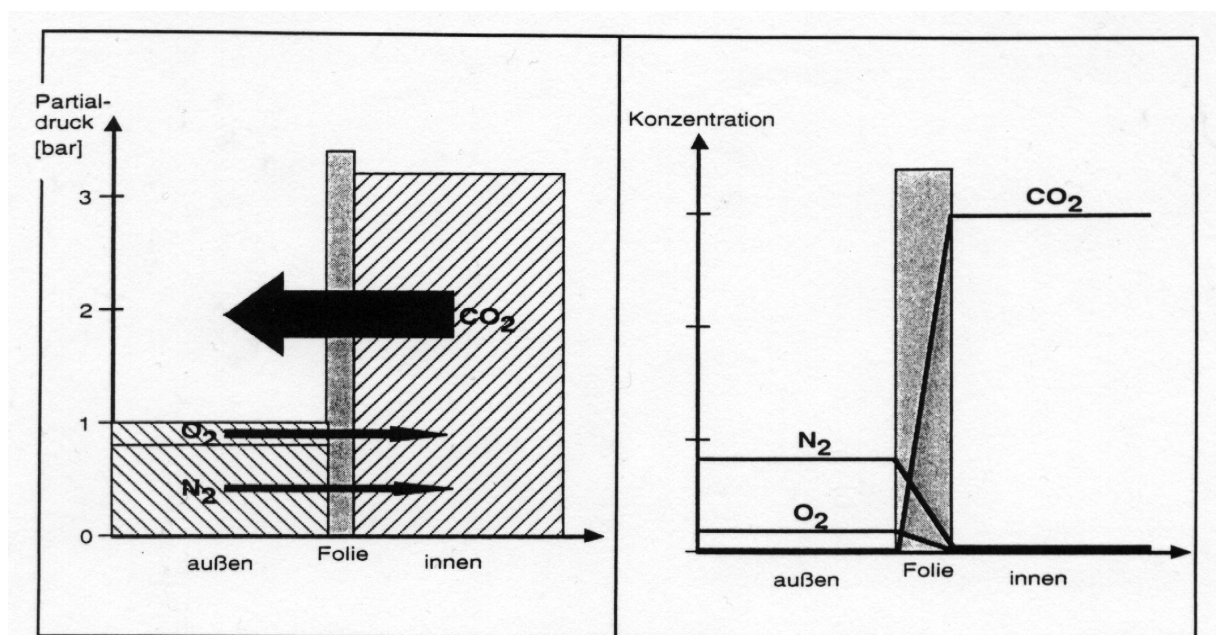


Bild 1.2.1. Schematische Darstellung der Partialdrücke und Strömungsrichtungen von CO_2 , O_2 und N_2 [50, 145]

Aber nicht nur Kunststoffflaschen sind gasdurchlässig. Auch durch den Verschluss einer Flasche kann O_2 permeieren. Die Untersuchung verschiedener Verschlussarten war ebenfalls Teil dieser Arbeit. Die Problematik der Gasdurchlässigkeit wird im Kapitel 2.2 dargestellt. Nicht nur die Gasdurchlässigkeit wirkt sich einschränkend auf die Verwendungsmöglichkeiten von Kunststoffverpackungen aus. Eigenschaften wie Migration und Strahlendurchlässigkeit

werden ebenso in diesem Kapitel betrachtet, wie Eigenschaften von speziellen Kunststoffen, wie PET und PEN sowie verschiedene Barrierekunststoffe, die beim Herstellen von Kunststoffgebinden verwendet werden.

Kapitel 2.3 beschreibt die Technik des Herstellens von Kunststoffflaschen. Weiter wird aufgezeigt, welche Möglichkeiten vorhanden sind, die physikalischen Eigenschaften von Kunststoffflaschen zu beeinflussen. Hier wird auch das Herstellen von Flaschen aus verschiedenen Kunststoffen erläutert. Im Kapitel 2.4 wird auf die Eigenschaften von unterschiedlichen Verschlussarten eingegangen.

Kapitel 3 erläutert die durchgeführten Analysen. Dazu sind Material und Methoden der verschiedenen Versuche dargestellt. Es wurden unterschiedliche Methoden der Gasdurchlässigkeitsmessung angewendet. Hier wurde untersucht, welche Methode sich letztlich als die am besten geeignete herausstellt, die wahren Vorgänge in einem abgefüllten Gebinde zu demonstrieren. Die verschiedenen Verfahren sind im Einzelnen in diesem Kapitel erläutert. Weiter werden die Verfahren zum Untersuchen der Migrationseigenschaften dargestellt. Hier wurde gezeigt, in welchem Umfang Aromakomponenten des Bieres beim mehrfachen Befüllen der Kunststoffflaschen auf das nächste Füllgut übergehen können. Das Verfahren zur Beurteilung des Einflusses chemischer Substanzen wie Kettengleitmittel und der Einfluss der Reinigungshäufigkeit auf die Flascheneigenschaften wird in diesem Kapitel beschrieben. Im weiteren Verlauf werden hier die Versuche zur technologischen Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität des Bieres geschildert. Das schließt Brauversuche unter Verwenden von Antioxidantien ebenso ein wie den Versuch des Erstellens eines Forciertestes, zum schnellen Bestimmen der Haltbarkeit des in Kunststoffflaschen abgefüllten Bieres. Zuletzt wird die Durchführung von verschiedenen Abfüll- und Lagerversuchen beschrieben. Ziel war es, Möglichkeiten zu finden, die Haltbarkeit des Bieres beim Lagern in Kunststoffflaschen zu verlängern. In einem praktischen Versuch in technischem Maßstab sollte die Haltbarkeit des Bieres beim Lagern in verschiedenen Kunststoffgebinden mit unterschiedlichen Verschlüssen überprüft werden, um später Aussagen über die notwendigen Maßnahmen zum Abfüllen von Bier in Kunststoffflaschen machen zu können. Auf das Darstellen von grundsätzlichen Maßnahmen und Umbauten, die durchzuführen sind, um Abfüllanlagen für das Abfüllen von Kunststoffflaschen tauglich zu machen, wird in dieser Arbeit verzichtet. Diese sind hinreichend im Schrifttum erläutert [beispielhaft: 122, 131, 138, 105, 113, 56, 43, 108, 50].

Im Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Versuche und Analysen dargestellt und ausführlich diskutiert. Hier werden Möglichkeiten und Lösungen, die sich aus den Versuchen ergeben, aufgezeigt. Weiter werden durch Berechnung des O₂-Eintritts in das befüllte Gebinde unter Berücksichtigung der Sauerstoffzehrung durch das Füllgut die wirklichen Vorgänge in der Flasche aufgezeigt.

Zusammenfassung und Schluss ermöglichen schließlich einen Überblick über die Inhalte und Ergebnisse sowie die Folgerungen aus dieser Arbeit.

2 Stand des Wissens

2.1 Geschmacksstabilität des Bieres

Unter Geschmacksstabilität versteht man die Eigenschaft eines Bieres, seine direkt nach dem Abfüllen vorliegenden Qualitätsmerkmale und seinen ursprünglichen Charakter beizubehalten [18, 98]. Ein wesentliches Merkmal der Geschmacksstabilität ist der Zeitraum bis zum Verändern des Aromaprofils, welches durch das Zusammenwirken einer großen Menge von Aromastoffen und höheren Alkoholen entsteht [92, 82]. Während des Lagerns von Bier finden eine Vielzahl chemischer Reaktionen statt, die zur Alterung des Bieres beitragen. Es vollziehen sich komplexe Abläufe, die in ihrer Summe zum Bilden eines Alterungsgeschmackes beitragen. Die Geschmacksveränderungen des Bieres während des Lagerns können in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Zum einen tritt eine Veränderung der Vollmundigkeit, der Rezens und der Bittere ein und zum anderen tritt ein Alterungs- oder Lichtgeschmack auf [98, 81, 92]. Die Veränderung der Vollmundigkeit, der Rezens und der Bittere bewirkt einen Zerfall der ursprünglichen Geschmacksharmonie. Hervorgerufen wird dies durch das Verändern des Hydratationsgrades der Bierkolloide. Durch den Einfluss von Temperaturschwankungen, von Bewegung und Oxidationsvorgängen kann die Vollmundigkeit abnehmen und eine breite, scharfe Bittere auftreten. Zusätzlich nimmt auch die kolloidale Stabilität des Bieres ab [98, 51]. Das Erfassen des Alterungsgeschmackes erweist sich aber als schwierig, da das Aroma sich im Verlauf des Lagerns fortwährend ändert [81, 92, 98]. Es bildet sich zunächst ein papierartiges Aroma (Cardboard-Flavour) aus, welches allmählich in ein brot- oder crackerartiges Aroma übergeht. Anschließend wandelt sich das Aroma zu einer karamell- bis honigartigen Geschmacksnote, bis es schließlich in extrem gealterten Bieren sherryartig wird [91, 92]. Es gibt also keine Leitsubstanz der Bieralterung (character-impact-compound).

2.1.1 Einflussfaktoren auf die Geschmacksstabilität des Bieres

Eine mögliche Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität des Bieres ist schon beim Herstellen der Rohstoffe und des Bieres gegeben. Während des gesamten Prozesses der Malz- und Bierbereitung kann durch geeignete Maßnahmen auf die Beständigkeit des Produktes hingearbeitet werden. Folgende Faktoren sind hier zu nennen [101, 82, 100]:

- Weichgrad beim Mälzen
- Temperatur beim Abdarren
- Oxidation bei der Würzebereitung
- Klärung der Würze beim Abläutern
- Bruchbildung und Heiß trubabscheidung während und nach dem Kochen
- thermische Belastung vor, während und nach dem Kochen
- thermische Belastung des abgefüllten Bieres (z. B. durch Pasteurisation)
- Sauerstoff im abgefüllten Bier

Faktoren, auf die in der Mälzerei und Brauerei nur begrenzt Einfluss genommen werden, sind

- die Transportbedingungen
- der Einfluss von Licht und Temperatur auf das abgefüllte Bier sowie
- der Zeitraum, bis das Bier zum Verbraucher gelangt [92]

Den weitaus größten Einfluss auf die Geschmacksstabilität hat, neben Temperatur, Licht und Zeit, der Sauerstoffgehalt im abgefüllten Bier [101].

2.1.1.1 Mechanismen der Bieralterung

Viele verschiedene Mechanismen tragen zum Altern des Bieres bei. Folgende Reaktionen führen zur Bildung von geschmacks- und geruchsaktiven Carbonylen, die maßgeblich zum Ausbilden des Alterungsaromas beitragen [139, 133]:

- Oxidation höherer Alkohole
- oxidativer Abbau von Isohumolonen
- Maillard-Reaktionen
- Streckerabbau
- Autoxidation ungesättigter Fettsäuren und Fettsäure-Ethylester
- Aldolkondensation kurzkettiger Aldehyde und
- sekundäre Autoxidation von Aldehyden

Radikalische Reaktionen, wie sie bei der Autoxidation und Photooxidation ablaufen, spielen hier eine besonders wichtige Rolle [139].

Es existieren zwei verschiedene theoretische Ansätze, die Mechanismen oxidativer Reaktionen im Bier zu erklären [133].

Die Aufnahme von O₂ bewirkt die Oxidation von Bierinhaltsstoffen wie z. B. Melanoidinen. Die oxidierten Bierinhaltsstoffe wirken ihrerseits als Oxidationsmittel, die höhere Alkohole zu Aldehyden oxidieren.

Der zweite theoretische Ansatz hingegen beschreibt einen radikalischen Mechanismus:

O₂ wird schwermetallkatalysiert zu Wasserstoffperoxyd reduziert. In der FENTON-Reaktion reagieren Metallionen mit Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Hydroxylionen und Hydroxylradikalen. Die Radikale leiten durch Wasserstoffabstraktion weitere oxidative Reaktionen wie z. B. die Oxidation höherer Alkohole ein. Nach KANEDA [64] ändert sich im Laufe dieser Reaktionsfolge das Verhältnis von Fe²⁺/Fe³⁺ zugunsten des dreiwertigen Eisenions. Weitere Arbeiten bestätigen die These, dass dem radikalischen Mechanismus oxidativer Reaktionen bei der Bieralterung große Bedeutung zukommt [59, 65, 135].

LUSTIG [81] beschreibt in seiner Dissertation die Entstehung alterungsrelevanter Aromastoffe im Einzelnen:

Einige Ester-Verbindungen weisen einen Konzentrationsanstieg während der Bieralterung auf. In Bier liegen die Ausgangsstoffe dieser Ester in ausreichenden Mengen vor. Diese Stoffe werden im Laufe der Lagerdauer zu Alterungskomponenten verestert. Nicotinsäure-Ethyl-Ester wird bei der Bieralterung aus Tryptophan über Nicotinamid bzw. Nicotinsäure synthetisiert. Das Lagern des Bieres bei höheren Temperaturen hat einen Anstieg der Konzentrationen

von Nicotinsäure-Ethyl-Ester zur Folge. Diese Substanz wird schon zu Anfang des Lagerns gebildet und hat während des Alterns einen stetigen Konzentrationszuwachs. Die Ester Bernsteinsäure-Diethyl-Ester und 2-Phenyl-Essigsäure-Ethyl-Ester weisen in der fortgeschrittenen Alterung eine erhöhte Konzentration auf.

Die Aldehyde 2-Methyl-Butanal, 3-Methyl-Butanal und 2-Phenyl-Ethanal entstehen über den Streckerabbau mit den in Tabelle 2.1.1 gezeigten Aminosäuren als Precursor.

Tabelle 2.1.1 Entstehen der analysierten Aldehyde [81]

Ausgangsstoff	Korrespondierendes Streckeraldehyd
Isoleucin	2-Methyl-Butanal
Leucin	3-Methyl-Butanal
Phenylalanin	2-Phenyl-Ethanal (=Phenylacetaldehyd)

Wichtige Reaktionspartner beim Streckerabbau sind Aminosäuren und Dicarbonylverbindungen, die während der Maillard-Reaktion entstehen können. Dabei reagiert der Aminorest der Aminosäure unter Abspalten von Wasser mit der Dicarbonylverbindung. Unter Anlagern eines Wassermoleküls kommt es zum Abspalten des Säurerestes der Aminosäure und der Bildung eines Aminoketons. Die Säure wird decarboxyliert. Es entsteht ein um ein C-Atom kürzerer Aldehyd. Die geschilderten Reaktionen der Maillard-Reaktion werden entscheidend von Temperatur und pH-Wert bestimmt. Die Konzentrationszunahme der Streckeraldehyde beim Lagern abgefüllter Biere ist temperaturunabhängig. Über den 3-Desoxyosonweg von Pentosen entsteht durch die Maillard-Reaktion 2-Furfural. 2-Acetyl-Furan wird über den 1-Desoxyosonweg von Hexosen gebildet und Benzaldehyd über den Streckerabbau synthetisiert. Bei der Oxidation höherer Alkohole entstehen die Carbonyle 2-Methyl-Butanal, 3-Methyl-Butanal, 2-Furfural, Benzaldehyd und 2-Phenyl-Ethanal. Bei der Gärung werden während der Aminosäuresynthese der Hefen aus Ketosäuren höhere Alkohole gebildet. In Modellversuchen wurde nachgewiesen, dass aus diesen Alkoholen die korrespondierenden Carbonyle entstehen. Melanoidine, die als Wasserstoffdonatoren fungieren, katalysieren diese Reaktion. Die Oxidation von Isohumulonen ist ein weiterer Reaktionsweg des Entstehens von Carbonylen. Die Isohumulone sind der Hopfenbestandteil mit der höchsten Konzentration im Bier und sind somit vorherrschend an den Reaktionen zu Alterungskomponenten des Hopfens beteiligt. In Modellversuchen konnten einige Carbonyle gefunden werden, die einen Konzentrationsanstieg bei der Lagerung des abgefüllten Bieres aufwiesen. Ihre Herkunft ist durch Reaktionen der Seitenketten der Isohumulone zu erklären. Insbesondere entsteht das 3-Methyl-Butanal. Die Oxidation der Seitenketten von Isohumulon wird ebenfalls durch Licht und die Anwesenheit von Riboflavin verstärkt. Bei der Lagerung des Bieres bei höheren Temperaturen kommt es zu einem Anstieg der Konzentrationen von 3-Methyl-Butanal und 2-Phenyl-Ethanal. Der heterocyclische γ -Nonalacton ist ein Produkt des oxidativen Abbaus von Fettsäuren. Dabei werden hauptsächlich ungesättigte Verbindungen über mehrere Zwischenschritte zu aromatischen Substanzen umgewandelt. Oxo-Carbonsäuren werden aus den Intermediärverbin-

dungen der C₁₈ Fettsäuren gebildet, vor allem aus 4- und 9-Oxo-Nonansäure. 4-Oxo-Nonansäure wird über 4-Hydroxy-Nonansäure und folgend über inneren Ringschluss zu γ -Nonalacton umgewandelt. Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist von mehreren Faktoren abhängig. Die Zusammensetzung der Fettsäuren, die Konzentration und die Wirksamkeit der vorhandenen reduzierenden und oxidierenden Substanzen, wie Melanoidine und Polyphenole wirken sich beschleunigend auf die Autoxidation freier, ungesättigter Fettsäuren aus. Die Reaktivität ist abhängig von der Anzahl der Doppelbindungen. Ebenso haben die Sauerstoffkonzentration, die Grenzfläche von Flüssigkeit und Sauerstoff, sowie die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Autoxidation. Furanone gelten als sehr aromaintensive Substanzen mit niedrigen Schwellenwerten. Bei den Sauerstoffheterocyclen gilt insbesondere 2-Furfural als Alterungskomponente mit stetem Konzentrationszuwachs. Lagern des Bieres bei höheren Temperaturen hat einen Anstieg der Konzentrationen von 2-Furfural, 5-Methyl-2-Furfural, 2-Acetyl-Furan, 2-Propionyl-Furan und γ -Nonalacton zur Folge. Im Anfangsstadium der Alterung nimmt die Konzentration von 2-Furfural, 2-Acetyl-Furan und γ -Nonalacton zu. In der fortgeschrittenen Alterung weisen 5-Methyl-2-Furfural, 2-Propionyl-Furan und der Hopfenaromastoff 5,5-Dimethyl-2(5H)-Furanon eine erhöhte Konzentration auf.

2.1.2 Entstehung des Lichtgeschmackes des Bieres

Bier zählt zu den Lebensmitteln die gegenüber Licht empfindlich reagieren. Die betreffenden Lebensmittelinhaltsstoffe sind Vitamine, ungesättigte Fettsäuren und einige essentielle Aminosäuren. In Anwesenheit von Sauerstoff wirkt Licht als Oxidationsbeschleuniger, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit stark wellenlängenabhängig ist. Ein Verändern der Farbe, Vitaminverlust, Fehlparfumen und ein Verringern der Haltbarkeit sind, auch bei niedrigen Temperaturen, die Folge. Besonders stark bierschädigend ist der Wellenlängenbereich zwischen 300 und 500 nm [98, 84]. In einer neueren Arbeit konnte der schädliche Wellenlängenbereich noch weiter auf Wellenlängen um 385 nm eingrenzt werden [54]. Eine wichtige Rolle beim Bilden des Lichtgeschmackes kommt der Oxidation der Isohumulone zu. Dabei wird 3-Methyl-2-Buten-1-Thiol gebildet, das aufgrund seiner sehr geringen Konzentrationen analytisch nur durch einen sehr hohen Aufwand bestimmt werden kann. Es weist extrem niedrige Geschmacks-Schwellenwerte von etwa 1 ppb auf und gilt als Leitsubstanz für den Lichtgeschmack [30, 35, 82].

In Bild 2.1.1 ist das Entstehen des 3-Methyl-2-Buten-1-Thiol dargestellt. Zuerst wird in einer lichtkatalysierten Reaktion ein 4-Methyl-3-Pentenoyl-Rest von der Isohexenoylkette des Isohumulons abgespalten und in einen radikalischen 3-Methyl-2-Buten-Rest umgewandelt. Dieser reagiert mit einem Schwefelwasserstoff-Radikal zum 3-Methyl-2-Buten-1-Thiol.

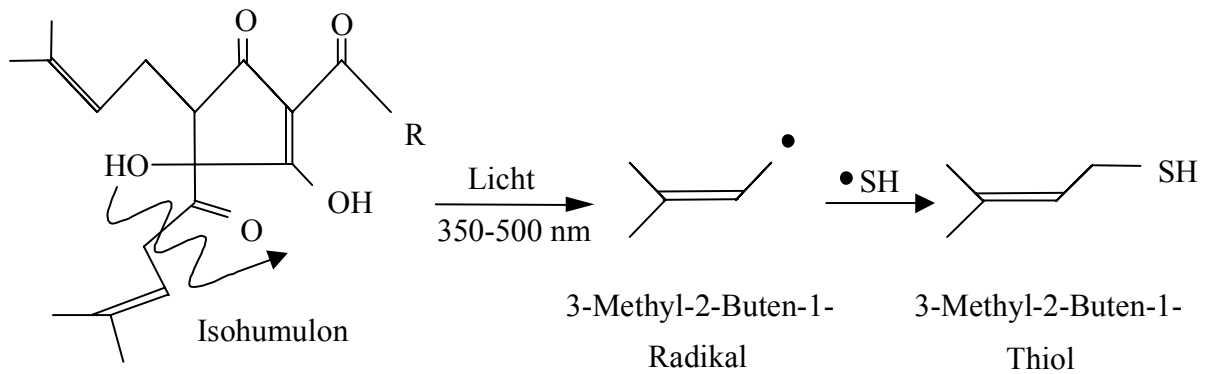


Bild 2.1.1. Reaktion der Isohexenoyl-Seitenkette zu 3-Methyl-2-Buten-1-Thiol unter Einfluss von Licht

2.1.3 Mögliche Maßnahmen zum Verbessern der Geschmacksstabilität des Bieres

Einige Möglichkeiten, die Geschmacksstabilität des Bieres zu verbessern, sind denkbar. Zum einen sind dies technologische Maßnahmen und zum anderen das Beeinflussen der Bedingungen beim Lagern des Bieres [88, 9, 99]. Auf die möglichen Maßnahmen wird nun im Einzelnen weiter eingegangen.

Schon beim Mälzen kann auf die Geschmacksstabilität des Bieres Einfluss genommen werden. Eine intensive proteolytische Lösung, die durch hohe Weichgrade hervorgerufen wird, bewirkt einen Anstieg der alterungsrelevanten Komponenten und verschlechtert so die Geschmacksstabilität des Bieres. Durch Senken des pH-Wertes der Maische durch Milchsäure kann die Qualität des Bieres positiv beeinflusst werden. Biere, deren Maische auf einen pH-Wert von 5,2 eingestellt wird, weisen eine besonders hohe Geschmacksstabilität auf. Ein weitgehender Ausschluss von O_2 während der Würzbereitung führt zu einer Reduzierung der Alterungskomponenten im Bier sowie zu einem höheren Reduktionsvermögen des Bieres. Ein Verringern der thermischen Belastung der Würze nach dem Würzekochen durch Verkürzen der Heißhaltezeit im Whirlpool wirkt sich ebenfalls positiv auf die Geschmacksstabilität des Bieres aus. So können bei optimierter Heißhaltezeit im gälerten Bier später geringere Konzentrationen an Alterungskomponenten nachgewiesen werden. Generell ist die O_2 -Belastung des fertigen Bieres klein zu halten, da O_2 Oxidationsprozesse beschleunigt und somit zur Alterung des Bieres beiträgt. Beim Vorliegen großer Mengen O_2 entstehen vermehrt die Carbonyle 3-Methyl-Butanal, 2-Phenyl-Ethanal und Benzaldehyd. Diese Substanzen dienen im gälerten Bier als Indikatoren für das Vorliegen einer hohen O_2 -Belastung im abgefüllten Bier.

Außerhalb des Geltungsbereiches des Deutschen Reinheitsgebotes ist die Zugabe von Zusätzen zum Bier eine weitere Möglichkeit, die Geschmacksstabilität zu verbessern. Ascorbinsäure kann in wässrigen Systemen in hohen Konzentrationen (etwa 10^{-3} mol/l) als Antioxidationsmittel eingesetzt werden. Bei niedrigen Konzentrationen (etwa 10^{-5} mol/l) wurde insbesondere in Gegenwart von Schwermetallionen auch eine prooxidative Wirkung beobachtet. Nach einiger Zeit werden aber auch über die Weiterreaktion zu Dehydroascorbinsäure geschmacksaktive Substanzen gebildet, die das Bier negativ beeinflussen [12]. Die Zugabe von

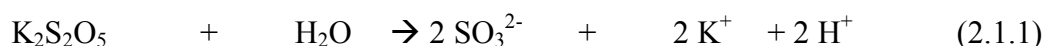
Komplexbildnern, wie EDTA (Ethylen-Diamin-Tetra-Acetat), kann Oxidationsvorgänge in Lebensmitteln verzögern. Durch die Bindung von Metallionen tragen sie zum Stabilisieren von Farbe, Aroma und Textur von Lebensmitteln bei [12]. Bier, dem EDTA zugesetzt wird, behält länger seine Frische, da durch die Zugabe die Aldehydbildung verzögert wird [66, 59]. Superoxid-Radikale tragen entscheidend zu den Oxidationsvorgängen im Bier bei, da sie Zwischenprodukte der Oxidationsvorgänge sind, aus denen sich weitere Radikale ableiten. Das Abfangen von Superoxid-Radikalen kann also die Oxidation des Bieres verzögern [11]. Die Enzyme Superoxid-Dismutase und Peroxidase sind natürlich im Malz vorkommende Enzyme, die in der Lage sind, aktive Formen des Sauerstoffs (H_2O_2 , O_2^- , HO_2^*) in eine inaktive Form (O_2) zu überführen [10].

Die Bedingungen beim Lagern des Bieres können durch die Brauerei oft nicht oder nur geringfügig beeinflusst werden. Kurze Wege bis zum Verbraucher würden die Geschmacksstabilität positiv beeinflussen. Auch das Einhalten einer ununterbrochenen Kühlkette von der Brauerei bis zum Verbraucher würde die Geschmacksstabilität verbessern. Schädlicher Lichteinfluss kann durch die Brauerei nur bedingt verhindert werden [92, 54]. In dieser Arbeit wurde die Wirkung spezieller Reduktionsmittel bei in Kunststoffflaschen abgefülltem Bier untersucht. Auf diese Reduktionsmittel soll nun näher eingegangen werden.

2.1.3.1 Dikaliumdisulfit ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) als Reduktionsmittelzusatz

Sowohl freies als auch gebundenes Sulfit wirken als Antioxidationsmittel. Durch die Zugabe von Sulfit werden Reaktionen freier Radikale gehemmt und so der Abbau von Bierinhaltsstoffen, wie Isohumolonen oder Polyphenolen, verzögert [67]. Außerdem können Sulfite Alterungskomponenten des Bieres maskieren. Sulfit reagiert mit Carbonylen zu Carbonyl-Bisulfit-Verbindungen, deren Geschmacksschwellenwerte höher liegen als die der ungebundenen Carbonyle [58].

Dikaliumdisulfit liegt in kristalliner Form vor. Wird die Substanz mit Wasser gemischt, so entsteht schweflige Säure (Sulfit) nach folgender Reaktionsgleichung (Gleichung 2.1.1):



Sulfit oxidiert in Gegenwart von O_2 zu Sulfat (Gleichung 2.1.2), darin liegt die reduzierende Eigenschaft von Dikaliumdisulfit begründet.



Durch dieses Reduktionsvermögen kann der Einsatz von Dikaliumdisulfit eine verbesserte Geschmacksstabilität gewährleisten. Jedoch werden im Bier vorliegende Vitamine zerstört (Thiamin) oder inaktiviert (Folsäure) [94].

Im fertigen Bier liegen bereits etwa 5-10 mg Sulfit in Form von gebundenem Schwefeldioxid (SO_2) vor. Es wird bei der Gärung von Hefe als Stoffwechselprodukt bei O_2 - und Zinkmangel in Abhängigkeit vom Hefestamm gebildet [98].

2.1.3.2 (+)-Catechin und Ferulasäure als Reduktionsmittelzusatz

Die ebenfalls natürlich im Malz und Bier vorkommenden Antioxidantien (+)-Catechin und Ferulasäure reduzieren die Bildung von Carbonylen in Bieren mit hohem O_2 -Gehalt, nicht jedoch bei Bieren mit niedrigem O_2 -Gehalt [141, 142]. Abhängig von der Zusammensetzung des Bieres können diese Substanzen aber auch die Trübungsneigung des Bieres beeinflussen [116].

Catechine werden auch als Flavan-3-ole bezeichnet [12]. Es handelt sich um farblose Verbindungen die unter anderem auch im Malz in der Polyphenolfraction zu finden sind [9]. Das (+)-Catechin ist der einfachste Vertreter in der Gruppe der Flavanole. In der unten angegebenen Strukturformel (Bild 2.1.2) stehen die Reste R und R^1 für Wasserstoff (H).

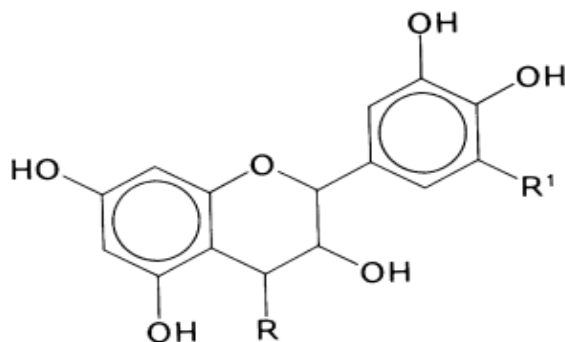


Bild 2.1.2. Strukturformel von (+)-Catechin

Die im Malz vorliegenden Catechine werden bei der Würzebereitung zu den so genannten Anthocyanogenen umgewandelt. Dem fertigen Bier zugesetzt, unterliegen sie dieser thermisch bedingten Reaktion nicht mehr und können das Reduktionspotential ihrer Dienol-Gruppen ausschöpfen [9].

Die Ferulasäure stellt eines der am stärksten wirksamen Antioxidationsmittel dar [38]. Im Weizenmalz liegt Ferulasäure als Vorläufer für das 4-Vinyl-Guajacol vor, welches das typische phenolischen Weizenaroma ausmacht [8]. Die Ferulasäure gehört zu den Hydroxyzimtsäuren. In der unten dargestellten Strukturformel (Bild 2.1.3) stehen R^1 für Wasserstoff (H) und R^2 für Methylether (OCH_3) [9].

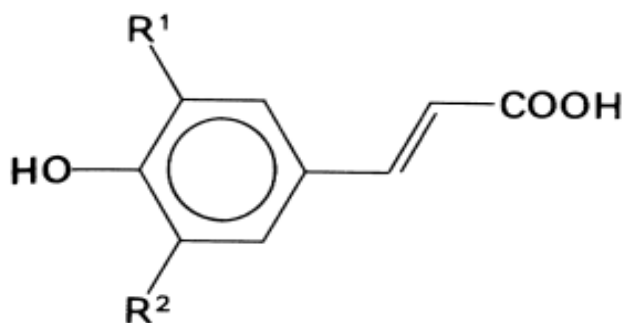


Bild 2.1.3. Strukturformel von Ferulasäure

Reduzierend wirken sowohl die Enol-Gruppen als auch die Carboxylgruppe [9].

2.2 Eigenschaften von Kunststoffen

Als Kunststoffe werden hochmolekulare, synthetisch hergestellte Substanzen aus organischen Ausgangsmaterialien bezeichnet. Sie können nach ihren thermomechanischen Eigenschaften, nach ihren Ausgangsstoffen, ihren Herstellungsverfahren und den Folieneigenschaften eingeteilt werden. Nach thermischen Eigenschaften eingeteilt, werden drei Gruppen unterschieden [19, 22, 129, 145]:

Duroplaste sind dreidimensional vernetzte Polymere, deren Härte auf der großen Anzahl Hauptvalenzverbindungen zwischen den Atomen der Kunststoffe beruht. Duroplaste werden bei hohen Temperaturen durch Zerstören der innermolekularen Bindungen zersetzt. In der Lebensmittelindustrie werden diese jedoch kaum eingesetzt.

Elastomere sind über kovalente Bindungen weitmaschig vernetzt und bei Raumtemperatur gummielastisch.

Thermoplaste bestehen aus langen, ineinander verschlungenen Kettenmolekülen. Das ist der Grund dafür, dass diese durch ein Erhöhen der Temperatur erweichen und so formbar werden. Beim Abkühlen wird die so erhaltene Struktur eingefroren.

In der Lebensmittel-Verpackungstechnik werden hauptsächlich Thermoplaste eingesetzt. Hier interessieren sämtliche Vorgänge, die die Qualität des Füllgutes in einer Verpackung beeinflussen. Das sind alle chemischen und physikalischen Vorgänge, die im Laufe der Zeit zu Änderungen in der Packung führen, wobei hier die Packung als Einheit von Verpackung und Füllgut gemeint ist [27]. Beispiel für Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut sind die Migration von Substanzen aus der Verpackung in das Füllgut oder umgekehrt und die Permeation von Gasen oder Wasserdampf durch die Verpackung [118, 119].

2.2.1 Permeationseigenschaften von Kunststoffen

Als Permeation bezeichnet man allgemein den Durchgang von Gasen oder Wasserdampf durch Packstoffe und Verpackungen [50]. Im Zusammenhang mit Verpackungen spricht man auch von den Gasbarriereigenschaften der Kunststoffe [53]. Der Gasdurchgang ist dabei von vielen Faktoren abhängig:

- der chemischen Struktur des Kunststoffes
- der Art des permeierenden Gases
- der Partialdruckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite
- der Oberflächenstruktur und
- der Kunststoffdicke

Außerdem ist der Gasdurchgang abhängig von der Umgebungstemperatur, und steigt bei zunehmender Temperatur stark an. Bei hydrophilen Kunststoffen wird der Gasdurchgang zusätzlich durch den Wassergehalt des Polymers beeinflusst [50]. Der Gasdurchgang wird durch zwei verschiedene Modelle beschrieben. Zum einen passiert der Gasdurchgang durch Poren und Löcher im Kunststoff und zum anderen wird er durch ein Lösungs-Diffusions-Modell wie folgt beschrieben [22, 21, 19]:

- Es kommt zum Lösen des jeweiligen Gases an der Kunststoffoberfläche

- In gelöstem Zustand diffundiert das Gas von der Seite der höheren Konzentration zur Seite der niederen Konzentration. Dabei wandern die Gasmoleküle durch Hohlräume im Kunststoff, die durch thermisch bedingte Bewegungen der Molekülsegmente momentan entstehen und wieder verschwinden
- Das Gas entlöst sich auf der Gegenseite, falls dort der Partialdruck des Gases nicht dem Druck entspricht, der im Lösungsgleichgewicht herrscht

Bild 2.2.1 zeigt eine schematische Darstellung der Vorgänge des Lösungsdiffusionsmodells.

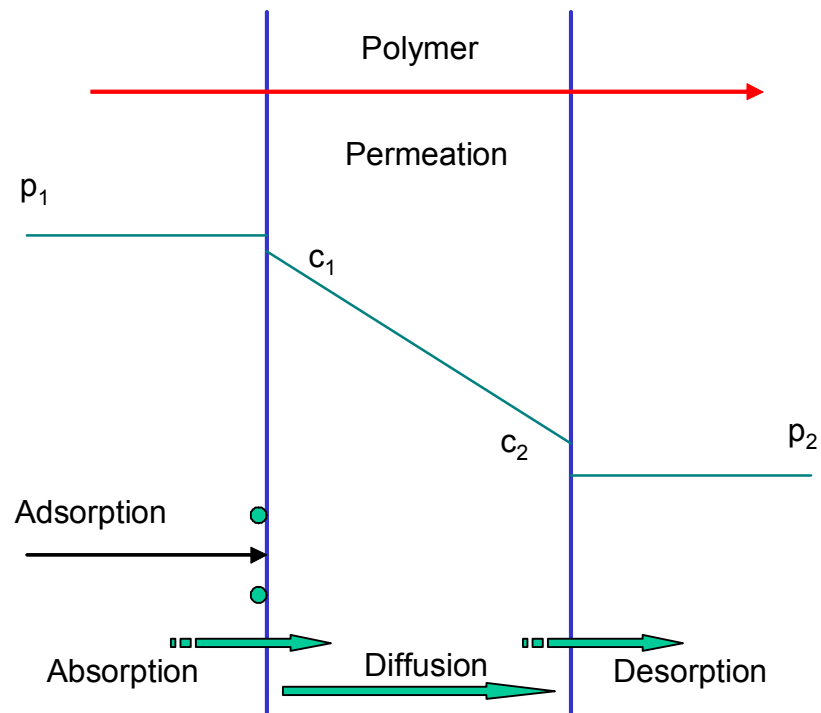


Bild 2.2.1. Lösungsdiffusionsmodell der Permeation durch Polymere mit dem Partialdruckgefälle p_1-p_2 und dem Konzentrationsgefälle c_1-c_2

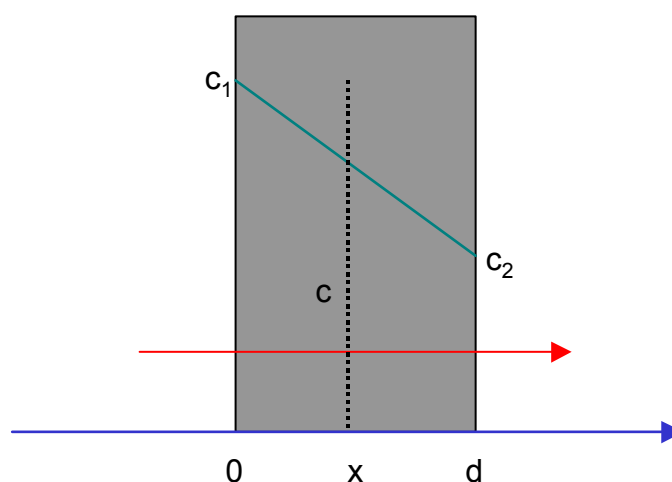


Bild 2.2.2. Diffusion durch ein Polymer im stationären Zustand [118]

Der stationäre Zustand der Permeation ist mathematisch am einfachsten zu beschreiben. Hierfür wird nur die Diffusion eines Gases durch ein Polymer der Dicke d in x-Richtung betrachtet (Bild 2.2.2) [23].

Das führt zu einer vereinfachten Darstellung der Ausgangsgleichung für die Diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2.1)$$

Mit der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient D und die Konzentration c_1 bei $x = 0$ und c_2 bei $x = d$ ab dem Erreichen des stationären Zustandes zeitlich konstant bleiben, erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (2.2.2)$$

Durch Integration ergibt sich, dass zwischen $x = 0$ und $x = d$ ein konstantes Konzentrationsgefälle senkrecht zur Oberfläche herrscht:

$$\frac{c_1 - c}{c_1 - c_2} = \frac{x}{d} \quad (2.2.3)$$

Aus Gleichung 2.2.3 erhält man das 1. Ficksche Gesetz, welches den Gasfluss F durch eine Flächeneinheit pro Zeit beschreibt:

$$F = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{c_1 - c_2}{d} \quad (2.2.4)$$

Vorausgesetzt, die Löslichkeit des Gases ist sehr gering, kann die Konzentration durch die aus dem Henryschen Gesetz bekannte Korrelation (Gleichung 2.2.5) zwischen Konzentration c , dem Löslichkeitskoeffizienten S und dem Partialdruck p des Gases ersetzt werden.

$$c = S \cdot p \quad (2.2.5)$$

Ist weiterhin D als unabhängig von c zu betrachten, so verläuft das Konzentrationsgefälle in der Folie linear und Gleichung (2.2.4) wird zu:

$$F = P \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (2.2.6)$$

p_1 und p_2 sind die Partialdrücke auf beiden Seiten der Folie. Der Proportionalitätsfaktor P wird als Permeationskoeffizient bezeichnet. Er ist das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten D und dem Löslichkeitskoeffizienten S des Gases in der Folie [57]:

$$P = S \cdot D \quad (2.2.7)$$

Im instationären Zustand ist durch das 1. Ficksche Gesetz noch keine vollständige Beschreibung der Diffusionsvorgänge eines Gases in einer Folie gegeben. Eine vollständige Beschreibung ist erst dann vorhanden, wenn die Teilchendichte n als Funktion des Ortes und der Zeit gegeben ist [39]. Ausgehend vom 1. Fickschen Gesetz unter der Berücksichtigung des Massenerhaltungsgesetzes erhält man das 2. Ficksche Gesetz für den eindimensionalen Fall:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.2.8)$$

Löst man diese Differentialgleichung erhält man die gesuchte Teilchendichte als Funktion des Ortes und der Zeit. Konkrete Zustände lassen sich nur berechnen, wenn die Anfangsbedingungen und Konzentrationen zu einem bestimmten Zeitpunkt bekannt sind. Es muss bekannte Randbedingungen geben, um Berechnungen durchführen zu können. Im Allgemeinen sind diese Bedingungen nicht bekannt, so dass nur Lösungen für einige sehr einfache, spezielle Fälle möglich sind [118, 119, 39]. Näherungsweise lassen sich mittels der Finiten Elemente Methode solche speziellen Fälle berechnen [96]. Eine Darstellung des Permeationsverlaufes in Abhängigkeit von der Zeit zeigt Bild 2.2.3.

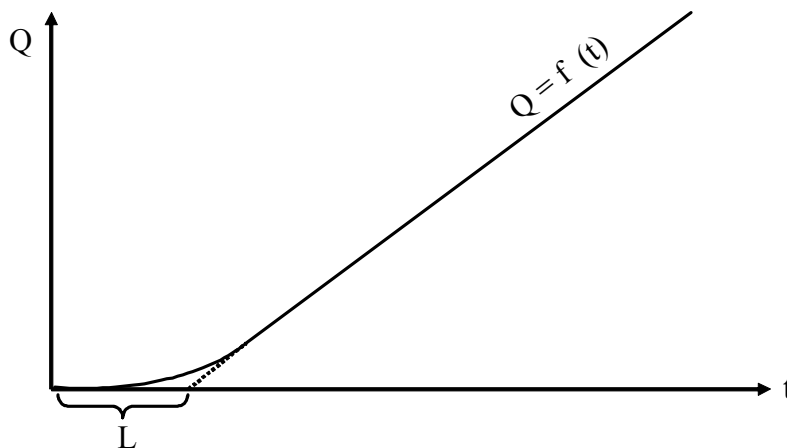


Bild 2.2.3. Permeationsverlauf vor und nach Einstellung des stationären Zustandes (Q = durchdringende Gasmenge; t = Zeit) [23]

2.2.2 Migrationseigenschaften von Kunststoffen

Der Stoffübergang (Wanderung) von niedermolekularen Verbindungen aus dem Kunststoff in das abgefüllte Produkt oder vom Produkt in den Kunststoff wird als Migration bezeichnet [50, 118, 119]. Die in dem Kunststoff absorbierte Menge an Substanzen ist proportional zur Fläche, die der Flüssigkeit ausgesetzt war und nicht proportional zur Menge des Polymers [104]. Der Absorptionsgrad im Kunststoff wird durch die Temperatur beeinflusst. Ein Erhöhen der Temperatur verursacht ein Erhöhen des Absorptionsgrades im Material. Die Absorption wird außerdem durch die Polarität und Größe der Moleküle, die Zusammensetzung des Kunststoffes und seine Kristallinität beeinflusst. Davon hängt folglich das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen dem Produkt und der betroffenen Verpackung ab. Kunststoff hat die Eigenschaft, organische Stoffe leicht zu absorbieren [138].

Es wird zwischen der Globalmigration und der substratspezifischen Migration unterschieden. Bei der Globalmigration werden alle vom Polymer auf das Produkt übergehenden Stoffe unter definierten Bedingungen erfasst. Die Globalmigration ist beim Zulassen eines Kunststoffes als Lebensmittelverpackung von Bedeutung. Grundsätzlich dürfen nicht mehr als 10 mg/dm^3 Packstoff, bzw. 60 mg/kg Lebensmittel von der Verpackung auf das Lebensmittel übergehen [1].

Wichtiger als die Globalmigration ist aus der Sicht eines lebensmittelverpackenden Betriebes die substratspezifische Migration. Auch hier schreibt der Gesetzgeber für bestimmte Substanzen, wie u. a. Weichmacher und Monomere, Grenzwerte vor, um eine gesundheitliche Gefährdung des Konsumenten zu verhindern [1].

Bei Packstoff-Lebensmittel-Systemen wird bezüglich der substratspezifischen Migration von organischen Substanzen aus dem Packstoff in das Lebensmittel zwischen drei verschiedenen Klassen unterschieden. Klasse 1 umfasst die Systeme, bei denen keine Migration stattfindet. Klasse 2 umfasst die Systeme, bei denen Substanzen, unabhängig von der Art des Lebensmittels, aus der Verpackung in das Lebensmittel übergehen. Klasse 3 beschreibt Systeme, bei denen Migrationsvorgänge nur bei Anwesenheit bestimmter Lebensmittel oder bestimmter Lebensmittelinhaltsstoffe stattfinden.

Die Konzentration der organischen Substanz in Flüssigkeiten ist durch sehr rasch verlaufende Diffusions- und Durchmischungsvorgänge ortsunabhängig. In der Verpackung bildet sich hingegen durch um Zehnerpotenzen langsamere Diffusionsvorgänge ein Konzentrationsprofil aus. Die Konzentration nimmt im Inneren der Packstoffschicht rasch ab. Vereinfachend wird häufig eine lineare Abnahme angenommen. Der Verteilungskoeffizient ist aufgrund der langsamen Diffusionsvorgänge im Packstoff zeitabhängig. Die Konzentration der organischen Substanzen ist ortsabhängig. Daher wird entweder mit der Oberflächen- oder mit einer mittleren Konzentration im Packstoff gerechnet. Der Verteilungskoeffizient ist umso kleiner, je kleiner die Affinität zwischen organischer Substanz und Packstoff ist [145].

Bei Migrationsvorgängen aus Bier in Mehrweggebinden legen sich niedermolekulare Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Alkohol, Hopfenbitterstoffe und Aromastoffe während des Lagerns im Kunststoff ab [138]. Sie können auch durch aufwendigste Reinigungsschritte nicht vor dem nächsten Befüllen restlos entfernt werden. Nach dem anschließenden Wiederbefüllen wandern diese niedermolekularen Substanzen aus der Verpackung in das eingefüllte Getränk und beeinflussen dessen Geschmack. Der Übergang von Aromakomponenten aus dem Kunststoff führt zu einem unerwünschten Fehl aroma. Auch mikrobiologische Abbauprodukte, die sich etwa durch Schimmelwachstum bei nicht vollständigem Entleeren der Flasche nach dem Gebrauch bilden, können sich in die Kunststoffflasche einlagern und in das nächste eingefüllte Getränk übergehen [50]. Dadurch verursachen sie nicht nur einen Fehlgeschmack. Sie können auch zu einem gesundheitlichen Risikofaktor für den Menschen werden, wenn der Waschvorgang die absorbierten Stoffe nicht so weit entfernen kann, dass sie nicht mehr in gefährdendem Maß ins Produkt migrieren können [24].

2.2.3 Strahlungsdurchlässigkeit

Durch Licht können empfindliche Lebensmittel geschädigt werden. Deshalb muss bei der Auswahl des Packstoffes auf einen ausreichenden Lichtschutz geachtet werden. Die Schädigung des Füllgutes ist dabei abhängig von der Strahlungsleistung der Lichtquelle im kritischen Wellenlängenbereich, der spektralen Strahlenflussverteilung, sowie von Transmissions-, Remissions- und Absorptionsverhalten von Verpackung und Füllgut [145]. Bei transparenten Packstoffen, wie Kunststoff aber auch Glas, wird ein Ausfiltern der gefährlichen Wellenlängen durch Einfärben erreicht. Die Packstoffe absorbieren im Komplen-

tärbereich ihrer Eigenfarbe [22]. Die Wellenlängen der Eigenfarbe werden nur zum Teil remittiert, zu einem Teil gelangen sie durch den Packstoff. Zum Einfärben wird bei Glas- und Kunststoffflaschen braun und grün mit zum Teil UV-absorbierenden Zusätzen verwendet. Braun ist keine Spektralfarbe, sondern eine Mischfarbe. Sie absorbiert in den Komplementärbereichen Violett (380-440 nm), Blau (440-480 nm) und Gelb bis Orange (580-620 nm). Durch Erhöhen des Rotanteils kann eine verstärkte Absorption im Blaugrünbereich (um 500 nm) erreicht werden [22]. Die Lichtdurchlässigkeit eines Packstoffes wird als Transmission beschrieben. Durch Gleichung (2.2.9) wird der Vorgang der Transmission beschrieben [145].

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\lambda) \cdot d_s} \quad (2.2.9)$$

An den Grenzflächen des Packstoffes wird ein Teil des ursprünglichen Lichtes reflektiert. Bild 2.2.4 zeigt einen Versuchsaufbau zur Messung der Reflexion an zwei Glasflächen. Beim Durchführen eines solchen Versuches wird festgestellt, dass abhängig von der Dicke des zu durchdringenden Glases 0-16 % des einfallenden Lichtes reflektiert werden [33].

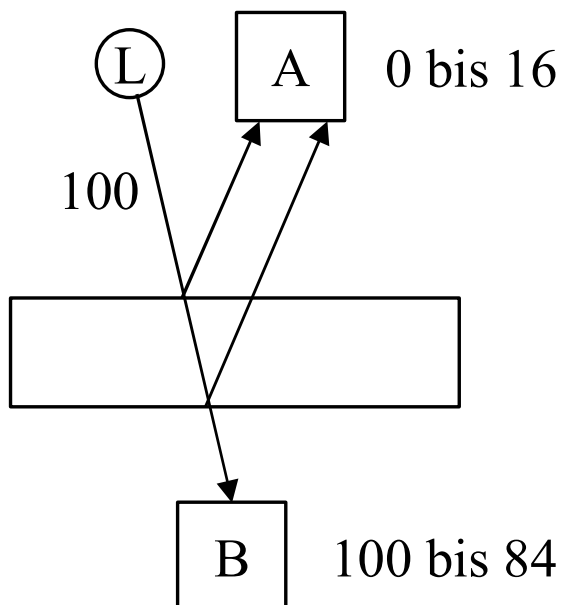


Bild 2.2.4. Versuchsaufbau zur Messung der Reflexion des Lichtes an zwei Glasflächen (L: Lichtquelle; A, B: Photo-Multiplier). Von je 100 Photonen erreichen 0-16 den Photo-Multiplier A.

2.2.4 Korrosion von Kunststoffen

Die Makromoleküle von Kunststoffen unterliegen Alterungserscheinungen, welche auf die Verkürzung der Molekülketten durch mechanische und thermische Beanspruchungen zurückzuführen sind. Der Vorgang wird Kunststoffkorrosion genannt. Beim Kontakt eines Kunststoffes mit seiner Umgebung können messbare Veränderungen auftreten, die der Korrosion von Metallen ähnlich sind (Bild 2.2.5). Da Kunststoffe aus sperrigen Molekülketten bestehen und keine so hohe Packungsdichte aufweisen wie Metalle, können sowohl Gas als auch Flüssigkeitsmoleküle sehr leicht eindringen. Dies geschieht besonders leicht an amorphen Stellen des Kunststoffes. Anfangs handelt es sich um einen rein physikalischen und reversiblen Vorgang.

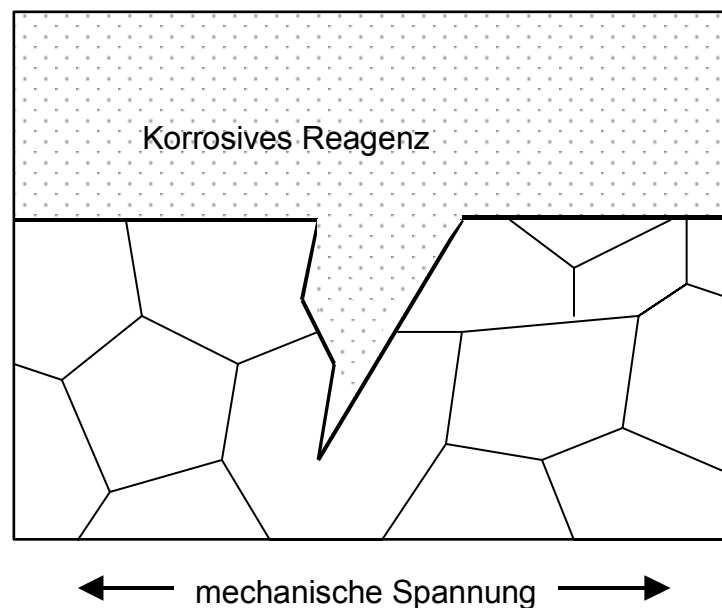


Bild 2.2.5. Spannungsrissskorrosion [48]

Durch das zusätzliche Einwirken von höheren Temperaturen kann es zum Zerstören des Molekülverbandes kommen. Durch einen anschließend möglichen chemischen Angriff kann es zu irreversiblen Schäden des Kunststoffes kommen. Durch den chemischen Angriff, z. B. durch Oxidation oder Kettenabbau, wird der Kunststoff wesentlich mehr geschädigt als durch den physikalischen Angriff [48]. Es bedarf sowohl des chemischen als auch des physikalischen Angriffs, um eine Rissbildung im Kunststoff auszulösen [125]. Der Vorgang der Korrosion ist in zwei Phasen aufgeteilt. Zunächst kommt es zur Rissbildung und im Anschluss daran zur Rissausbreitung [48].

Durch mechanische und thermische Belastungen werden Molekülketten verkürzt. Mechanisch belastet werden die Kunststoffflaschen vor allem durch die wechselnde Innendruckbelastung beim Abfüllen CO₂-haltiger Getränke. Thermische Beanspruchung erfolgt in den Reinigungsmaschinen. Dort wird die Flasche wechselnd warmen und kalten Temperaturen sowie Reinigungsmitteln mit wechselnden Konzentrationen ausgesetzt. Zur Spannungsrisssbildung kommt es vor allem im Bereich des Flaschenhalses und des Standringes der Kunststoffflaschen. Im Laufe der Korrosion raut sich die Kunststoffoberfläche auf. Die sich bildenden Spannungsrisse begünstigen das Ablagern von Schmutzpartikeln und erhöhen die O₂-Durch-

lässigkeit [50, 48]. In mehrfach gewaschenen Flaschen findet eine stärkere Migration statt als in wenig gewaschenen Flaschen.

2.2.5 PET

PET ist ein Thermoplast, der durch Polykondensation im Vakuum hergestellt wird. Die Ausgangsprodukte sind Terephthalsäure und Ethylenglykol (Bild 2.2.6) [50]. Die Ausgangsprodukte werden beim Cracken von Erdöl und der anschließenden Oxidation der Naphthafraktion gewonnen [143].

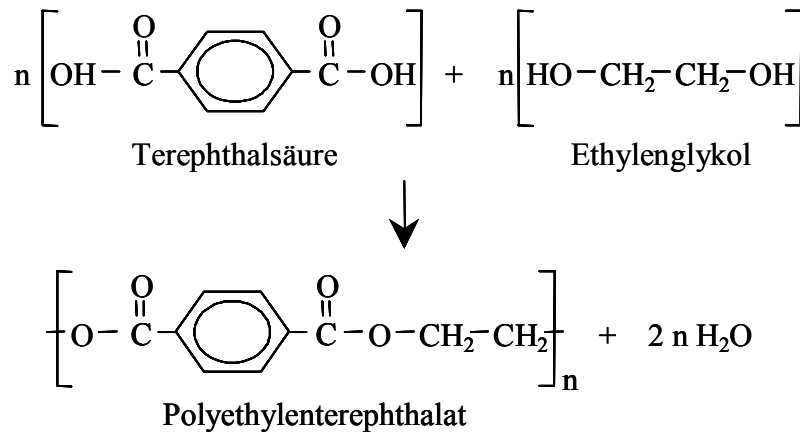


Bild 2.2.6. Polykondensation zu Polyethylterephthalat

Die Struktur von PET hat entscheidenden Einfluss auf die Barriereigenschaften des Materials. Amorph erstarrtes PET ist transparent. Nimmt die Kristallinität zu, wird das Material aber auch zunehmend opak bis vollkommen undurchsichtig. Auf der anderen Seite werden die Barriereigenschaften gegenüber Gasen mit steigender Kristallinität größer. Durch entsprechende Herstellungsverfahren kann so kristallines PET erhalten werden, was bis zu 30 % verbesserte Barriereigenschaften gegenüber O₂ und CO₂ aufweisen kann [138]. Um ein Kristallgitter aufzubauen, können sich die Makromoleküle des PET falten und zwischen den Falten parallel lagern. Technisch hergestellte Kunststoffe sind aber nie zu 100 % kristallin. Hier wird eine Kristallinität von maximal 80 % erreicht. Denn in den Bereichen Falten, Kettenenden und anderer Fehlordnungen bleibt der Kunststoff amorph [36].

2.2.6 PEN

PEN ist ebenso wie PET ein Polyester [140]. Die Ausgangsstoffe, aus denen PEN hergestellt wird, sind Ethylenglykol und NDC (Dimethyl-2,6-Naphtalen-Dicarboxylat). Werden NDC und Ethylenglykol auf gleiche Weise polykondensiert wie PET, entsteht PEN. Die Struktur des PEN unterscheidet sich lediglich in einem Benzolring von der des PET (Bild 2.2.7) [143, 138].

Verglichen mit PET hat PEN wesentlich verbesserte Eigenschaften bezüglich der Gasbarriere und der Migrationseigenschaften [78, 64, 130]. Es ist temperaturbeständiger, sehr gut beständig gegenüber Chemikalien und UV-undurchlässig [140]. Bei der Behandlung mit Lauge zeigt PEN ein deutlich geringeres Schrumpfverhalten als PET. Ein Vergleich der beiden Polyester anhand der analytischen Werte zeigt Tabelle 2.2.1.

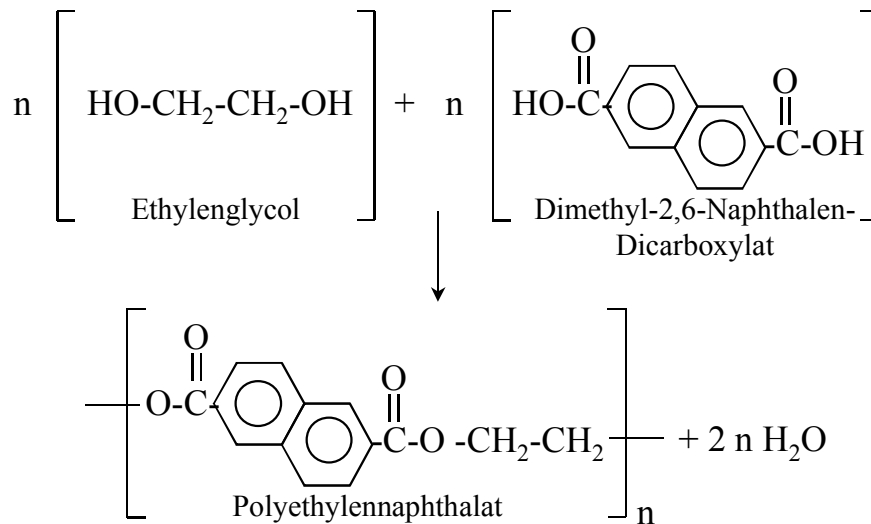


Bild 2.2.7. Polykondensation von PEN

Tabelle 2.2.1. Vergleich von PET und PEN [49, 78]

	PET	PEN
Dichte in g/cm ³ (abhängig vom Kristallinitätsgrad)	~1,4	~1,4
E-Modul (Bezug PET=1)	1	1,7
T _g in °C (Glasübergangstemperatur)	75	120
T _m in °C (Schmelztemperatur)	257	270
Thermoschrumpf bei 200 °C in %	18	11
Hydrolysebeständigkeit in h	50	100
Reißfestigkeit (Bezug PET=1)	1	1,2
Wärmebeständigkeit in °C	120	155
Heißabfülltemperatur in °C	72	100
Wasserdampfdurchlässigkeit (Bezug PET=1)	1	0,5
O ₂ -Durchlässigkeit (Bezug PET=1)	1	0,21
CO ₂ -Durchlässigkeit (Bezug PET=1)	1	0,125
Volumenschrumpf bei Heißabfüllung (Bezug PET=1)	1	<0,05

Die Glasübergangstemperatur ist diejenige Temperatur, bei der der spröde Kunststoff zu einem weichen, gummiartigen Material wird. Die Schmelztemperatur ist die Temperatur, bei der die kristalline Struktur anfängt aufzuschmelzen. Durch der Elastizitätsmodul (E-Modul) wird die Steifigkeit des Materiales beschrieben [60].

2.2.7 Barrierekunststoffe

Kunststoffflaschen sind zum Teil aus mehreren Schichten aufgebaut. Dabei werden in den Zwischenschichten der Flaschen so genannte Barrierekunststoffe eingesetzt. Diese Barrierekunststoffe sind verglichen mit PET und PEN undurchlässiger gegenüber Gasen.

Verwendet werden hier z. B. Polyamide. Polyamide – oder Nylon – sind Thermoplaste deren charakteristisches Merkmal sich wiederholende Amid-Gruppen in der Hauptpolymerkette sind. Einzelne PA-Typen unterscheiden sich im Aufbau durch verschiedene Kettenlängen der aliphatischen Abschnitte zwischen zwei benachbarten Amid-Gruppen. Bild 2.2.8 zeigt die Strukturformeln von linearen, in der Praxis gebräuchlichen Arten von PA [21]. Entsprechend ihrem Schmelzpunkt werden verschiedenen PA-Typen unterschieden (z. B. PA 6, PA 6,6, PA 6,10, usw.) [129].

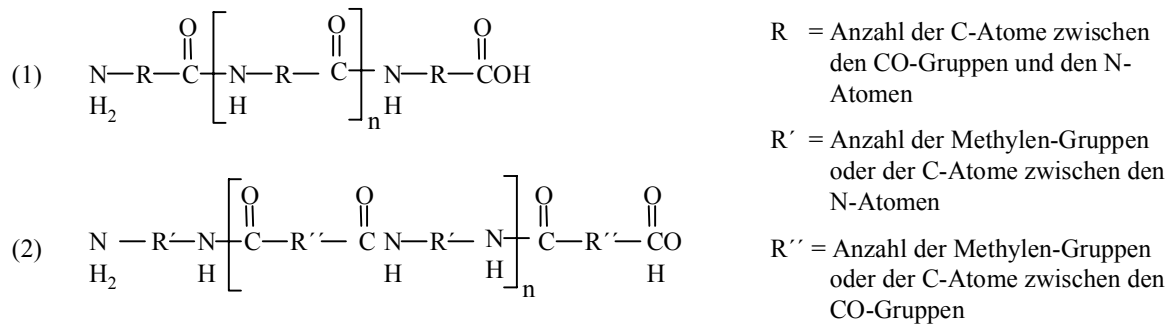


Bild 2.2.8. Strukturformeln der in der Praxis üblichen Arten von PA

Beim ersten Polymer stellt R die Anzahl der C-Atome zwischen den CO-Gruppen und den N-Atomen dar. Die Anzahl der Methylen-Gruppen oder der C-Atome zwischen den N-Atomen wird im zweiten Polymer durch R' und zwischen den CO-Gruppen durch R'' dargestellt. Das N stellt bei beiden Polymeren den Grad der Polymerisation dar; sein Wert legt somit auch die Molmasse des Polymers fest. PA 6, PA 11 und PA 12 sind Vertreter der ersten Variante; PA 6,6 und PA 6,10 der Zweiten. Bei Ersteren entspricht der PA-Typ der Gesamtanzahl an C-Atomen in der sich wiederholenden Sequenz. Bei der zweiten Gruppe entspricht die erste Ziffer dem Wert von R' und die zweite Ziffer dem von Wert von $R'' + 2$. So hat PA 6,6 als R' 6 und als R'' 4 Methylgruppen; PA 6,10 hat als R' 6 und als R'' 8 Methylgruppen.

In der Praxis wird vorzugsweise das PA 6 verwendet, das sich durch gute mechanische Eigenschaften und durch eine vergleichsweise hohe Gasbarriere auszeichnet, die allerdings mit steigender Feuchte abnimmt. Amorphes PA (PA MXD₆, teilaromatisiertes PA) hingegen erhöht seine Sperrwirkung gegenüber Gasen bei zunehmender Feuchte (Bild 2.2.10) [34, 102].

Ein anderer gängiger Barrierekunststoff ist der Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH). Die Strukturformel von EVOH zeigt Bild 2.2.9 [75]. Er weist in trockenem Zustand ebenfalls sehr gute Barriereigenschaften gegenüber Gasen auf. Mit steigender Feuchte werden die Barriereigenschaften aber schlechter (Bild 2.2.10) [75, 102].

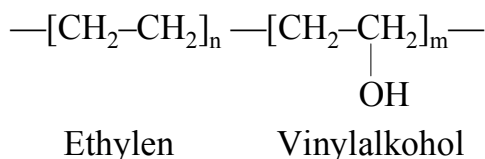


Bild 2.2.9. Strukturformel von EVOH

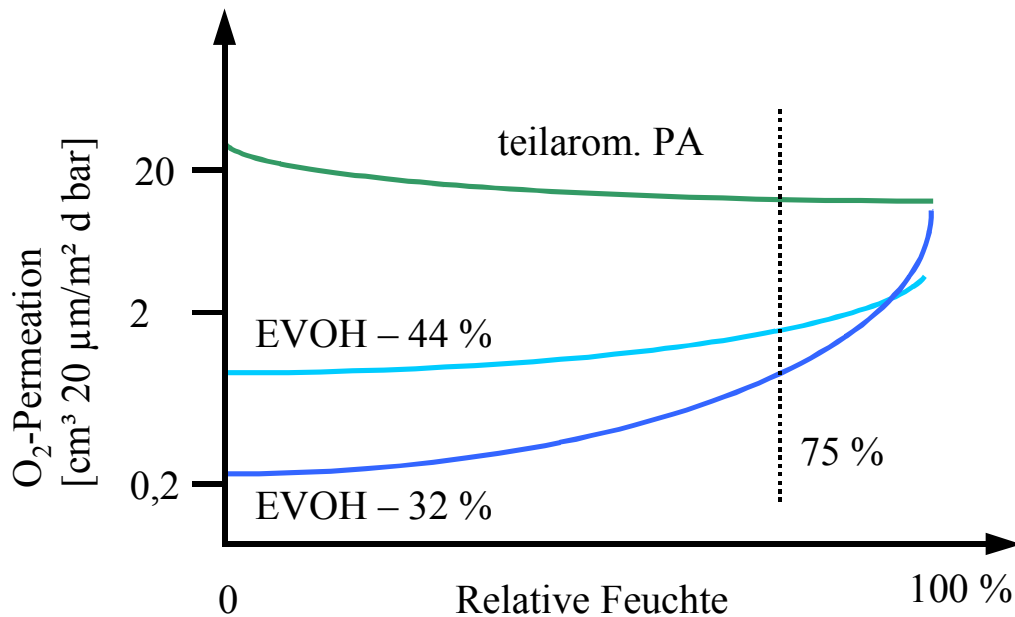


Bild 2.2.10. O₂-Durchlässigkeit von teilaromatisiertem PA sowie EVOH bei 20 °C in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (qualitative Darstellung) [102]

Diese Eigenschaft muss beim Herstellen von Verpackungen aus mehreren Schichten berücksichtigt werden.

Darüber hinaus werden auf diesen beiden Kunststoffen basierende, modifizierte Kunststoffe verwendet, die spezielle verbesserte Eigenschaften, z. B. höhere Stabilität gegen Delaminierung, aufweisen [75].

2.3 Flaschen aus Kunststoff

Für das Herstellen von Kunststoffflaschen für die Getränkeindustrie werden verschiedene Arten von Kunststoffen eingesetzt. Für das Befüllen mit Milch werden vor allem Flaschen aus Polycarbonat (PC) verwendet, da diese eine gute thermische Stabilität aufweisen [50, 63]. Flaschen aus PC halten leicht eine Temperatur von 121 °C aus, die zum Sterilisieren der Flaschen notwendig ist. Für das Befüllen mit karbonisierten oder aber O₂-empfindlichen Produkten sind diese Flaschen auf Grund ihrer hohen Gasdurchlässigkeit nicht geeignet [50]. Für karbonisierte und O₂-empfindliche Produkte kommen Flaschen aus PET oder PEN zum Einsatz, da diese vergleichsweise gute Barriereigenschaften gegenüber Gasen aufweisen. Neuere Entwicklungen sind mehrschichtige Flaschen, die eine oder mehrere Sperrschichten aus Barrierekunststoffen wie z. B. Polyamid (PA) aufweisen. Eine andere Möglichkeit Kunststoffflaschen dichter gegenüber Gasen zu machen ist diese zu Beschichten. Hier gibt es verschiedene Verfahren, auf die im weiteren Verlauf noch intensiver eingegangen wird.

2.3.1 Herstellen von Kunststoffflaschen aus Monomaterialien

Kunststoffflaschen werden in der Regel durch Blasformen hergestellt. Das geschieht durch verschiedene Verfahren.

2.3.1.1 Extrusionsblasformen

Für das Extrusionsblasformen wird ein nach beiden Seiten offener Vorformling in das offene Blasformwerkzeug extrudiert. Nach dem Abkühlen auf Warmformtemperatur wird beim Schließen des gekühlten Blasformwerkzeuges der Vorformling abgequetscht. Nachdem der Vorformling durch einen eingeführten Blasdorn aufgeblasen wurde, verfestigt es sich durch weiteres Abkühlen [36]. Bild 2.3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Extrusionsblasformens [42].

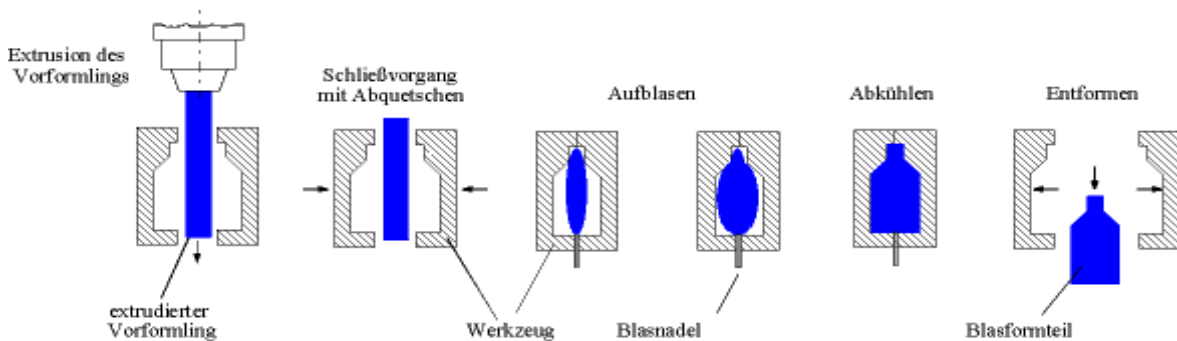


Bild 2.3.1. Extrusionsblasformen [42]

Um eine gleiche Wandstärke und Abkühlgeschwindigkeit zu erreichen, kann in Bereichen starken Aufblasens mehr Material vorgelegt werden. Eine weitgehend rotationssymmetrische Form ist notwendig, um ausreichende Festigkeiten gegen Überdruck zu bekommen. Die Festigkeit wird durch biaxiales Verstrecken gefördert. Durch das Verstrecken sind Makromoleküle bevorzugt in Belastungsrichtung, also parallel zur Oberfläche, orientiert. Die Permeation von Gasen und Flüssigkeiten wird erschwert, da die Makromoleküle vor allem senkrecht zur Permeationsrichtung liegen. Dadurch können die gleichen Durchlässigkeitseigenschaften gegenüber Gasen mit weniger Material erreicht werden. Außerdem steigt auch die physikalische Stabilität.

2.3.1.2 Streckblasen

Das Verfahren, das sich für eine massenhafte Fertigung von Kunststoffflaschen durchgesetzt hat, ist das zweistufige Streckblasen [13, 47, 73, 72, 15, 16, 45, 147]. Es ist eine Weiterentwicklung des Extrusions-Streck-Blasverfahrens [129]. Beim Streckblasen werden durch Spritzgießen hergestellte, an nur einer Seite offene Vorformlinge, so genannte Preforms, durch einen Stempel längs verstreckt. Beim Längsverstrecken werden die Vorformlinge durch Aufblasen in Umfangsrichtung verstreckt. PET schmilzt bei 270 °C. Zwischen 170–180 °C ist die Kristallinisierungsgeschwindigkeit am größten. Durch schnelles Abkühlen auf 95 °C nach dem Konditionieren und Vorblasen entstehen nicht weiter wachsende Kristallkeime und Mikrokristallite, die einen Durchmesser kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes haben. Dadurch bleibt die Durchsichtigkeit der Flasche erhalten [36]. Eine andere Möglichkeit der Prozessführung ist das einstufige Streckblasen (Spritzstreckblasen). Hier werden der Vorformling und die Flasche in einem einzigen Prozess gefertigt. Der Vorteil des Einstufen-Prozesses ist, dass die im Vorformling enthaltene thermische Energie beim Blasen der Flaschen ausgenutzt werden kann. So wird der Gesamtenergiebedarf zum Herstellen der Flaschen verringert [138, 13].

Der Streckblasprozess auf einer Streckblasmaschine lässt sich in drei Teilprozesse untergliedern. Im ersten Prozessschritt werden die im Vorfeld gelagerten Vorformlinge durch kurzweilige IR-Strahlung aufgeheizt. Dabei wird zur Einstellung der Materialverteilung der Flasche ein axiales Temperaturprofil aufgebracht. Im folgenden Prozessschritt durchläuft der Vorformling die Ausgleichszone. Hier findet eine Temperaturhomogenisierung statt. Ein Verwischen des aufgetragenen axialen Temperaturprofils muss jedoch vermieden werden. Im dritten Schritt wird der Vorformling bei Temperaturen von 90-120 °C zur Flasche geblasen. In diesem Prozessschritt wird der Vorformling zunächst mit der kurvengesteuerten Reckstange angereckt. Zeitlich verzögert wird dann die Flasche mit dem Vorblasdruck (12-25 bar) beaufschlagt und abschließend mit dem Fertigblasdruck von 40 bar auskonturiert und in der mit Wasser gekühlten Form abgekühlt. Nach der Druckentlastung in der Flasche entriegelt und öffnet die Form und die Flasche kann entnommen und dem Transportsystem zugeführt werden. Bild 2.3.2 zeigt beispielhaft die schematische Darstellung des gesamten Streckblasprozesses [72].

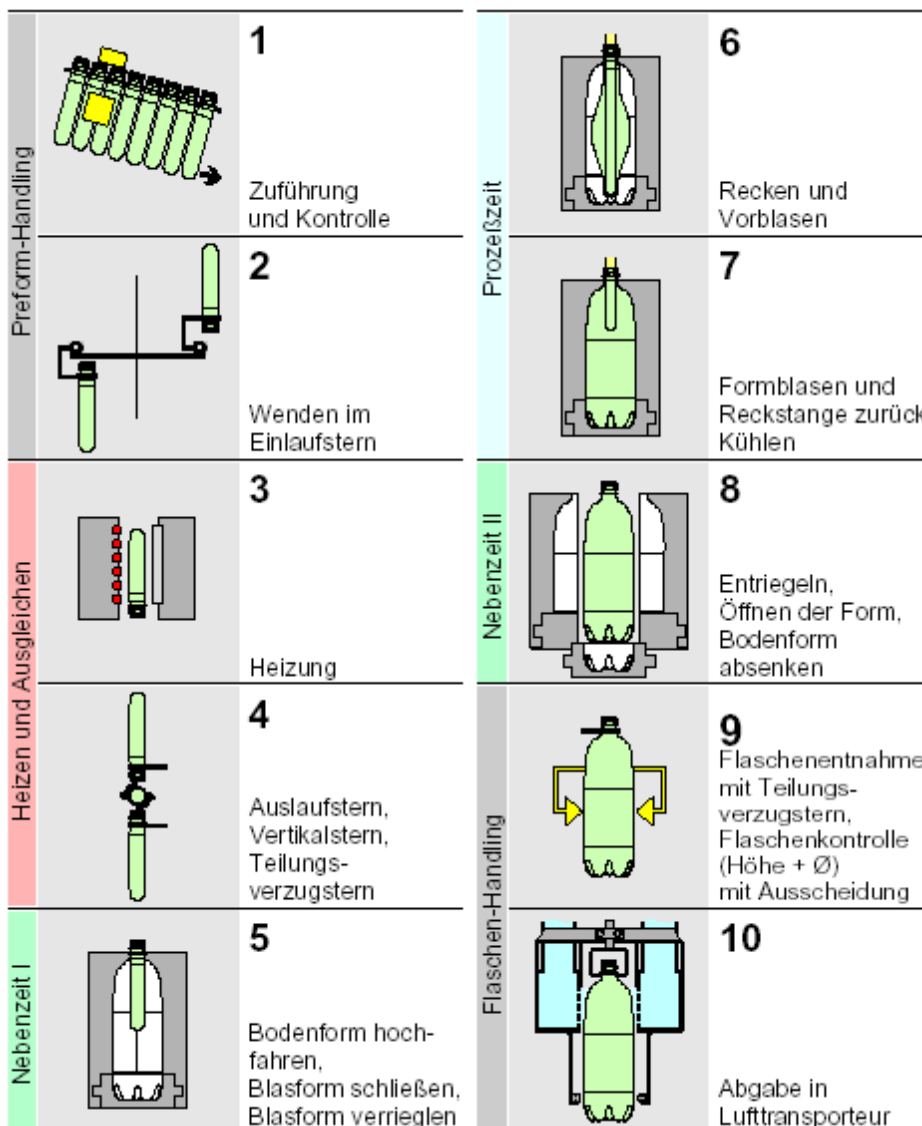


Bild 2.3.2. Schematische Darstellung des gesamten Streckblasprozesses [72]

2.3.1.3 Möglichkeiten zum Verbessern der Flascheneigenschaften

Die Eigenschaften von Festkörpern aus Polymeren werden wesentlich durch eine Orientierung der Makromoleküle beeinflusst. Durch Schaffen von Orientierungen im Material wird versucht, die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen zu verbessern [5].

Eine Möglichkeit die Schrumpfeigenschaften von Kunststoffflaschen beim Heißabfüllen zu reduzieren, ist die physikalisch thermische Behandlung. Bei dieser Methode werden die Flaschen länger im Blaswerkzeug belassen, so dass die Spannungen teilweise abgebaut werden. Dadurch können Heißabfülltemperaturen bis zu 85 °C erreicht werden [103, 45].

Andere durchgeführte Maßnahmen zum Verbessern der Flascheneigenschaften sind zum einen die thermische Relaxierung des orientierten Gefüges (Tempern oder Spannungsfrei-glühen) und zum anderen die so genannte Thermofixierung. Es gibt verschiedene Verfahren der Thermofixierung. Ein Verfahren ist ein spannungsfreies Blasen der Flaschen. Dies geschieht durch Regeln der Streckgeschwindigkeit und der Thermoprofilierung. Andere Verfahren sind die thermische Kristallisierung bei Temperaturen zwischen 140-180 °C, und die Relaxierung bei erhöhter Blasformtemperatur (90-100 °C) [2, 129]. Eine Kombination der Verfahren ist möglich. Beispielhaft ist ein solcher kombinierter Prozess im Anschluss dargestellt. Bild 2.3.3 zeigt schematisch den von Krupp Corpoplast entwickelten Mono Therm Prozess [46, 47]. Grundlage des Verfahrens ist eine präzise Regelung der Verfahrensschritte von der Preformtemperierung über die biaxiale Ausformung bis zur Temperierung der ausgeformten Flasche in der Blasform. Durch eine definierte Heißhaltezeit nach dem Streckblasen in der Blasform und anschließendem gezielten Kühlen, können Kristallinitätsgrade κ zwischen 30 und 40 % erreicht und bestehende Spannungen im Material abgebaut werden. Das wird unter anderem dadurch erreicht, dass die Flasche während der Heißhaltezeit unter Innendruck gegen die beheizte Blasform gedrückt wird.

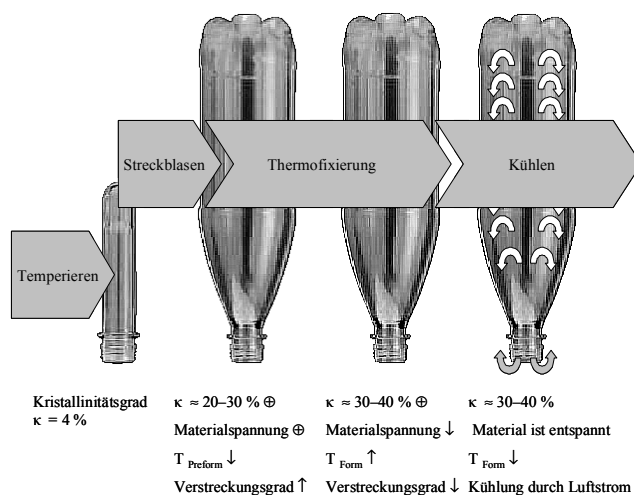


Bild 2.3.3. Schematische Darstellung des Mono Therm Prozesses [46]

Eine Nebenreaktion beim Verarbeiten von PET bewirkt das Entstehen von Acetaldehyd (AA). Die Entstehungsreaktion ist temperaturabhängig. Je länger die Verweilzeit bei höheren Temperaturen ist, desto mehr AA wird gebildet. AA ist ein Aromabestandteil von z. B. Zitrusfrüchten. In Apfelsinen sind Konzentrationen von einigen tausend ppm zu finden. AA ist also eine geschmacksaktive Substanz, die die sensorische Qualität von beispielsweise

Mineralwasser nachteilig beeinflussen kann. Beim Herstellen von PET kann AA in einer Größenordnung von einigen ppm entstehen. Die Menge des AA kann durch eine optimierte Prozessführung (kurze Verweilzeiten bei hohen Temperaturen) reduziert werden oder aber durch den Einsatz so genannter AA-Blocker als Zusatzstoffe zum PET [143]. Eine weitere Möglichkeit den AA-Gehalt zu reduzieren wird in Kapitel 2.3.2.1 besprochen.

2.3.2 Herstellen von Flaschen aus mehreren Materialien

Um eine Verbesserung der Barriereigenschaften von Kunststoffflaschen zu erreichen, werden Flaschen aus mehreren verschiedenen Materialien hergestellt [13, 132, 31, 40, 61, 106]. Dazu stehen verschiedene Verfahren zur Auswahl. In den nachfolgenden Kapiteln werden einige dieser verschiedenen Verfahren dargestellt.

2.3.2.1 Flaschen aus Copolymeren und Blends

Eine Möglichkeit die Barriereigenschaften von PET zu verbessern ist der Einbau von Isophthalsäure (Cyklohexandimethanol) in die Molekülkette. Es entsteht ein so genanntes Copolymer, welches eine andere räumliche Struktur aufweist als reines PET. Bild 2.3.4 zeigt die Struktur eines solchen Copolymeres. Als Copolymeren werden diejenigen Stoffe bezeichnet, die durch gemeinsame Polymerisation verschiedenartiger Monomere hergestellt werden [129].

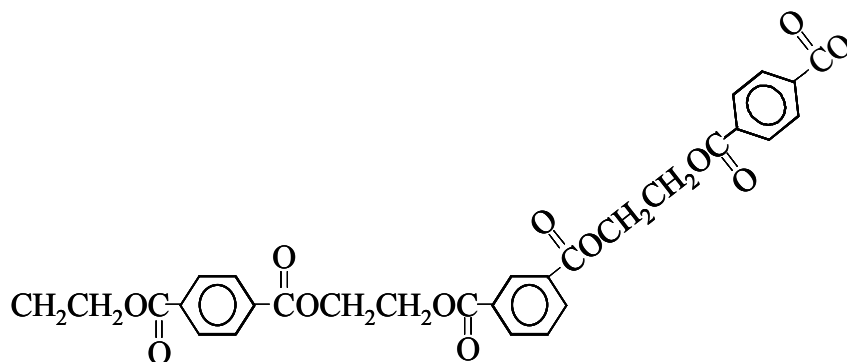


Bild 2.3.4. Strukturformel des PET/Isophthalsäure-Copolymeres [143]

Durch diese veränderte Struktur ist es für die Moleküle schwerer, die Lage zu erreichen, in der sie Kristallisieren können. Dadurch wird die Kristallisationsgeschwindigkeit des Moleküls wesentlich verlangsamt. Für die Praxis bedeutet das, dass abkühlendes Material länger auf einer hohen kristallisationsfähigen Temperatur verbleiben kann, bevor die Kristallisation beginnt. Ein weiterer Effekt ist, dass der Schmelzpunkt des Copolymeres niedriger ist als der des reinen PET und so die Verarbeitungstemperatur erniedrigt werden kann. Die niedrigere Verarbeitungstemperatur bewirkt wiederum ein Verringern der Acetaldehyd-Bildung, was speziell für das Herstellen von Mineralwasserflaschen wichtig ist [143].

Copolymeren aus PET und PEN haben verglichen mit reinem PET wesentlich verbesserte Barriereigenschaften und weisen auch verbesserte physikalische Eigenschaften auf [49, 143]. Copolymeren aus diesen beiden Materialien können aber nur mit einem PEN-Anteil von 0-15 % und von 85-100 % hergestellt werden. Liegen PEN-Anteile zwischen 15-85 % vor, entstehen keine Copolymeren sondern Mischungen der beiden Materialien. Mischungen von

verschiedenen Kunststoffen, die nicht durch gemeinsames Polymerisieren entstehen, werden Blends genannt [129]. Aber auch die Blends weisen verbesserte Gasbarriereigenschaften auf [148].

Neuere Entwicklungen gehen dahin, PET mit Barrierekunststoffen zu mischen und so gasdichtere Blends zu erhalten [80]. Es werden Mischungen aus PET und so genannten Liquid Crystal Polymers (LCPs) sowie Mischungen aus PET und PA verwendet. Hierbei müssen aber höhere Gesamtgehalte an Barrierekunststoffen als bei der Multilayer-Technologie eingesetzt werden, um gleich gute Barriereigenschaften zu erreichen. Ein Problem beim Verarbeiten solcher Blends ist die Transparenz der erhaltenen Kunststoffflaschen. Flaschen aus Blends sind abhängig vom Barrierekunststoffgehalt opak. Dadurch ist eine Anwendung nur eingeschränkt möglich.

2.3.2.2 Multilayer-Flaschen

Verbesserte Barriereigenschaften gegenüber Gasen weisen Flaschen auf, die aus mehreren Schichten bestehen und denen als Zwischenschichten Barrierekunststoffe eingebaut sind. Diese Flaschen werden Multilayer-Flaschen genannt. Durch Coinjektionsverfahren werden dünne Schichten von Barrierekunststoffen in PET-Preforms eingebracht, durch die beim Streckblasen dann wiederum dünne Schichten dieser Barrierekunststoffe von der Mündung abwärts in der Flaschenwand entstehen. Coinjektionsverfahren sind verfahrenstechnisch auf Grund der verschiedenen Materialeigenschaften der verwendeten Kunststoffe sehr anspruchsvoll, aber durchaus prozessstabil herstellbar [16, 15]. Als Barrierekunststoffe kommen PA und EVOH zum Einsatz. Bisher sind solche Multilayer-Flaschen nur als Einwegflaschen einsetzbar, da die Schichten durch mechanische Einflüsse delaminieren können [75, 123]. Modifiziertes EVOH zeigt verglichen mit PA MXD₆ und EVOH verbesserte Delaminierungseigenschaften [75]. Multilayer-Flaschen mit PA oder EVOH als Barrierematerial weisen eine um den Faktor 4-7 bessere Barriere gegenüber O₂ auf als Flaschen aus reinem PET [29]. An anderer Stelle im Schrifttum wird sogar von einer O₂-Barriereverbesserung um den Faktor 10 berichtet [22]. Da die Barriereigenschaften dieser Barrierekunststoffe von der relativen Feuchte abhängig ist, sollte beim Schichtaufbau darauf geachtet werden, dass die Barrierschicht möglichst weit von der Produktseite entfernt ist und so eine niedrige relative Feuchte des Materials erhalten bleibt [123].

Bei den oben beschriebenen Barrierschichten handelt es sich um passive Schichten. Es kommen aber auch „aktive Barrierematerialien“ zum Einsatz [107]. Dabei besteht eine Barrierschicht der Flaschen aus Materialien, denen so genannte O₂-Scavenger (scavenger = Straßenkehrer [70]) beigefügt sind. Erstmals in den 70er Jahren wurde ein kommerzielles Produkt auf der Basis von reduzierendem Eisen eingeführt. Weitere Absorber, wie zum Beispiel modifiziertes Nylon, wurden untersucht, die größte Bedeutung haben aber Produkte auf der Basis von reduzierendem Eisen. Damit ist es möglich, in Verpackungen den O₂-Gehalt innerhalb eines Tages von 21 % auf 0,01 % zu senken. Die Reaktion ist temperatur- und feuchteabhängig [22]. Bei Kunststoffflaschen wird als Scavenger amorphes PA als oxidierbare Substanz dem PET beigemischt. Die Reaktion muss durch einen Katalysator (Kobalt-Salz 50-200 ppm) unterstützt werden [22]. Die neueste Technologie benutzt als Absorber-Materialien Ascorbinsäure. Es können aber auch Alkali-Metall-Ascorbate, Alkali-

Metall-Erythorbate und Erythorbinsäure verwendet werden. Durch Zugabe von sehr kleinen Mengen von Metall-Katalysatoren (Eisen- oder Kupfersalze) kann dabei die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem O_2 stark erhöht werden. Die Kapazität der O_2 -Reduktion wird dabei durch die Menge des Reduktionsmittels festgelegt [121]. Diese Technologie wird immer häufiger auch bei Kunststoffflaschen, aber in der Hauptsache bei Verschlüssen angewandt.

2.3.2.3 Beschichten von Kunststoffflaschen

Das Verfahren der Plasmabeschichtung ist schon seit geraumer Zeit auch für den Einsatz bei Packstoffen bekannt. Das Prinzip des Verfahrens ist in Bild 2.3.5 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird Gas (Monomer) durch Energieeintrag im Plasmareaktionsraum (z. B. durch Mikrowellen) in den Plasmazustand überführt.

Durch den Aufprall des Plasmas auf den Kunststoff entstehen dreidimensional hochvernetzte Polymerschichten, die eine hohe mechanische Stabilität und sehr gute Barriereigenschaften gegenüber Gasen aufweisen [77, 37]. In der Getränkeindustrie haben sich solche Plasmabeschichtungsverfahren aber erst in den letzten Jahren begonnen durchzusetzen. Anwendung finden Plasmaverfahren, bei welchen entweder eine SiO_x -Schicht oder aber eine Schicht aus amorphem Kohlenstoff auf die Kunststoffflaschen aufgebracht wird [96, 114]. Bei den Plasmabeschichtungsverfahren handelt es sich um so genannte Plasma-Chemical-Vapor-Deposition-Verfahren (PCVD) die im Vakuum (1-10 Pa) durchgeführt werden. Beispiele

solcher Verfahren sind das DLC-Verfahren (Diamond Like Coating) der Firma Kirin [128], bei dem eine Schicht aus amorphem Kohlenstoff auf die Flascheninnenwand aufgebracht wird, und das ACTIS-Verfahren (Amorphous Carbon Treatment on Internal Surface) der Firma Sidel [111, 55, 20], bei welchem ebenfalls eine Schicht aus amorphem Kohlenstoff auf die Flascheninnenwand aufgebracht wird. Ein Beispiel für das Beschichten mit Silizium ist das Glaskin-Verfahren der Firma Tetra Pak [124]. Bei diesem Verfahren wird eine amorphe Silikatschicht auf die Flascheninnenwand aufgebracht.

Außer den genannten Verfahren bestehen noch Weitere. Beispielsweise wird durch PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) eine Barrierschicht im Hochvakuum (0,01 Pa) auf den Kunststoff aufgebracht. Das BESTPET-Verfahren der Firma Krones [71] bedient sich dieses Prinzips. Die Reaktion wird hierbei nicht durch das Zünden eines Plasmas gestartet, sondern durch das Verdampfen von Siliziumatomen, die sich dann auf der Außenseite der Kunststoffflaschen niederschlagen. Das Verfahren ist in Bild 2.3.6 schematisch dargestellt.

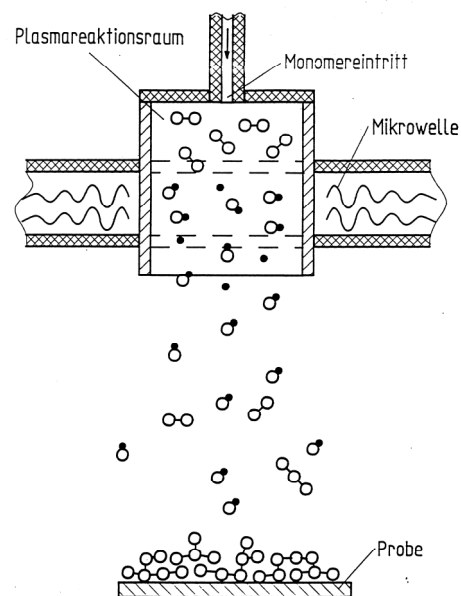


Bild 2.3.5. Schematische Darstellung der Plasmabeschichtung von Kunststoffen [77]

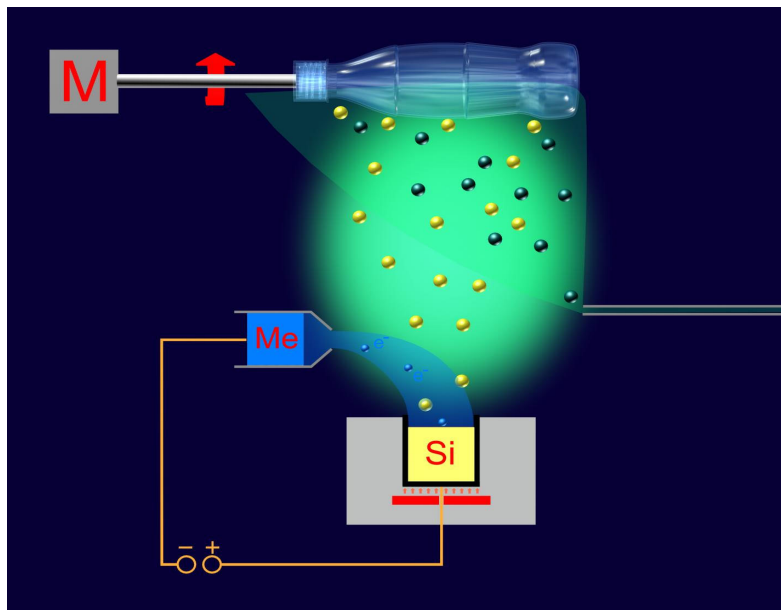


Bild 2.3.6. Schematische Darstellung des BESTPET-Verfahrens zum Beschichten von Kunststoffflaschen (Physical Vapour Deposition) [71]

Durch alle beschriebenen Verfahren werden dünne Schichten im Bereich von 10-100 nm auf das Material aufgebracht. Durch diese dünnen Schichten können Barriereverbesserungen gegenüber O_2 um den Faktor 3-30 erreicht werden und Verbesserungen der CO_2 -Barriere um den Faktor 7 gegenüber der unbeschichteten PET-Flasche [96].

Der Vorgang der Gasdurchlässigkeit wird bei solchen Beschichtungen anders als bei Kunststoffen als Durchgang durch Poren beschrieben. Die aufgedampften Schichten sind inhomogen. Permeation tritt hauptsächlich durch die Fehlstellen auf [76]. Dadurch können schon kleinste Schäden in der Beschichtung die Durchlässigkeitseigenschaften negativ beeinflussen [96].

Ein drittes gängiges Verfahren der Beschichtung von Kunststoffflaschen ist das Aufbringen einer Epoxyamid-Schicht auf die fertige Flasche oder aber schon auf die Preform [86, 124]. Dieses Verfahren hat gegenüber den Vorgenannten den Vorteil, dass die Beschichtung durch eine normale Laugereinigung wieder zu entfernen ist. Dadurch entstehen Vorteile beim Recycling der so beschichteten PET-Flaschen [127].

2.4 Verschlüsse für Kunststoffflaschen

Mit ständig besser werdenden Gasbarriereigenschaften der Kunststoffflaschen kommt der Gasdurchlässigkeit der Verschlüsse eine immer größere Bedeutung zu [95, 28]. Deshalb soll hier kurz auf das Thema Verschlüsse für Kunststoffflaschen eingegangen werden.

Grundsätzlich sind alle gängigen Verschlussarten auch auf Kunststoffflaschen aufbringbar [117]. Der entscheidende Faktor für den Einsatz auf der Kunststoffflasche für Bier sind die Gasdurchlässigkeitseigenschaften.

Bei Kronenkorken können geschäumte Standard-PVC-haltige Dichtungsmassen wie auch Standard-PVC-freie Dichtungseinlagen zum Einsatz kommen. Diese haben eine vergleichsweise hohe Sauerstoffdurchlässigkeit. Eine Verbesserung stellen modifizierte PVC-freie

Dichtungseinlagen, sogenannte Barrierliner, dar. Hier ist die Sauerstoffdurchlässigkeit wesentlich kleiner als bei den Standard-Dichtungsmassen und den Standard-Dichtungseinlagen. Bei Kunststoffschraubverschlüssen unterscheidet man zwischen einteiligen und zweiteiligen Verschlüssen. Einteilige Verschlüsse werden aus nur einem Material (beispielsweise HDPE) in einem Spritzgießverfahren hergestellt. Zweiteilige Kunststoffschraubverschlüsse besitzen zusätzlich eine Dichtungseinlage (Bild 2.3.7). Die Dichtungseinlagen können aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Um die Sauerstoffdurchlässigkeit zu verringern, werden auch hier Barrierliner eingesetzt. Als Barrierematerial wird in den meisten Fällen EVA verwendet. Sowohl bei Kronenkorken als auch bei Kunststoffschraubverschlüssen werden immer mehr Scavenger-Materialien in den Dichtungseinlagen eingesetzt [117, 28, 95]. Diese Materialien funktionieren meist auf der Basis von Sulfidverbindungen und benötigen – ebenso wie Scavenger bei Kunststoffflaschen – Feuchtigkeit für das Aktivieren der O_2 -Absorptionsreaktion [28]. Beim Verwenden von Kunststoffschraubverschlüssen wird im Vergleich zu Kronenkorken durch das Eigenvolumen der Verschlüsse viel Luft und somit viel Sauerstoff in den Flaschenhals eingebracht. Neuere Entwicklungen gehen hier zum Einsatz von zweiteiligen Verschlüssen, die aus einem Vorverschluss und einem Hauptverschluss aufgebaut sind [69, 4]. Der Vorverschluss wird auf den Flaschenhals aufgebracht und verschließt die Flasche dicht, so dass im zweiten Verfahrensschritt eine Mündungsspülung vorgenommen werden kann, um der Bildung von Schimmel vorzubeugen. Schimmelbildung kann im Mündungsbereich von Kunststoffflaschen mit Schraubverschlussmündung zum Problem werden [149].

Beim Einsatz von Kronenkorken wird beim Verschließen nicht nur weniger O_2 in den Flaschenhals eingebracht, es permeiert auch wenig O_2 über den Verschluss in die Flasche. Beim Kronenkorken kann der O_2 nur über Dichtung in die Flasche permeieren. Beim Kunststoffschraubverschluss kann O_2 zusätzlich auch durch das Verschlussmaterial permeieren [117].

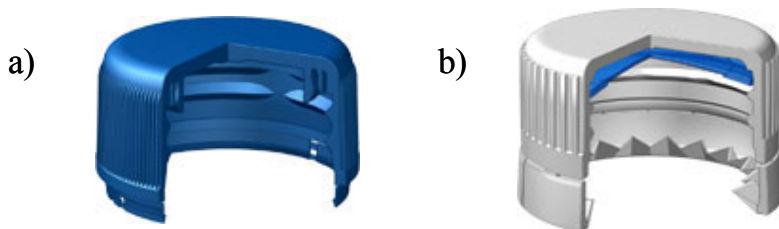


Bild 2.3.7. Aufschnittansicht einteiliger Kunststoffschraubverschluss (a) und zweiteiliger Kunststoffschraubverschluss (b) [14]

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchungen von Flaschen und Verschlüssen

Um einen möglichst vollständigen Überblick über die Eigenschaften von Kunststoffflaschen und Verschlüssen geben zu können, wurden in dieser Arbeit Untersuchungen an verschiedenen Flaschen- und Verschlussmaterialien vorgenommen. Wichtige Kriterien bei diesen Untersuchungen waren zum einen der Gasdurchgang durch Flaschen und Verschlüsse und zum anderen die Stabilität gegen äußere Einflüsse, wie zum Beispiel Kettengleitmittel und Reinigungslaugen.

3.1.1 Verwendete Flaschen

Tabelle 3.1.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Flaschenarten und ihre Eigenschaften. Die verschiedenen Flaschenarten wurden untersucht, um unterschiedliche technische Lösungen hinsichtlich ihrer Eignung für die Bierabfüllung beurteilen zu können.

Tabelle 3.1.1. Verwendete Flaschenarten

Bezeichnung	Material Farbe	Nennvolumen in ml	Masse in g	Mündung Weite in mm	Verwen- dungsart	Hersteller Firmenbezeichnung
PET	PET braun	500	45	SV 28	MW	Krupp Corpoplast
PET _{PLM}	PET klar	1000	60	SV 28	MW	PLM
PEN	PEN braun	500	45	SV 28	MW	Krupp Corpoplast
PEN _{EW}	PEN braun	500	36	SV 28	EW	Krupp Corpoplast
PEN _G	PEN klar	500	46	SV 28	MW	Greiner & Söhne GmbH
PEN _{PLM}	PEN klar	1000	50	SV 28	MW	PLM
ML	PET/PA/PET grün	330	30	KK 26	EW	Schmalbach Lubeca
SCA	PET/PA_O ₂ - Scavenger/PET grün	330	30	KK 26	EW	Schmalbach Lubeca BindOx
Blend	PA/PET-Blend braun	500	42	SV 28	EW	Krupp Corpoplast
SiO _x	SiO _x - beschichtetes PET braun	500	--	SV 28	EW	Tetra Pak Glasskin
CO _x	Kohlenstoff- beschichtetes PET braun	500	--	SV 28	EW	Sidel ACTIS
ML _{EVOH}	PET/EVOH/PET braun	500	--	SV 28	EW	--
ML _{PA5}	PET/PA/PET/PA/ PET grün	500	--	SV 28	EW	Hürlimann



Bild 3.1.1. Flaschenart PEN

Bild 3.1.1 zeigt die Flaschenart PEN, die für verschiedene Untersuchungen verwendet wurde. Bild 3.1.2 zeigt die Flaschenart PEN_G, die sich durch ihre vieleckige Form auszeichnet. Der Flaschenkörper zwischen den Anlaufingen hatte einen 16eckigen Querschnitt. Diese Struktur erhöhte die Grifffestigkeit und gab der Flasche ein charakteristisches Aussehen. Die Flaschenart ML zeigt Bild 3.1.3. Äußerlich gibt es keine Unterscheidungsmöglichkeit zur Flaschenart SCA. Diese beiden Flaschenarten wurden für die technischen Abfüllversuche verwendet. Das Bild zeigt die Messpunkte zum Vermessen der Wandstärken dieser beiden Flaschentypen. Eine Besonderheit bei diesen Flaschenarten ist die Kronenkorkenmündung. Alle anderen Flaschenarten, die verwendet wurden, hatten Schraubverschlussmündungen.

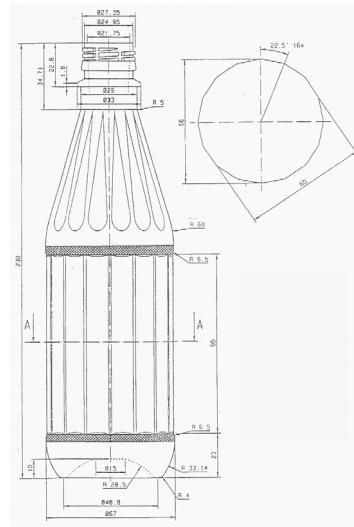


Bild 3.1.2. Flaschenart PEN_G [41]

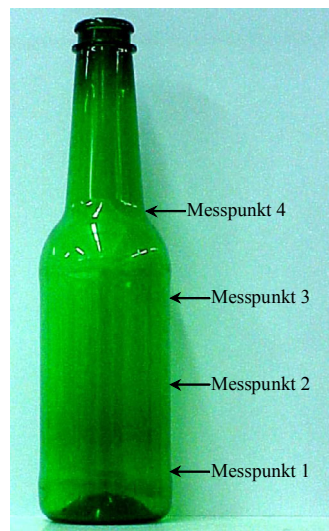


Bild 3.1.3. Flaschenart ML, Messpunkte Wandstärkenbestimmung

3.1.2 Verwendete Verschlussarten

Für verschiedene Untersuchungen wurden unterschiedliche Verschlüsse eingesetzt. So kamen beispielsweise im technischen Abfüllversuch Kronenkorken mit verschiedenen Sauerstoffdurchlässigkeiten zum Einsatz, um den Einfluss der O₂-Durchlässigkeit des Verschlusses auf die Haltbarkeit des Bieres zu untersuchen. In Tabelle 3.1.2 sind die unterschiedlichen Verschlussarten beschrieben.

Tabelle 3.1.2. Verwendete Verschlussarten

Bezeichnung	Verschlussart Weite in mm	Dichtungs-/ Verschlussmaterial Dichtungseinlage	Hersteller- bezeichnung	Hersteller
KK	Kronenkorken 26	Standard PVC-frei	Daraform 6420	Pelliconi
KK-BL	Kronenkorken 26	PVC-frei mit Sauer- stoffsperre	Daraform 6492	Pelliconi
KK-SCA	Kronenkorken 26	PVC-frei mit Sauer- stoffabsorber	Daraform 6475 P	Pelliconi
SV	Einteiliger Kunststoff- schraubverschluss 28	HDPE	Safe Cap 501	Pelliconi
SV-BL	Kunststoffschraubverschluss mit Dichtungseinlage 28	PVC-frei mit Sauer- stoffsperre*	Stretch Lok	Pelliconi
SV-SCA	Kunststoffschraubverschluss mit Dichtungseinlage 28	PVC-frei mit Sauer- stoffabsorber	DAPsorb SL-S	Pelliconi

* siehe Kapitel 2.4

3.1.3 Permeationsuntersuchungen

Es wurden verschiedene Verfahren zum Bestimmen der O₂-Durchlässigkeit eingesetzt. Zum Bestimmen des CO₂-Verlustes wurde nur eine Methode verwendet.

3.1.3.1 O₂-Messungen mittels Clark-Elektrode, Fabrikat Orbisphere

Zum Messen des Sauerstoffeintritts wurden verschiedene Flaschen mit thermisch entgastem Wasser befüllt. Der Sauerstoffgehalt im Wasser wurde nach verschiedenen langen Lagerzeiten wiederholt gemessen, und so die Permeationswerte ermittelt.

3.1.3.2 O₂-Messungen mit Mocon

Die Bedingungen dieses Messverfahrens sind in der DIN 53 380 Teil 3 [26] beschrieben. Bild 3.1.4 zeigt eine Halterung für die Flaschen, mittels welcher die zu prüfenden Flaschen an das Messgerät (OX-TRAN Twin, Oxygen Permeability Tester, MOCON® [93]) angeschlossen werden können. Die Bilder 3.1.5 und 3.1.6 zeigen zum einen das Messgerät und zum anderen das Fließschema im Messgerät. Dazu werden die Flaschen in der Halterung mit einer Wachsmischung aus 80 % Parafin und 20 % Polyisobutylen eingegossen. Die Wachsmischung ist gasdicht. Nach dem Anschließen an das Messgerät werden die Flaschen mit Trägergas (98 % N₂, 2 % H₂) gespült.

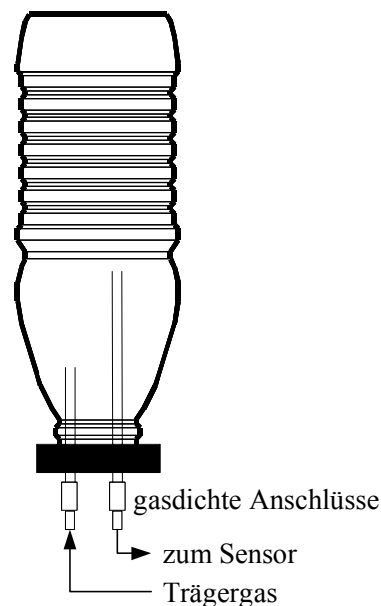


Bild 3.1.4. Schematischer Aufbau zum gasdichten Anschluss der Probeflaschen

Nach verschiedenen langen Spülzeiten (abhängig vom Flaschentyp) erfolgt die Messung des eintretenden Sauerstoffes. Innenbeschichtete Flaschen bedürfen einer nur kurzen Spülzeit, außen beschichtete Flaschen hingegen müssen länger gespült werden, damit nur der permeierende O_2 gemessen wird, nicht der im Material gelöste O_2 .



Bild 3.1.5. Mocon-Messgerät

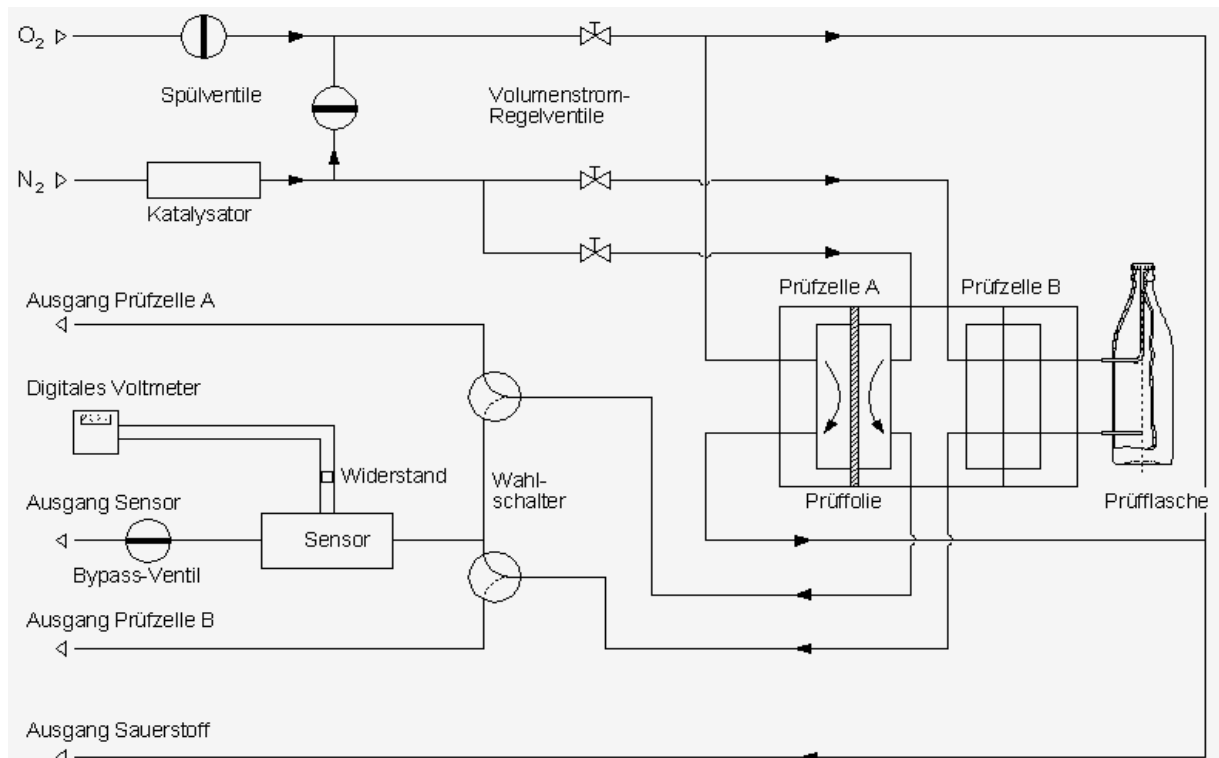


Bild 3.1.6. Fließschema des Mocon-Messgerätes

Die Messung der O₂-Permeation der Flaschen erfolgt bei atmosphärischen Bedingungen. Die Partialdruckdifferenz von O₂ beträgt also 210 hPa. Für die Messung von Verschlüssen wurden speziell aus Messing gefertigte Flaschenmündungen zum Anschluss an das Messgerät verwendet. Diese Apparaturen wurden für die Messung mit technischem O₂ gespült. Das heißt, dass die O₂-Partialdruckdifferenz bei der Messung etwa 1000 hPa betrug.

Abweichend von den in der Norm genannten Prüfbedingungen musste sowohl beim Messen von Scavenger-Verschlüssen als auch beim Messen von Flaschen, welche ebenfalls mit einem O₂-Scavenger ausgestattet waren, mit einer erhöhten Feuchte von >95 % r. F. gemessen werden, da die O₂-Absorber in einer Matrix eingebunden sind, welche ein Reagieren mit O₂ nur bei großer Feuchte möglich machen.

3.1.3.3 O₂-Messung mittels SO₂-Bestimmung

Bier reagiert mit Sauerstoff. In die Verpackung eintretender Sauerstoff reagiert also mit dem Bier und ist deshalb nicht direkt nachweisbar. Ein Versuch, dieser Tatsache Rechnung zu tragen und den tatsächlichen O₂-Eintrag in die befüllte Flasche zu ermitteln war, die Flaschen mit einer SO₂-Lösung zu befüllen und die Mengen des während des Lagerns gebundenen O₂ durch ein Titrationsverfahren zu ermitteln. Es wurden Mehrfachbestimmungen während eines längeren Lagerungszeitraumes durchgeführt.

Geräte und Hilfsmittel

Zum Durchführen des Versuchs wurden ein 50-ml-Titrierapparat mit der Empfindlichkeit 0,1 ml, ein Magnetrührer mit Rührfisch, zwei 100-ml-Erlenmeyerkolben sowie 20 ml-, 5 ml-, 3 ml- und Pasteurpipetten benutzt. Neben diesen Geräten wurden als Chemikalien 0,05molare Jodlösung, 2molare Schwefelsäure, Stärkelösung mit einer Konzentration von 10 g/l und 0,01molare Natriumthiosulfatlösung eingesetzt.

Durchführung

Das Prinzip des Versuches beruht auf folgender Reaktion (Gleichung 3.1.1) [94]:



Ein Mol O₂ und ein Mol Schwefeldioxid reagieren zu einem Mol schwefliger Säure. Durch die Kenntnis dieses Chemismus ist es möglich, die Menge des während des Lagerns gebundenen O₂ zu berechnen.

Zunächst muss die SO₂-Stammlösung hergestellt werden. Ihre Konzentration soll 5000 mg/l betragen. 1000 ml der Lösung werden hergestellt aus:

- 9,3 g Kaliummetabisulfit K₂S₂O₅
- 7,9 g Natriumhydrogensulfit NaHSO₃
- destilliertem, entgastem Wasser

Die Vorgehensweise entspricht dem Herstellungsverfahren im Rahmen der DTNB-Methode zur Bestimmung von Gesamtschwefeldioxid nach WEDLICH und JOHNSON [144]. Zum Entgasen wurde das Wasser erhitzt.

Im Folgenden wird die Durchführung der SO₂-Bestimmung beschrieben:

- 5 ml SO₂-Stammlösung in 100-ml-Erlenmeyerkolben geben
- 20 ml Jodlösung hinzugeben
- 2–3 Tropfen Stärkelösung zufügen
- mit Natriumthiosulfatlösung titrieren, bis die Farbe von braun nach farblos umschlägt

Die Berechnung der Schwefeldioxidkonzentration c_{SO_2} der Lösung aus dem Natriumthiosulfatverbrauch erfolgt mit Hilfe folgender Formel (Gleichung 3.1.2):

$$c_{SO_2} = \frac{(20M1 - V \cdot M2 / 2) \cdot 64,06 \cdot 1000}{5} \quad (3.1.2)$$

mit

M1:	Molarität der Jodlösung in	mol/l
M2:	Molarität der Thiosulfatlösung	mol/l
V:	Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung	ml

Diese Messungen erbrachten keine verwertbaren Ergebnisse, weil die O₂-Aufnahme beim Abfüllen nicht bei jeder Flasche genau gleich war und so die gefundenen Werte nicht miteinander zu vergleichen waren.

3.1.3.4 Messungen des CO₂-Verlustes

Zum Bestimmen des CO₂-Verlustes im abgefüllten Bier wurde gemäß dem Verfahren zum Bestimmen von Kohlendioxid in Tank- und Flaschenbier nach BLOM UND LUND, der offiziellen EBC-Methode, vorgegangen [87]. Hierbei wird das CO₂ im Bier durch Natronlauge gebunden, in einer Apparatur durch Schwefelsäure wieder freigesetzt und in Bariumhydroxid überführt. Durch Rücktitration des unverbrauchten Bariumhydroxids kann der CO₂-Gehalt im Bier bestimmt werden. Manometrische Methoden, wie z. B. die Methode nach ZAHM UND NAGEL [87], wurden trotz der wesentlich einfacheren Durchführung nicht gewählt, da diese zum einen einen vergleichsweise großen Messfehler aufweisen und sich zum anderen Kunststoffflaschen nach dem Abfüllen durch den im Innenraum herrschenden Überdruck ausdehnen und dadurch ein systematischer Messfehler eingetragen würde.

Material

- 2 Kurzhalskolben mit Schliff, Inhalt 50 ml
- Schliffaufsatz mit Trichteraufsatz
- Schliffaufsatz zum Gaseinleiten
- Membranluftpumpe
- Eiswasserbad
- 2 Auslaufpipetten, 10 ml
- 1 Auslaufpipette, 25 ml
- 1 Auslaufpipette mit Skala, 5 ml, in 0,1 ml Stufen eingeteilt
- Titrierapparat für Bariumhydroxid-Lösung
- Natronlauge, etwa 12 normale Lösung
- Bariumhydroxid, 0,06 mol/l
- Schwefelsäure, etwa 1 mol/l

- Salzsäure, 0,1 normale Lösung
- Phenolphthalein, 0,1 % in Ethanol

Durchführung

Die zu untersuchende Probe wird auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden pro 100 ml Bier 2,0 ml 12 normale Natronlauge zupipettiert, die Flasche wieder verschlossen und mindestens zweimal umgeschüttelt. Nun werden 10 ml der so vorbereiteten Probe in einen mit Trichteraufsatz versehenen Kolben einpipettiert. In einen zweiten Kolben werden 25 ml 0,1 normale Bariumhydroxid-Lösung gefüllt und der Luftkreislauf der Apparatur geschlossen. Es werden 10 ml 1 molare Schwefelsäure durch den Trichteraufsatz zugegeben, und ein Schlauchstück zum Entweichen des Überdrucks kurz gelockert. Anschließend wird die Membranpumpe für 15 Minuten eingeschaltet. Nach Ablauf der Zeit wird das unverbrauchte Bariumhydroxid sofort mit 0,1 normaler Salzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein zurücktitriert. Zusätzlich wird der Verbrauch an 0,1 normaler Salzsäure für 25 ml Bariumhydroxid durch Titration unter Zusatz von Phenolphthalein bestimmt. Aus den erhaltenen Messwerten kann der CO₂-Gehalt der Probe berechnet werden:

$$CO_2[g/l] = \frac{(d - e) \cdot 44,01 \cdot 0,1}{2 \cdot c \cdot \frac{a}{a + b}} \quad (3.1.3)$$

mit:

a:	Gebindeinhalt in	ml
b:	Zusatz von 12 normaler Natronlauge in	ml
c:	Volumen der Probe in	ml
d:	Verbrauch an 0,1 normaler Salzsäure für 25 ml Bariumhydroxid in	ml
e:	Verbrauch an 0,1 normaler Salzsäure zur Rücktitration der unverbrauchten Bariumhydroxid-Lösung in	ml

Die Wiederholbarkeit r dieser Methode liegt bei 0,01, die Vergleichbarkeit R bei $0,08 \cdot m$, wobei m den Mittelwert der Ergebnisse darstellt. Die zulässige Abweichung beträgt 0,03 g/l.

Auf diese Weise wurde bei Bier, das in verschiedenen Kunststoffflaschen gelagert wurde, der CO₂-Verlust während des Lagerns bestimmt. Zum einen wurden Flaschen des Typs PEN verwendet und zum anderen wurde diese Methode zum Bestimmen des CO₂-Verlustes beim technischen Abfüllversuch angewendet (Kapitel 3.4.1).

3.1.3.5 Gaschromatographische Messung der O₂- und CO₂-Permeation durch Kunststofffolien

Mit der hier beschriebenen Messapparatur kann gleichzeitig der Gasdurchgang von mehreren Gasen durch Kunststofffolien bestimmt werden. Die Messung kann mit verschiedenen Gasgemischen als Prüfgas durchgeführt werden. So kann die O₂-Durchlässigkeit von Folien in Abhängigkeit vom vorliegenden CO₂-Partialdruck dargestellt werden und umgekehrt. Diese Art der Messung soll zeigen, wie durch das Vorliegen verschiedener Gasgemische die Permeation der Einzelgase durch die Folien beeinflusst wird.

Geräte und Materialien

Für die bei dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde das Prüfgerät LYSSY GPM 200 verwendet (Bild 3.1.7) [83]. Das Prüfgerät besteht aus dem Gasdurchlässigkeitsmessgerät, sowie einem Gaschromatographen und einem Integrator für die Berechnung des Messwertes. Das Gerät dient zur isobaren Messung von Gas- und Dampfdurchlässigkeit für Folien und Verpackungen, dabei können gleichzeitig verschiedene Durchgänge von Gasen und Dämpfen bestimmt werden. Bild 3.1.8 zeigt eine schematische Darstellung des Messgerätes.



Bild 3.1.7. Gasdurchlässigkeitsmessgerät LYSSY GPM 200

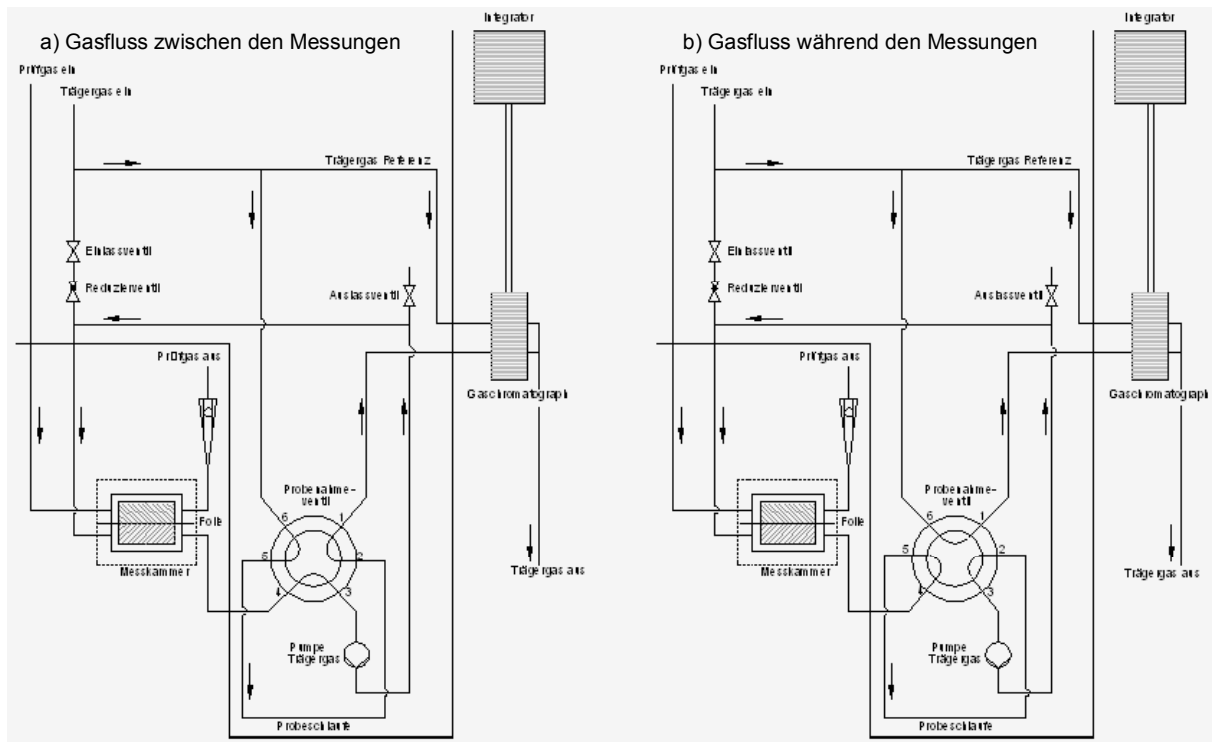


Bild 3.1.8. Fließschemata des GC nach Lyssy zur Gasdurchlässigkeitsbestimmung
a) zwischen den Messungen und b) während den Messungen

Die Prüffolie teilt die Messkammer in einen oberen und unteren Teil. Die Messkammer mit Prüffolie wird gasdicht verschlossen. Im unteren Teil der Messkammer zirkuliert das Trägergas (40 ml Helium 4.6), das Prüfgas durchströmt den oberen Teil der Messkammer. Es besteht die Möglichkeit, die Messkammer mit einem Thermostaten zu kühlen oder zu heizen. Der Gaschromatograph Gasukuru Kogyo GC3200 besteht aus einer speziellen Trennsäule (Firma Alltech Assoc. CTR I) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD). In der konzentrischen Säule werden die Gasgemische aufgetrennt. In der inneren, mit Porapak[®] gepackten Säule wird O₂ und N₂ von den Gasen CO, CO₂ und CH₄ getrennt. Die äußere Trennsäule teilt nun das Gemisch aus N₂ und O₂ durch aktivierte Molekularsiebe. Bild 3.1.9 zeigt das Schnittbild einer solchen Trennsäule.

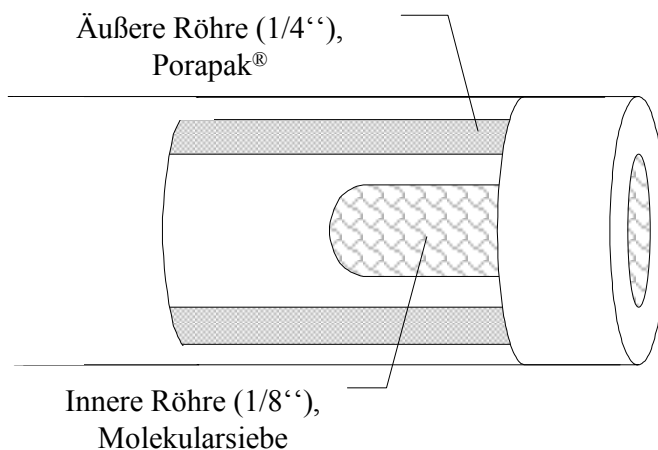


Bild 3.1.9. Schnittbild durch die Trennsäule

Die Auswertung der Gasanalyse erfolgt durch einen Integrator der Firma Hewlett-Packard HP 3396. Hierbei ist die Zunahme der Peakfläche als Funktion der Zeit ein Maß für Gasdurchlässigkeit der Kunststoffolie.

Für die Versuche wurde eine handelsübliche PET – Folie mit einer Dicke von 12 µm benutzt.

Durchführung

In den Versuchen wurden verschiedene Gasgemische verwendet, die sich aus Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff zusammensetzen. Die Messungen wurden bei 23 °C durchgeführt. Damit das System zu Beginn der Messung frei von Fremdgasen ist, wird es mit Trägergas gespült. Wird dann der obere Teil der Messzelle mit dem Prüfgas beaufschlagt, permeiert das Gasgemisch auf Grund des Partialdruckgefälles zwischen unterer und oberer Zelle in den unteren Teil der Messzelle. Aus dem Trägergaskreislauf werden nach den vorgegebenen Intervallen kleine Volumina des belasteten Trägergases entnommen und in den Gaschromatographen überführt. Es wurden Versuche mit verschiedenen langen Zeitintervallen zwischen den Entnahmen durchgeführt. Vor jeder Messung musste eine Kalibrierung des Systems erfolgen, bei der jeweils eine bekannte Prüfgasmenge (Partialdruck und Volumen) in den Trägergaskreislauf injiziert und analysiert wurde. Die so erhaltenen Peakflächen sind die Grundlage zur Berechnung des Gasdurchganges bei den durchgeführten Versuchen. Bild 3.1.10 zeigt ein Chromatogramm einer solchen Kalibrierungsmessung.

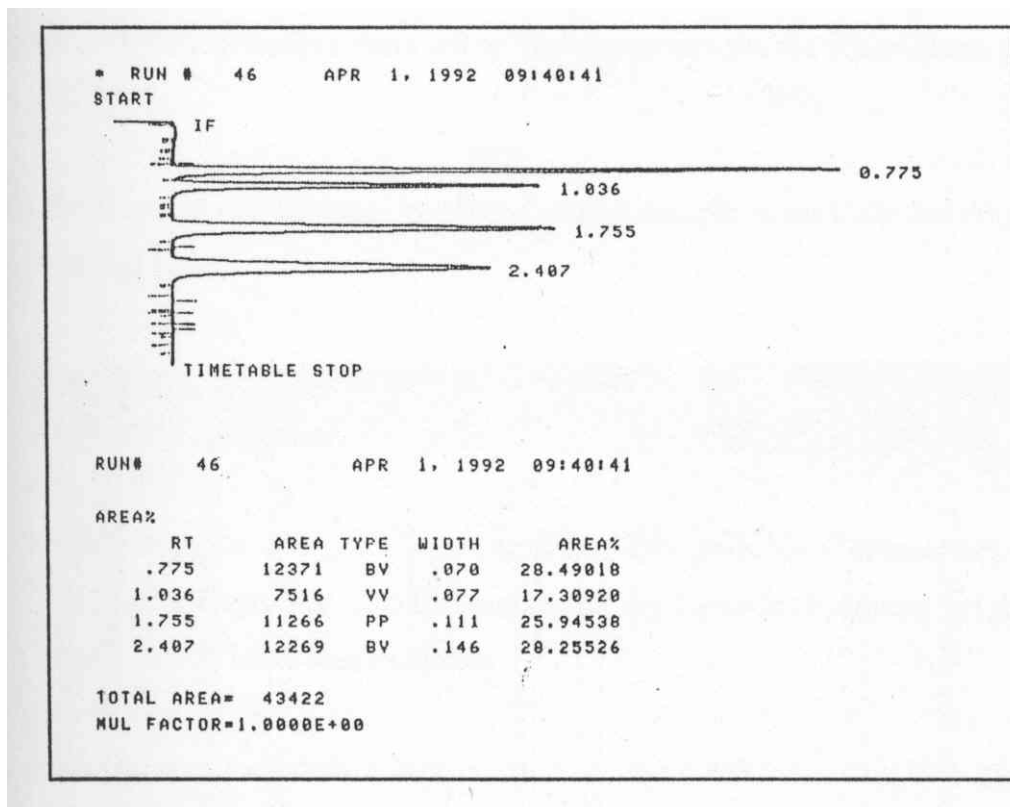


Bild 3.1.10. Chromatogramm einer Kalibrierung mit einem Gasgemisch aus N₂, O₂ und CO₂

Für die Messung wird die Durchflussmenge des Prüfgases auf 2 Normliter pro Stunde eingestellt.

Die Durchlässigkeit der Folie wird mit folgender Formel berechnet (Gleichung 3.1.4):

$$F = \frac{b_S \cdot f_L}{A_k \cdot A_p \cdot p_i} \quad (3.1.4)$$

mit:

F :	Durchlässigkeit in	ml/d
f_L :	Faktor zur Berücksichtigung des Luftdrucks	
b_S :	Geradensteigung	
A_k :	relative Peakfläche aus Kalibrierung	
A_p :	Probenfläche in	m ²
p_i :	Partialdruck des Gases auf der Folienoberseite in	bar

Zur Auswertung werden die Peakflächen als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Steigung der Geraden wird in Gleichung 3.1.4 eingesetzt und so die Gasdurchlässigkeit der Folien ermittelt. Vereinfachend für die Berechnung wird ein konstanter Partialdruck des Prüfgases während der gesamten Messung angenommen.

3.1.4 Migrationsuntersuchungen

Zum Durchführen der Versuche wurden die Flaschen des Typs PEN_G unterschiedlich oft gespült, um den Einfluss verschiedener Reinigungshäufigkeiten auf die Migrationseigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden verschiedene Flaschen keinmal, einmal und 15-mal gereinigt. Die gereinigten Flaschen wurden mit Bier der Sorte Pils der Weihenstephaner Staatsbrauerei gefüllt und lagerten bei unterschiedlichen Bedingungen. Dadurch sollten verschiedene Arten des Alterns des Füllgutes simuliert werden. Nach dem Lagern wurden die Flaschen geleert und kein- oder einmal gespült. Der Versuchsablauf ist im Detail im Anhang dargestellt. Zum Auswaschen der migrierten Alterungsaromen aus der Flaschenwand wurden die Flaschen mit Biersimulans gefüllt und geschüttelt. Der Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I analysierte das Biersimulans auf Alterungsaromastoffe mittels GC und Aromastoffe mittels HPLC [35].

Material

Es wurden 48 Flaschen des Typs PEN_G für die Versuche verwendet.

Für weitere Versuche kamen Flaschen des Typs PEN, zum Verschließen der Flaschen Verschlüsse des Typs SV-BL zum Einsatz.

Abgefüllt wurden 50 Liter Pils der Weihenstephaner Staatsbrauerei. Das Fass wurde direkt von der Abfüllung in der Staatsbrauerei in das benachbarte Technikum verbracht. Bis zum Abfüllen des Bieres in die PEN-Flaschen lagerte das Fass eine Woche bei einer Temperatur von $6\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$.

3.1.4.1 Reinigen der Flaschen vor dem Abfüllen

Geräte und Hilfsmittel

- isolierte Wanne Typ Haake Fison W45
- Temperierpumpe Typ Haake Fison E8
- Leitungswasser
- Natronlauge

Durchführung

Von den 48 Flaschen wurden 16 Flaschen keinmal, 16 Flaschen einmal und 16 Flaschen 15-mal gespült.

- Füllen der Flasche zu 2/3 (~ 350 ml) mit Leitungswasser
- Flasche 20 Sekunden lang schütteln und entleeren
- Weichen der Flasche 15 Minuten in Laugebad von 14 Liter Füllvolumen, 1,5%ig bei einer Temperatur von $60\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$
- Ausspülen der Lauge aus den Flaschen, indem die ersten zwei Schritte der Durchführung dreifach wiederholt werden

3.1.4.2 Abfüllung

Die Flaschen wurden im Lebensmitteltechnikum in Weihenstephan mit einem Kesselfüller abgefüllt. Bei dem Füller handelte es sich um einen Langrohrfüller mit einem Trinox Füllventil Venta F.

3.1.4.3 Lagern der gefüllten Flaschen

Wie Tabelle 3.1.3 zeigt, wurden die gefüllten Flaschen in drei Fraktionen aufgeteilt und bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert. Dabei erfolgte eine Variation von Lagerdauer, Lagertemperatur und Bewegung der Flaschen während der Lagerzeit. Die verschiedenen Lagerbedingungen sollten unterschiedliche Alterserscheinungen im Bier hervorrufen.

Tabelle 3.1.3. Lagerbedingungen der PEN-Flaschen

Lagerungsverfahren	Temperatur in °C	Lagerdauer in d	Anzahl der Flaschen
Normale Lagerung	23	42	18
Kalte Lagerung	6	42	18
Warme Lagerung	40	14	12

Abschließend wurde ein Teil der Flaschen vor dem Befüllen mit Biersimulans nochmals mit Lauge gereinigt und ein anderer Teil nur mit Wasser ausgespült.

3.1.4.4 Biersimulans

Die Flaschen sollten mit einer Flüssigkeit gefüllt werden, in welche die aus dem Bier in die Flaschenwand übergegangenen Alterungsaromen migrieren können. In dieser Flüssigkeit

sollten dann die migrierten Substanzen mittels HPLC bzw. GC analysierbar sein. Als Bier-simulans wurde deshalb mittels Phosphorsäure auf den pH-Wert des Bieres eingestelltes und mit Ethanol versetztes, destilliertes Wasser eingesetzt.

3.1.5 Einfluss von Kettengleitmitteln auf die Flaschenqualität

Es besteht die Möglichkeit, dass Kettengleitmittel Kunststoffkorrosion hervorrufen und so die Qualität der Flaschen beeinträchtigen können. Es kann sowohl zur Spannungsrissbildung als auch zum Verformen der Flaschen kommen.

3.1.5.1 Spannungsrissbildung

Um den Einfluss von Kettengleitmitteln auf den Kunststoff zu ermitteln, wurde ein Test entwickelt, der innerhalb kurzer Zeit praxisrelevante Ergebnisse liefern kann. Der Test ist so aufgebaut, dass auch mit Standardchemikalien leichte Korrosionen auftreten.

Es wurde nach folgendem Schema vorgegangen:

- Flaschen mit Wasser füllen
- Flaschenboden ungefähr 5 s etwa 5 cm tief in das Kettengleitmittelkonzentrat eintauchen, dabei ist auf vollständige Benetzung des Flaschenbodens zu achten
- überschüssiges Kettengleitmittel ungefähr 10 s abtropfen lassen
- Flaschen verschließen und mit Druckluft verbinden
- gleichmäßiger Druckanstieg in ungefähr 30 s auf 7,5 bar Überdruck
- Druck über 72 h bei Raumtemperatur auf $7,5 \pm 0,2$ bar konstant halten
- gleichmäßige Druckentlastung in ungefähr 30 s auf 0 bar
- Flaschen entleeren
- Spülen der Flaschen mit Wasser, abschließend mit vollentsalztem Wasser
- visuelle Untersuchung der Flaschen nach dem Trocknen

Es gibt mehrere Voraussetzungen aus der Praxis und aus dem Test, die für ein vergleichbares Ergebnis vorhanden sein sollten:

- in der Praxis stehen die Flaschen vom Füllen bis zum Konsumieren unter Druck
- die Kettengleitmittel haben im Bodenbereich Kontakt mit den Flaschen
- die Kettengleitmittellösungen können in der Praxis antrocknen
- die Kontaktzeit kann in der Praxis sehr lang sein
- höhere Kettengleitmittelmengen auf der Flasche führen zu stärkeren Korrosionen
- Wahl der Testbedingungen, um Ergebnisse zu erzielen, die so nah wie möglich an der Praxis sind
- der Test soll kurz sein und eine sehr hohe Reproduzierbarkeit bei sehr geringen Störeinflüssen ermöglichen
- der Einfluss der zu prüfenden Chemikalie muss gut erkennbar sein

Als Vergleichsmedium wird Wasser verwendet. Die Korrosionsbeständigkeit wird von den Herstellbedingungen beeinflusst. Besonders in Übergangsbereichen der amorphen und kristallinen Phasen, vor allem am Flaschenhals und am Boden, kann es zu Spannungsrissen kommen. Die Prüfmethode wurde von vielen Herstellern, Abfüllbetrieben und Reinigungsmittellieferanten anerkannt. Aufgenommen wurde sie ebenfalls in die „Guidelines for an

Industrial Code of Practice for Refillable PET Bottles, Edition 1“, die unter Leitung der „TNO Nutrition and Food Research“, Zeist (NL), erstellt wurden [134].

Getestet wurden Flaschen der Typen PET_{PLM}, PEN und PEN_G. Für diesen Versuch wurden Anschlüsse nach Bild 3.1.11 gebaut, um die Flaschen für die erforderlichen 7,5 bar am Druckluftnetz anzuschließen. Dafür wurden in fünf PVC-Blöcke je ein Gewinde für die Flaschen und je zwei Gewinde für die Schläuche gedreht. Der Anschluss am Druckluftnetz wurde mit Teflonband abgedichtet.

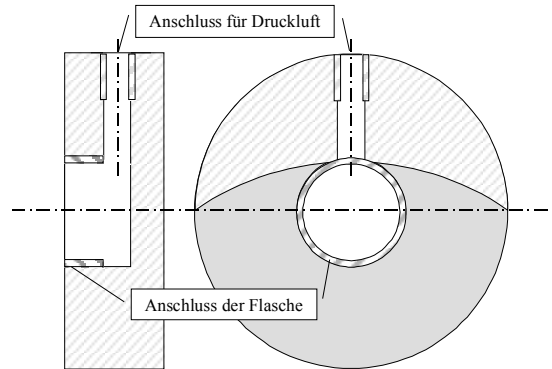


Bild 3.1.11. Aufbau des Versuches zur Spannungsrissbildung

Es wurden verschiedene Kettengleitmittel verwendet:

- synthetisches Kettengleitmittel K_{SYN} (speziell für PET-Flaschen)
- seifenhaltiges Kettengleitmittel K_{SH} (für Glasflaschen)

Als Vergleichssubstanz wurde Leitungswasser verwendet.

3.1.5.2 Formbeständigkeit

Bei den Untersuchungen zur Spannungsrissbildung wurden bei verschiedenen Flaschen Verformungen festgestellt. Daraufhin wurden die gleichen Flaschen nochmals in Hinblick auf ihr Randvolumen nach dem gleichen Schema behandelt und untersucht.

3.1.6 Untersuchungen an beschichteten Flaschen

Die Firma Sidel, Le Havre Cedex, Frankreich brachte mit ihrem System ACTIS die erste beschichtete Flasche (CO_x, Beschichtung mit amorphem Kohlenstoff) auf den Markt. Diese Flaschen wurden auf verschiedene Eigenschaften hin untersucht. Speziell die Stabilität der Beschichtung stand hier im Vordergrund des Interesses. An der Glasskin-Flasche von Tetra Pak, Hochheim, (Beschichtung mit SiO_x) wurden Permeationsmessungen durchgeführt.

3.1.6.1 Drop-Test

Um die Stabilität der Beschichtung gegenüber Schlagbeanspruchung zu testen, wurden die Flaschen mit Wasser befüllt und aus 50 cm Höhe auf einen dreieckigen Holzkeil fallen gelassen. Anschließend wurden Permeationsmessungen durchgeführt und elektronenmikroskopische Aufnahmen der Flaschenwand gemacht.

3.1.6.2 Lagern von befüllten Flaschen bei wechselnden Temperaturbedingungen

Ein Teil der zur Verfügung stehenden Sidel-Flaschen wurde mit Bier befüllt und dann drei Tage lang abwechselnd kalt und warm gelagert (6 °C, 23 °C). Im Anschluss wurden erneut die O₂-Permeationswerte der Flaschen bestimmt.

3.1.7 Reinigungsversuche

Der Einfluss der Reinigungshäufigkeit sowie der Reinigungsmittel auf die Permeationseigenschaften sollte bei diesen Versuchen untersucht werden. Dazu wurden die Flaschenarten PEN-Flaschen im Technikum der Firma KHS in Dortmund im Reinigungssimulator mit unterschiedlichen Reinigungsmitteln verschieden häufig gereinigt. Die Versuche wurden deshalb im Reinigungssimulator durchgeführt, um auch mechanische Einflüsse, die während der normalen Reinigung auftreten, mit zu berücksichtigen. Zusätzlich wurde die Reinigungslauge mit Etikettenleim definiert verschmutzt, um reale Reinigungsbedingungen zu simulieren.

Material

- Natronlauge
- Etikettenleim
- D-Glas (Detergenz zum Reinigen von Glasflaschen)
- D-KS (Detergenz zur Kunststoffflaschenreinigung)
- Warmwasser
- Frischwasser
- Flaschenart PEN_{PLM}

Durchführung

Hergestellt wurden 400 l 1,5%ige Natronlauge. Dieser Lauge wurden 400 ml Etikettenleim zugegeben. Bei den Versuchen mit Detergentien mussten diese noch zusätzlich zugefügt werden. Anschließend wurde auf 60 °C aufgeheizt.

Das Warmwasserbad wurde befüllt und auf 40 °C aufgeheizt.

Zuletzt wurde das Frischwasserbad befüllt.

Reinigungsablauf

- 8 Minuten Laugetauchzeit
- 1 Minute Warmwassertauchzeit
- 1 Minute Frischwassertauchzeit
- Frischwasserspritzung

Der Inhalt der einzelnen Bäder wurde durch Umwälzpumpen in Bewegung versetzt. Abschließend wurden die Sauerstoffdurchlässigkeiten der Flaschen bestimmt.

3.2 Technologische Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität

Die Möglichkeiten, die Geschmacksstabilität positiv durch technologische Maßnahmen zu beeinflussen, sollte bei diesen Versuchen erforscht werden. Dazu wurden im Kleinsudwerk des Lehrstuhlchuhes für Technologie der Brauerei I Biere mit bestimmten Herstellungsmethoden gebraut. Um geeignete brautechnische Maßnahmen zum Verbessern der Geschmacksstabilität zu finden, wurde vorab eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt (siehe Kapitel 2.1). Auf Grund dieser Recherche fiel die Wahl auf das unten beschriebene Herstellungsverfahren. Bei diesen Versuchen wurde auch die Wirkung verschiedener Antioxidantien untersucht. Die Wirkung dieser Antioxidantien bei in Glasflaschen abgefülltem Bier ist

hinlänglich bekannt, nicht bekannt ist jedoch deren Wirkung bei einem Einfluss großer Mengen Sauerstoffs, wie er beim Abfüllen von Bier in Kunststoffflaschen gegeben sein kann.

3.2.1 Brauersuche

Material

- helles Gerstenmalz
- Sauermalz (Einstellen des pH-Wertes der Maische)
- Brauwasser
- Hopfenpellets (10 % α -Säure-Gehalt)
- Filterschichten (Seitz K 150+)
- untergärige Hefe (Stamm 34, Weihestephaner Versuchsbrauerei)

Maischverfahren

Das Bier wurde mit einem Hochkurzmais-Verfahren mit ausgedehnter β -Amylase-Rast hergestellt. Die ausgedehnte β -Amylase-Rast sowie eine lange Verzuckerungszeit bewirken einen hohen Endvergärungsgrad, der sich positiv auf die Geschmacksstabilität auswirkt. Bild 3.2.1 zeigt das Sudschema dieses Verfahrens. Durch nur 80 Minuten Kochzeit und nur 25 Minuten Whirlpoolrast ergibt sich eine kleine thermische Belastung, die sich ebenfalls positiv auf die Geschmacksstabilität auswirkt. Im Anschluss erfolgt eine quantitative Heißtrubabscheidung sowie eine Kühltrubentfernung.

Malzschüttung (gesamt)	:	10,0 kg
Pilsener Malz	:	9,25 kg
Sauermalz	:	0,75 kg
Hauptgußmenge	:	40 l aufbereitetes Brauwasser
Nachgußmenge (gesamt)	:	40 l aufbereitetes Brauwasser in zwei Gaben
Einmaischen mit 62 °C		
1. Rast bei	62 °C	für 30 Minuten
2. Rast bei	65 °C	für 25 Minuten
3. Rast bei	72 °C	für 45 Minuten
Abmaischen mit 78 °C		
Aufheizrate: 1 °C pro Minute		
Läuterruhe und Trübwürzepumpen für 10 Minuten		
Abläutern der Vorderwürze		
Abläutern der Nachgüsse		
"Pfannevoll"-Würze	mit 72 l und 10,5 % Stammwürzegehalt	
Hopfengabe:	50 g Pellets Typ 45, 12,4 % α -Säure-Gehalt, bei Kochbeginn	
Kochzeit:	80 Minuten	
Ausschlagwürze	mit 67 l und 11,6 % Stammwürzegehalt	
Whirlpool-Rast	für 25 Minuten	
Würzekühlung	auf 6 °C Anstelltemperatur	
Hefegabe:	10 g dickbreiige Hefe pro Liter Anstellwürze	

Bild 3.2.1. Sudschema zum Herstellen der Versuchssude

Gärverfahren und Filtration

Während der Würzebehandlung wurde die Anstellwürze belüftet und auf Anstelltemperatur von 6 °C gebracht. Zur Gärung wurde auf untergärige Hefe der Lehr- und Versuchsbrauerei und auf ein klassisches Gärverfahren für Pilsener Biere zurückgegriffen. Eine optimale Gärung kann die Geschmacksstabilität positiv beeinflussen [98]. Die Gärung erfolgte drucklos in zylindrokonischen Tanks. Die Temperatur des Gärgutes stieg innerhalb von 24 h von 6 °C Anstelltemperatur auf 8 °C Gärtemperatur an und wurde für weitere sechs Tage konstant auf 8 °C gehalten. Anschließend wurde das Jungbier von der Hefe getrennt und in Corneliusbehälter zur Nachgärung und Lagerung mit Gehalten an Restextrakt zwischen 2,1 % und 2,4 % geschlaucht. Das Reifen des Bieres erfolgte bei 0 °C in geeigneten Kühlräumen der Lehrstühle Technologie der Brauerei I und Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik.

Nach vier Wochen der kalten Nachgärung und Lagerung kam das Bier zur Filtration. Dafür wurde der Schichtenfilter der Lehr- und Versuchsbrauerei benutzt. Die eingesetzten Schichten genügten einer Feinfiltration. (Seitz-K150+ Tiefenfilter, 20 cm x 20 cm). Das filtrierte Bier wurde in Getränkebehälter gepumpt, mit einem CO₂-Druck von 3 bar beaufschlagt und bis zum Tag der Abfüllung bei 2 °C in Kühlräumen aufbewahrt.

Abfüllung

Für das Abfüllen des fertigen Bieres Pilsener Brauart in die Versuchs- und Referenzflaschen stand die Abfüllvorrichtung der Lehr- und Versuchsbrauerei in deren Labor zur Verfügung. Das Abfüllen erfolgte manuell unter Einsatz technischer Kohlensäure (CO₂) mit einem Langrohr-Füllorgan. Befüllt wurde die Flaschenart PEN.

3.2.2 Versuche mit unterschiedlichen Antioxidantien

Ein Teil des so hergestellten Bieres wurde mit Lösungen von Antioxidantien versetzt. Diese Lösungen wurden jeweils unmittelbar vor dem Füllen in der Lehr- und Versuchsbrauerei (Kapitel 3.2.1.4) mit destilliertem Wasser in einem Messzylinder hergestellt. Die Dosage erfolgte über eine 1-ml-Eppendorf-Pipette direkt in die Flaschen.

- SO₂ gegeben als Kaliummetabisulfitlösung (Dosage 15 mg/l)
- (+)-Catechin (Dosage 10 mg/l)
- Ferulasäure (Dosage 10 mg/l)

Um die Ergebnisse der Versuche mit speziell hergestelltem Bier zu überprüfen, wurde Pils der Weihenstephaner Staatsbrauerei auf die gleiche Weise mit diesen Antioxidantien versetzt. Das Bier wurde mit einem halbautomatischen Füller im Technikum der Firma KHS abgefüllt. Der Füller war so modifiziert, dass es möglich war, die Flaschen randvoll zu füllen, um den Anteil der Luft im Flaschenhals klein zu halten. Der Gesamtsauerstoffgehalt nach dem Abfüllen betrug etwa 0,3 mg/l.

3.2.3 Versuche mit Rohfrucht

Der Einsatz von Rohfrucht und die Auswirkungen auf die Geschmacksstabilität wurden ebenfalls untersucht. Dazu wurde Bier nach unten beschriebenen Verfahren hergestellt.

Material

Für die Rohfruchtsude wurden die gleichen Materialien wie für die anderen Brauversuche verwendet. Es wurde aber mit einem Rohfruchtanteil von 30 % gearbeitet.

- 6,25 kg helles Gerstenmalz
- 3 kg Reis
- 0,75 kg Sauermalz
- Hopfen mit 10,0 % α -Säure-Gehalt

Maischverfahren

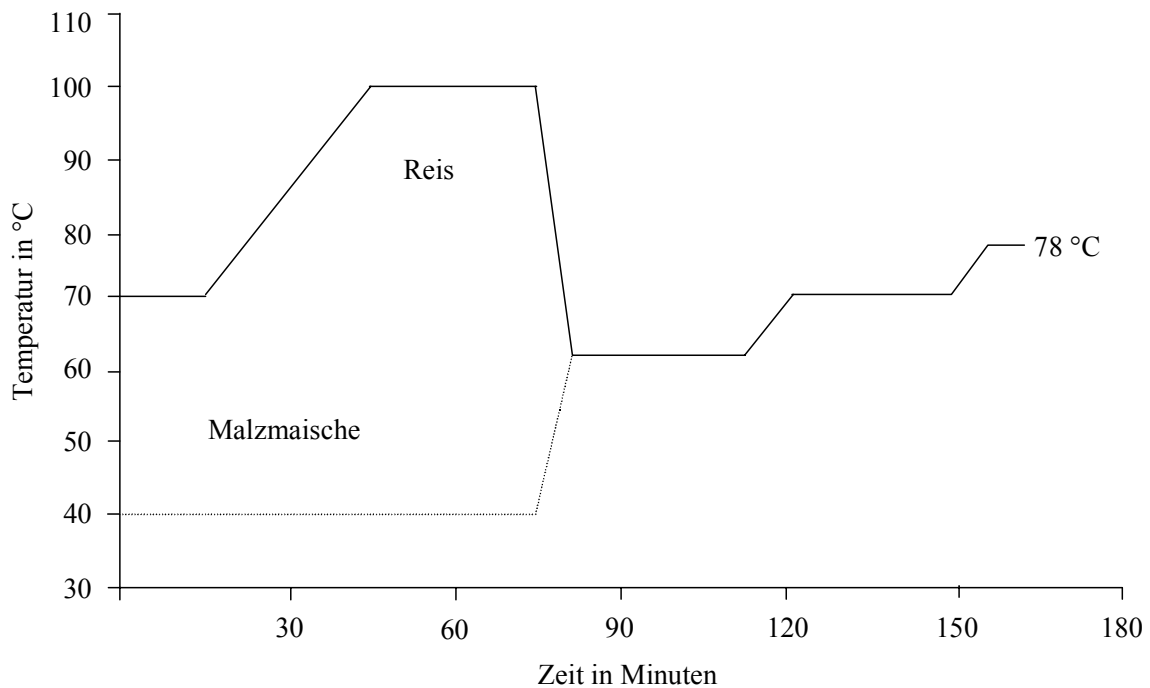


Bild 3.2.2. Rohfruchtmaischverfahren

Bild 3.2.2 zeigt das für die Rohfruchtsude angewandte Maischverfahren. Um die im Reis vorhandene Stärke aufzuschließen, wird die extra angesetzte Reismaische bis zum Kochen erhitzt. Nach einer Kochzeit von 30 Minuten wird die Reismaische der bei 40 °C eingemischten Malzmaische zugebrüht. Ab diesem Zeitpunkt wird ein Hoch-Kurz-Maischverfahren angewendet [74].

Gärung, Lagerung, Abfüllung

Bei der Gärung und Lagerung des Bieres wurde genauso vorgegangen, wie bei den anderen Brauversuchen. Die Abfüllung erfolgte im Technikum der Firma KHS (siehe Kapitel 3.2.2).

3.2.4 Durchgeführte Analysen

Folgende Analysen wurden durchgeführt:

3.2.4.1 Sensorische Analyse

Alle sensorischen Analysen wurden nach der in der Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK) aufgeführten Richtlinien im Seminarraum des Lehrstuhls für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik durchgeführt [87]. Als Prüfer fungierten Mitarbeiter dieses Lehrstuhles und des Lehrstuhles für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie. Zum Beurteilen der sensorischen Fähigkeiten der Prüfpersonen wurden einmal pro Versuchsreihe vergleichende DLG-Verkostungen am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I durchgeführt.

Alterungsverkostung nach Eichhorn

In Tabelle 3.2.1 sind die Prüfmerkmale und die Punktvergabe beim Verkostungsschema nach Eichhorn dargestellt [30]. Hierbei wird im Hinblick auf die Prüfmerkmale Geruch, Trunk und Bittere mit einer Skala von 1 für frisch bis 4 für extrem gealtert verkostet.

Tabelle 3.2.1. Prüfmerkmale und Punktevergabe beim Verkostungsschema nach Eichhorn

Prüfmerkmale	Geruch, Trunk, Bittere			
	1	2	3	4
Punkte				
Beschreibung	frisch	leicht gealtert	stark gealtert	extrem gealtert

Die so erhaltenen Einzelnoten werden zu einer gewichteten Gesamtnote zusammengefasst:

$$\text{Note nach Eichhorn} = (2 \cdot \text{Geruch} + 2 \cdot \text{Trunk} + \text{Bittere})/5$$

Zum Auswerten wurden die so erhaltenen Einzelnoten aufsummiert und der arithmetische Mittelwert gebildet. Hier war zum besseren Differenzieren mit einer Schrittbreite von einem halben Punkt zu bewerten. So kann von einem signifikanten Unterschied der Ergebnisse bei den einzelnen Proben ab einer Differenz in der Note von 0,5 Punkten ausgegangen werden. Zusätzlich werden die Proben von den Prüfern subjektiv in trinkbar und untrinkbar eingeteilt, so dass bei ausreichender Anzahl von Prüfpersonen die geschmackliche Akzeptanz in % berechnet werden kann.

DLG-Prüfung

Die DLG-Prüfung, die gemäß MEBAK durchgeführt wurde, und die Alterungsverkostung wurden parallel durchgeführt, so dass die Proben verkostet und nach beiden Schemata bewertet wurden [87]. Dabei waren immer mindestens fünf Prüfer anwesend. In Tabelle 3.2.2 ist ein DLG-Prüfschema mit den Prüfmerkmalen und deren Bewertungsmöglichkeiten dargestellt.

Die gewichtete DLG-Note ergibt sich aus den Ergebnissen nach dem Zusammenhang:

$$\text{DLG-Note} = (2 \cdot \text{Geruch} + 2 \cdot \text{Geschmack} + \text{Trunk} + \text{Rezenz} + 2 \cdot \text{Bittere})/8$$

Um eine bessere Differenzierbarkeit zu gewährleisten, waren die Prüfer beim Verkosten dazu angehalten, auch halbe Punkte zu vergeben. Zum Auswerten wurden die so erhaltenen

Einzelnoten aufsummiert und der arithmetische Mittelwert gebildet. Von einem signifikanten Unterschied der Ergebnisse bei den einzelnen Proben kann ab einer Differenz in der Note von 0,5 Punkten ausgegangen werden.

Tabelle 3.2.2. Prüfschema nach DLG

Prüfmerkmale	Punkte	Beschreibung		
Geruch	5	Rein	}	Nach Diacetyl, oxidiert, aufdringlich, estrig, dumpf, hefig, sonstige Fehler:
	4	Noch rein		
	3	Leichte Geruchsfehler		
	2	Deutliche Geruchsfehler		
	1	Starke Geruchsfehler		
Reinheit des Geschmackes	5	Rein	}	Nach Diacetyl, oxidiert, aufdringlich, estrig, dumpf, hefig, sauer, käsigt, metallisch, Lichtgeschmack, sonstige Fehler:
	4	Noch rein		
	3	Leichte Geschmacksfehler		
	2	Deutliche Geschmacksfehler		
	1	Starke Geschmacksfehler		
Vollmundigkeit	5	Sortentypisch		
	4	Typisch		
	3	Noch typisch		
	2	Wenig typisch		
	1	Untypisch		
Rezenz	5	Angenehm rezent		
	4	Rezent		
	3	Wenig rezent		
	2	Schal		
	1	Sehr schal		
Qualität der Bittere	5	Sehr fein		
	4	Fein		
	3	Etwas nachhängend		
	2	Nachhängend		
	1	Stark nachhängend		

Erweiterte Dreiecksprüfung

Wurde beim Prüfen nach DLG-Schema oder nach Eichhorn ein signifikanter Unterschied von 0,5 bis 0,7 Punkten in der gewichteten Gesamtnote zwischen den Proben festgestellt, wurde zum besseren Differenzieren eine erweiterte Dreiecksprüfung gemäß MEBAK durchgeführt [87]. Dieses Verfahren wurde auch zum Verkosten von mit Licht bestrahlten Flaschen angewandt.

Methoden

Die zwei zu prüfenden Proben werden in drei Gläsern dargereicht, wobei in jeder Dreier-Gruppe zwei Proben identisch sind und eine abweicht. Zu benennen ist die abweichende Probe. Ist kein Unterschied feststellbar, wird eine Antwort erzwungen, also geraten. Zusätzlich wurde die Frage nach der bevorzugten Probe gestellt. Beim Prüfen waren immer mindestens 14 Personen beteiligt.

3.2.4.2 Analyse der Alterungskomponenten

Die Analyse der Alterungskomponenten erfolgte im GC-Labor des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I [82].

Durchführung

Zum Vorbereiten der Proben wird ein 200 ml Messkolben bis zur Marke mit dem zu untersuchenden gekühlten Bier aufgefüllt und 5 ml Ethanol p. A. und 1 ml Standardlösung zugegeben. Es wird eine Spatelspitze Antischaum in ein Büchi-Destillationsglas vorgelegt, der Inhalt des Messkolbens quantitativ überführt und anschließend überdestilliert. 100 ml Destillat werden in einem mit Eis gekühlten Messkolben aufgefangen, wovon nach kräftigem Durchmischen 20 ml mittels Pipette abgezogen und verworfen werden. In ein Zentrifugenglas werden 20,8 g NaCl eingewogen und 80 ml Destillat, 4 ml 25%ige NH₃-Lösung mittels Dispensette und 1 ml Dichlormethan mittels Eppendorfpipette zugegeben und der Schraubverschluss geschlossen. Die Zentrifugengläser werden erst im Turbula-Schüttler 30 Minuten geschüttelt, dann 15 Minuten bei 0 °C und 2800 U/min zentrifugiert. Die wässrige Phase wird mittels einer Wasserstrahlpumpe aus den Zentrifugengläsern abgesaugt und die organische Phase mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein 1 ml Rollrandfläschchen überführt und im Stickstoffstrom auf rund 150 µl eingengt. Der Aromaextrakt wird in ein Konusfläschchen überführt und mit zwei Tropfen Wasser überschichtet. Nach Einstellen des Phasengleichgewichtes werden 3 µl Aromaextrakt in den Gaschromatographen injiziert, wobei die in Tabelle 3.2.3 dargestellten Parameter herrschten. Der Fehler dieser Analyse liegt nach Angaben des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I bei etwa 10 %.

Tabelle 3.2.3 Gaschromatographische Parameter bei der Analyse der Alterungskomponenten

		Temperaturen	Flussraten
Injektor	Säulenvordruck: 190 kPa geregelt über Electronic Pressure Control (EPC)	250 °C	
Einspritzmenge	3 µl		
Trärgas	Wasserstoff 5.0		1,5 ml/min
Septum-Purge			1,0 ml/min
Split	1:40		
Kapillarsäule I	HP Innowax	3 min: 40 °C	
	(Polyethylene Glycol)	4 K/min auf 220 °C	
	60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	25 min: 220 °C	
Kapillarsäule II	HP 5	3 min: 40 °C	
	(% Ph.- 95 % Me-Si)	4 K/min auf 220 °C	
	60 m * 0,25 mm * 0,25 µm	25 min: 220 °C	
Detektor	2 FIDs	250 °C	
Detektorgase	Wasserstoff 5.0		30 ml/min
	Druckluft		300 ml/min
	Stickstoff 5.0 (Make-up-Gas)		30 ml/min
Auswerten	Flächenmodus mit ISTD		

Folgende Geräte wurden zur gaschromatischen Analyse eingesetzt:

- Hewlett Packard 5890 Series II Plus mit zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität mit je einem Flammenionisationsdetektor (FID)
- Hewlett Packard 7673 A Automatic Sampler
- Hewlett Packard 3365 Series II Chemstation zum Datenauswerte

3.3 Versuche zum Erstellen eines Forciertestes

In Glasflaschen gelagertes Bier wird zur Vorhersage der Geschmacksstabilität einem Forciertest unterzogen. Dabei werden die befüllten Flaschen 24 h auf einem Rüttler geschüttelt und anschließend 3 Tage bei einer Temperatur von 40 °C gelagert. Die so forcierte Alterung entspricht einer natürlichen Alterung des Bieres von etwa 3 Monaten. Es wurde versucht, einen solchen Test auch für in Kunststoffflaschen abgefülltes Bier zu entwickeln. Ein Problem stellt dabei das Erfassen des während des Lagerns in die Kunststoffflaschen eintretenden Sauerstoffes und dessen Einfluss auf die Geschmacksstabilität dar.

Methode

In Kunststoffflaschen abgefülltes Bier wurde bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert. Gelagert wurde jeweils bei 23 °C. Ein Teil der Proben wurde in einer reinen Sauerstoffatmosphäre gelagert, der andere Teil in normaler Umgebungsluft.

3.4 Abfüllversuche

3.4.1 Technischer Abfüllversuch

Ziel des Abfüllversuches im technischen Maßstab war es, durch die vergleichsweise konstante Sauerstoffaufnahme beim Abfüllen des Bieres den Einfluss des eintretenden Sauerstoffes auf die Alterung des Bieres beziffern und verschiedene Flaschen und Verschlusssysteme beurteilen zu können. Beim manuellen Abfüllen der Flaschen kann eine konstante Sauerstoffaufnahme nur bedingt gewährleistet werden.

Abfüllung

Die Abfüllung erfolgte in den Niederlanden bei der Firma DIS B. V. Dort wurde eine Flaschenabfüllanlage, welche bisher für das Abfüllen von Glasflaschen diente, für das Abfüllen von PET-Flaschen umgerüstet. Die notwendigen Anpassungen und Einbauten, die generell an einer Glasabfülllinie vorzunehmen sind, um diese für das Abfüllen von Kunststoffflaschen umzurüsten, sind hinreichend im Schrifttum beschrieben [50, 138, 122, 43, 56, 108]. Es wird nur auf die Abfüllung bei der DIS B. V. eingegangen.

Die unterschiedlichen Techniken für das Abfüllen von Glas- und PET-Flaschen sind in Bild 3.4.1 dargestellt. Beim Abfüllen von PET-Flaschen ist ein Evakuieren der Flaschen nicht möglich. Stattdessen werden die Flaschen zuerst im noch nicht angespressten Zustand und anschließend auch noch im angespressten Zustand mit CO₂ gespült. Dadurch steigt der CO₂-Verbrauch pro Liter abgefülltem Bier auf 10 g/l gegenüber 3 g/l beim Abfüllen von Glasflaschen. Die Sauerstoffaufnahme beim Abfüllen beträgt nur 0,06 mg/l. Es verbleiben nur 0,3 ml Luft im Flaschenhals [32].

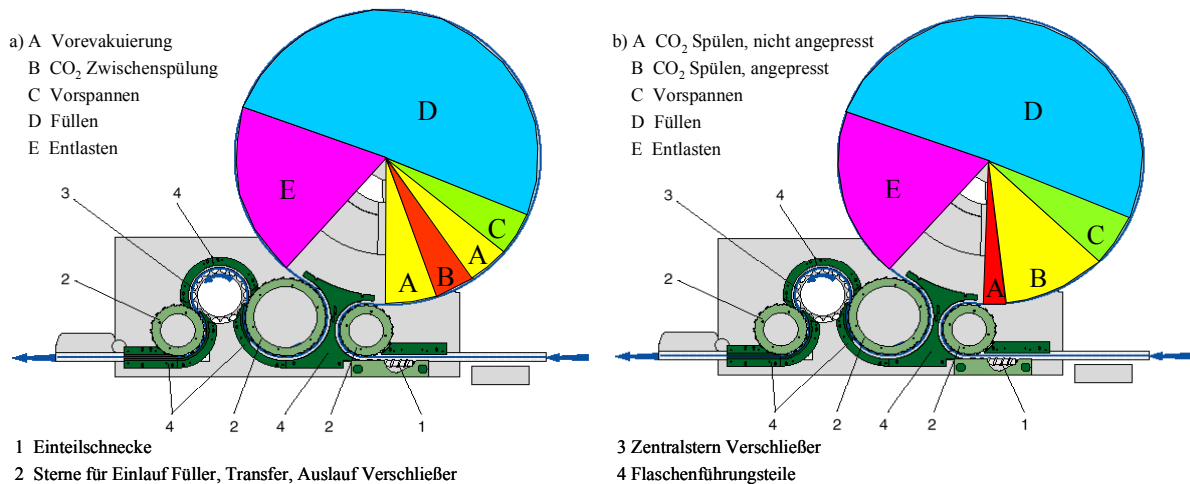


Bild 3.4.1. Füllvorgang beim Befüllen von Glasflaschen (a) und Füllvorgang beim Befüllen von Kunststoffflaschen (b) [32]

Flaschen und Verschlüsse

Für die technischen Abfüllversuche wurden die Flaschenarten ML und SCA verwendet. In den ersten beiden Versuchsreihen sollten die Unterschiede der Haltbarkeit des Bieres, welches in unterschiedlichen Flaschen gelagert wird, ermittelt werden. In einer dritten Versuchsreihe wurden hingegen die Unterschiede in der Haltbarkeit des Bieres ermittelt, das in Flaschen mit verschiedenen Arten von Kronenkorken abgefüllt war.

Für die Versuchsreihen 1 und 2 wurden Kronenkorken des Typs KK-SCA eingesetzt. Bei der dritten Versuchsreihe kamen zusätzlich Kronenkorken ohne Scavengerfunktion zum Einsatz. Es wurden die Typen KK und KK-BL verwendet.

Aus technischen Gründen stand nur für den zweiten und dritten Abfüllversuch in Glasflaschen abgefülltes Bier der jeweils gleichen Charge als Referenz zur Verfügung.

Um festzustellen, ob eine Bewegung der Flaschen Einfluss auf die Haltbarkeit hat und um zu untersuchen, ob bei ruhigem Lagern der Flaschen eine Grenzschichtbildung stattfindet, die den O₂-Eintritt und somit die weitere Bieralterung beeinflusst, wurde ein Teil der Flaschen des 1. Abfüllversuches ruhig stehend gelagert und ein zweiter Teil wurde dreimal wöchentlich geschüttelt.

Um die Flaschen zu beschreiben, wurden deren Abmessung und deren Gewicht erfasst. Die Flaschendicke wurde an vier verschiedenen Messpunkten (siehe Bild 3.1.3) aufgenommen (Panametrics Magnamike, induktives Dickenmessgerät [115]).

Die Wandstärken der verschiedenen Flaschentypen unterschieden sich nur geringfügig und betragen zwischen 0,35 mm im zylindrischen Bereich und 0,55 mm im Messpunkt 4.

Die Masse der verschiedenen Flaschen betrug zwischen 30,0 und 30,5 g.

3.4.1.1 Lichtdurchlässigkeit

Die Lichtdurchlässigkeit der Flaschen wurde mit einem Uvikon Zweistrahl-Photometer der Firma Kontron gemessen.

3.4.1.2 Geschmacksstabilität unter Einfluss von Licht

Die verschiedenen Flaschen wurden über verschiedene Zeiträume mit einer Osram Vitalux Lampe bestrahlt. Es wurde untersucht, ob auch durch die grünen PET-Flaschen ein ausreichender Lichtschutz gegeben ist. Im Anschluss an die Bestrahlung wurden Dreiecksverkostungen durchgeführt (bestrahlt gegen unbestrahlt), um einen eventuell aufgetretenen Lichtgeschmack feststellen zu können.

3.4.1.3 Schaumhaltbarkeit

Im Rahmen des technischen Abfüllversuches wurde die Schaumhaltbarkeit nach 16 Wochen Lagern bestimmt.

Material und Geräte

- NIBEM-Foam-Stability-Tester der Firma Haffmans, NL-5900 Venlo
- Foam-Flasher der Firma Haffmans, NL-5900 Venlo mit Anstichapparatur
- Standard-Gläser: innere Höhe 120 mm, innerer Durchmesser 60 mm, Wanddicke rd. 2 mm
- CO₂-Flasche mit Reduzierventil
- Wasserbad, 20 °C
- Sodalösung, 1 % zum Reinigen

Methode

Das Bestimmen der Schaumhaltbarkeit erfolgte gemäß dem Verfahren nach NIBEM [87]. Dabei wird die Zeit bestimmt, in der die Schaumoberfläche um 10, 20 und 30 mm absinkt. Dazu dient ein bewegliches Elektrodensystem, das auf die Leitfähigkeit des Schaums reagiert.

3.4.2 Versuche mit verschiedenen Verschlussarten

Es wurde ein Abfüllversuch im Technikum der Firma KHS durchgeführt bei dem verschiedene Schraubverschlussarten (SV, SV-BL, SV-SCA) auf Flaschen des Typs Blend zum Einsatz kamen (Füller siehe Kapitel 3.2.2).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 O₂-Messungen mittels Clark-Elektrode

Die Messungen wurden durchgeführt, um die O₂-Permeation bei Bedingungen zu messen, die denen von abgefüllten Flaschen ähnlicher sind, als das bei der Gas-in-Gas Messung der Fall ist. Gemessen wurden die Flaschenarten PET und PEN_{EW}. Die Ergebnisse der Messungen der PET-Flaschen sind in Bild 4.1.1 dargestellt. Bild 4.1.3 zeigt den Vergleich der Messergebnisse der PET- und PEN_{EW}-Flaschen bei einer Lagertemperatur von 23 °C.

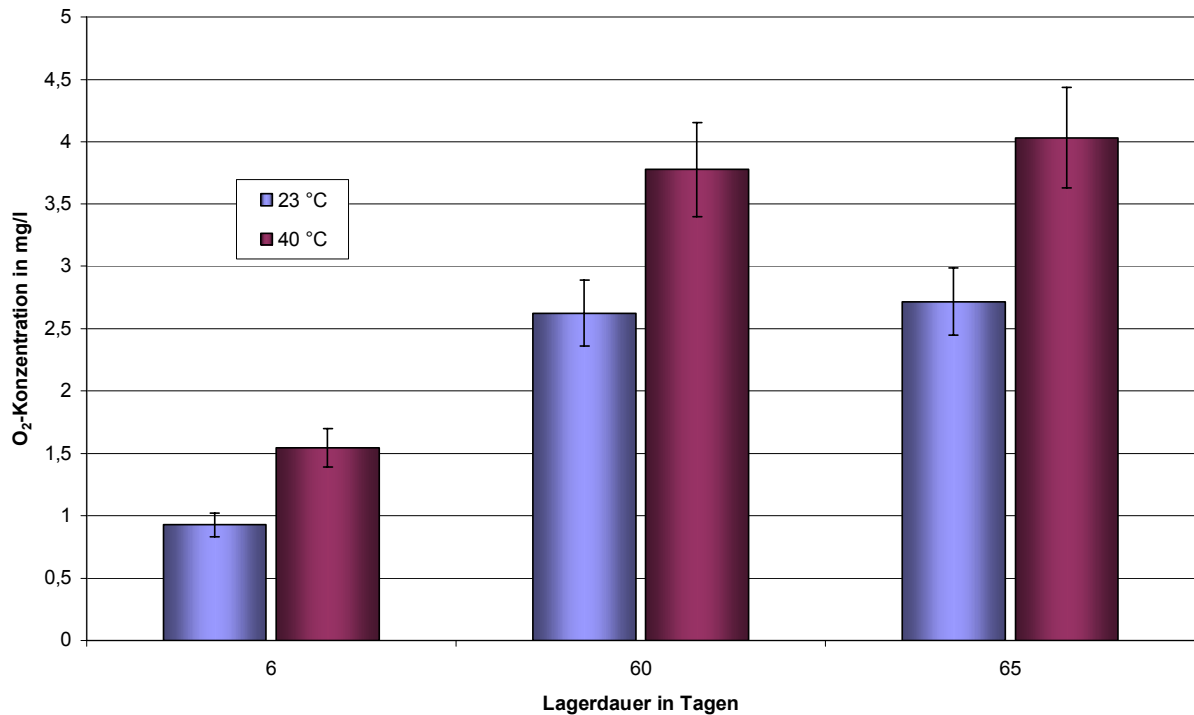
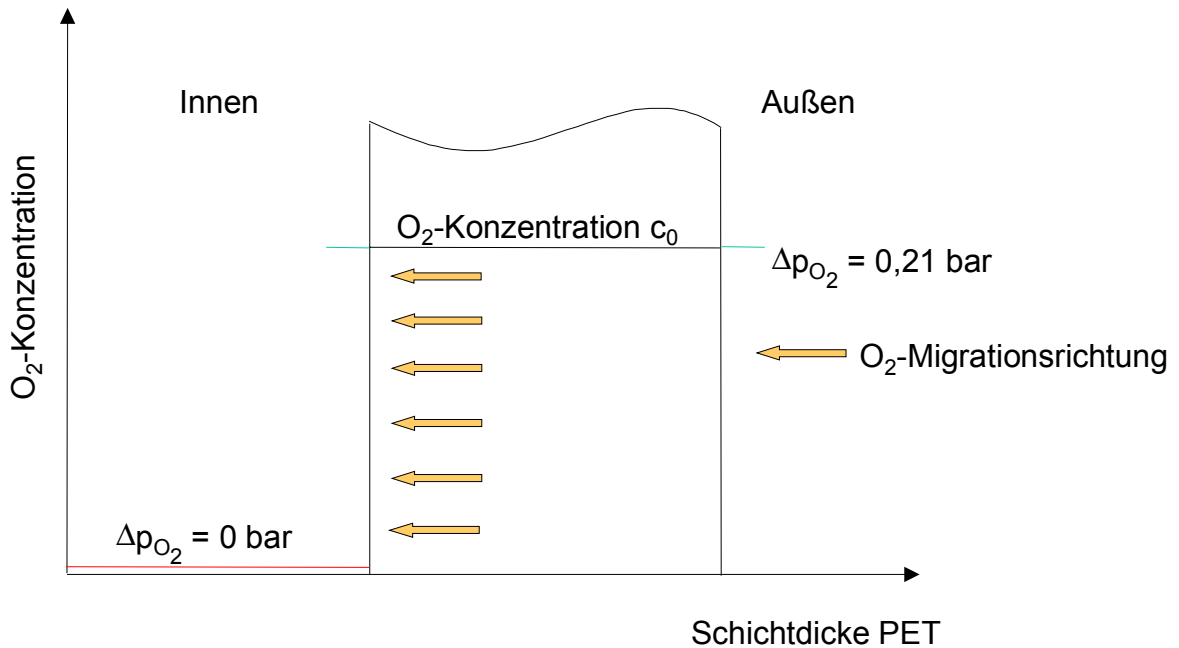


Bild 4.1.1. O₂-Konzentration in Wasser beim Lagern in PET-Flaschen bei verschiedenen Temperaturen (Mittelwerte mit Fehlerschätzung)

Die dargestellten Werte sind aus mindestens 3 Messwerten ermittelt worden. Da ein Messfehler nicht allein durch die Messung zu Stande kommt, sondern auch durch eine unterschiedliche O₂-Aufnahme beim Abfüllen kommen kann, sind die Werte mit einer Fehlerschätzung dargestellt. Der geschätzte Fehler wird hier mit 10 % des Mittelwertes der Messung festgelegt.

Nach einem anfänglich sehr großem Anstieg des Sauerstoffgehaltes, wird die Zunahme über der Zeit kleiner. Ursache für den anfänglich großen Anstieg des O₂-Gehaltes liegt in dem im Material gelösten O₂. Der Löslichkeitskoeffizient von O₂ für PET beträgt $S_{PET} = 0,076 \text{ ml}(O_2)/\text{ml}_{PET}$. Auf Grund des Partialdruckgefälles zum Flascheninnenraum hin, wird der im Kunststoff gelöste Sauerstoff bis zum Einstellen eines Gleichgewichtszustandes in die Flasche hinein migrieren (Bild 4.1.2).

Bild 4.1.2. Migration von in der Flaschenwand gelöstem O₂ in das abgefüllte Gebinde

Beispielrechnung:

Bei atmosphärischen Bedingungen werden $0,016 \text{ ml(O}_2\text{)/ml}_{\text{PET}}$ gelöst. Das entspricht $0,012 \text{ ml(O}_2\text{)/g}_{\text{PET}}$ (Dichte PET = $1,365 \text{ g/ml}$ bei 40 % Kristallinität). In einer PET-Flasche mit 45 g Gewicht entspricht das einer gelösten O₂-Menge von $0,7425 \text{ mg}$.

Ermittelt man nun den O₂-Eintritt als Steigung der Geraden, die sich durch die nach 5 und nach 65 Tagen gemessenen Werte ergibt, erhält man für die PET-Flaschen bei 23 °C gelagert, einen O₂-Eintritt von $0,93 \text{ mg/l}$ und Monat. Für die bei 40 °C gelagerten Flaschen errechnet sich ein O₂-Eintritt $1,27 \text{ mg/l}$ und Monat. Das entspricht einem um $f = 0,73$ größeren O₂-Eintritt pro Monat bei einer Temperaturerhöhung von 23 °C auf 40 °C. Für die Gas-in-Gas-Messung bei einer relativen Feuchte von $r. F. = 0 \%$ und einer Foliendicke von $d_F = 100 \mu\text{m}$ findet sich im Schrifttum ein Faktor von $f_g = 2,09$ [129] für die gleiche Temperaturerhöhung.

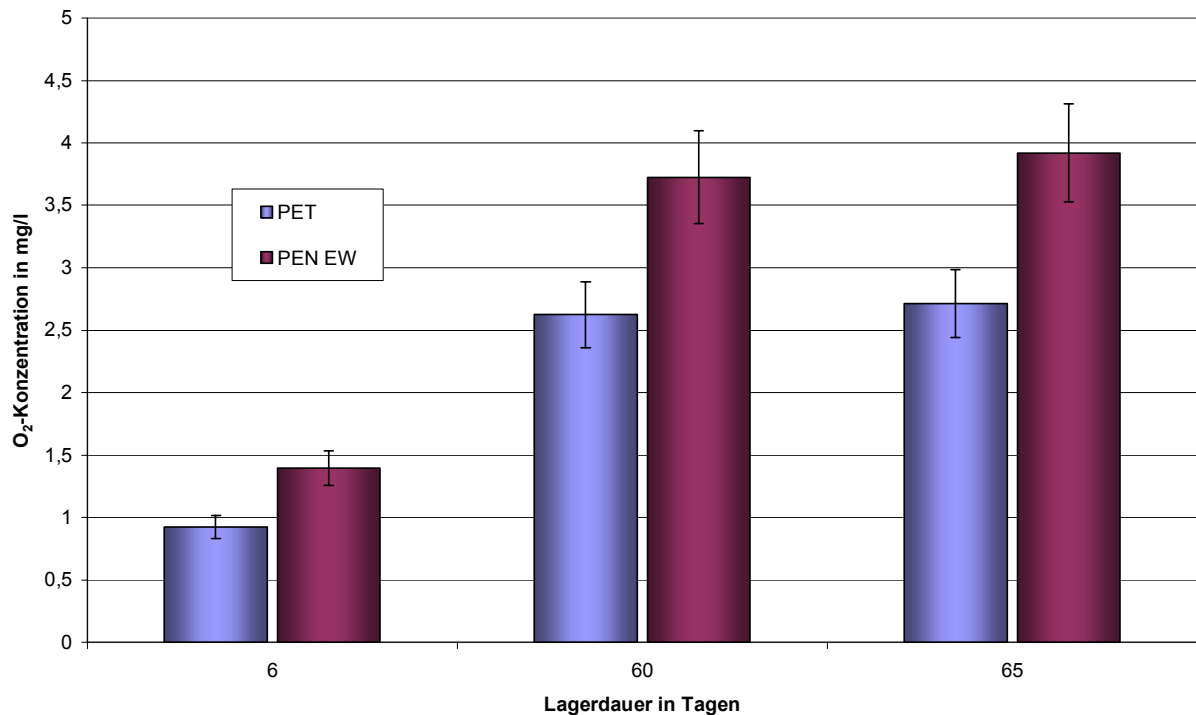


Bild 4.1.3. O₂-Konzentration in Wasser beim Lagern in PET- und PEN-Flaschen bei 23 °C Lagertemperatur (Mittelwerte mit Fehlerschätzung)

Der Vergleich der O₂-Konzentrationen von in PET- und PEN_{EW}-Flaschen gelagertem Wasser zeigt anfänglich einen größeren Anstieg des O₂-Gehaltes in der PEN_{EW}-Flasche als in der PET-Flasche. Der Grund hierfür liegt in der kleineren Wandstärke der PEN_{EW}-Flaschen: der stationäre Zustand der Permeation wird hier wesentlich früher erreicht als bei den PET-Flaschen mit der größeren Wandstärke. Für die PEN-Flaschen errechnet sich ein O₂-Eintrag von *1,28 mg/l und Monat*.

Die Messung der O₂-Konzentration in befüllten, mit amorphen Kohlenstoff beschichteten Flaschen ergab einen O₂-Eintrag von *0,822 mg/l und Monat*.

4.2 O₂-Messungen mit MOCON

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen an verschiedenen Flaschen sind in Bild 4.2.1 und in Tabelle 4.2.1 dargestellt. Gemessen wurden die Flaschenarten PET, PEN, PEN_{EW}, ML_{PA5}, ML_{EVOH}, ML, SCA, CO_X und SiO_X (siehe auch Tabelle 3.1.1).

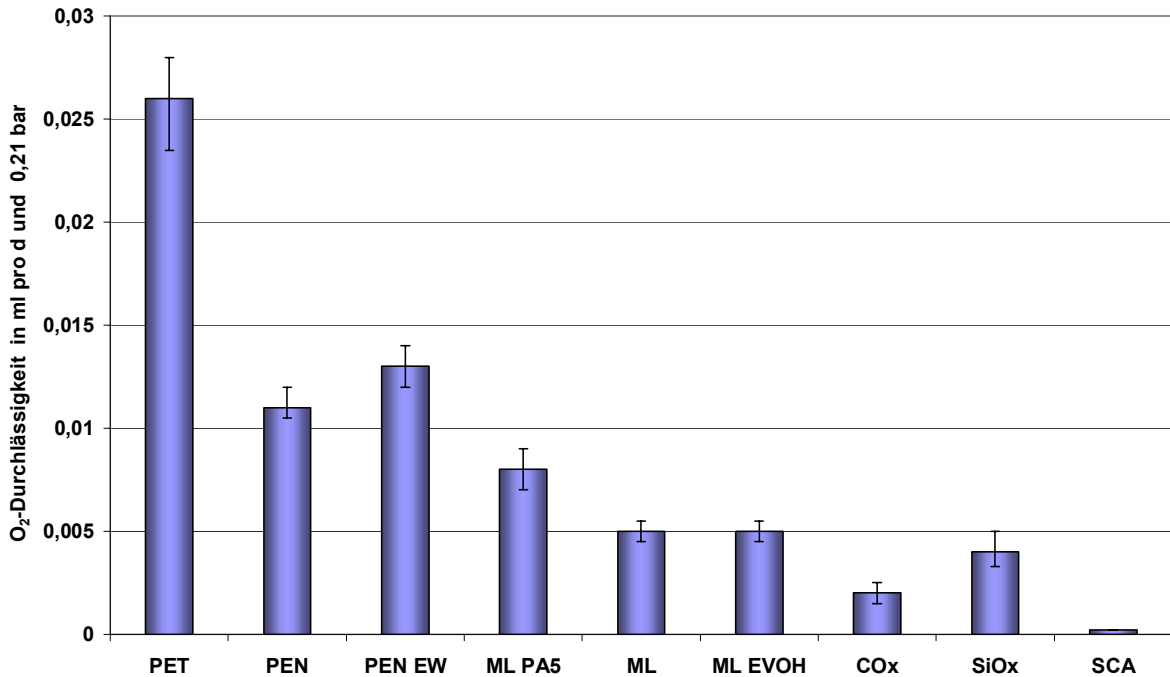


Bild 4.2.1. Ergebnisse der Messungen der O₂-Durchlässigkeit mittels MOCON an verschiedenen Kunststoffflaschen (Mittelwerte und Spannweiten)

Für die PET-Flaschen errechnet sich aus den Messwerten von $0,026 \pm 0,002$ ml pro Tag und 0,21 bar somit ein O₂-Eintritt pro Flasche von $1,04$ mg pro Monat. Für die PEN_{EW}-Flaschen errechnet sich ein O₂-Eintritt pro Flasche von $0,54$ mg pro Monat. Der errechnete O₂-Eintritt in die ML-Flaschen ist $0,2$ mg pro Monat. Die O₂-Durchlässigkeit der SCA-Flaschen mit Scavenger in der Barrierschicht ist mit dem MOCON-Messgerät nicht mehr zu erfassen. Das Messergebnis war kleiner als $0,0001$ ml pro d und 0,21 bar. Mit amorphem Kohlenstoff beschichtete CO_X-Flaschen hatten eine O₂-Durchlässigkeit von $0,0017 \pm 0,0005$ ml pro d und 0,21 bar. Das entspricht einem O₂-Eintrag von etwa $0,068$ mg pro Flasche und Monat.

Tabelle 4.2.1. Ergebnisse der Messungen der O₂-Durchlässigkeit mittels MOCON an verschiedenen Kunststoffflaschen

Flaschenart	PET	PEN	PEN _{EW}	ML _{PA5}	ML	ML _{EVOH}	CO _X	SiO _X	SCA
Mittelwert O ₂ -Durchlässigkeit in ml/d und 0,21 bar	0,0260	0,0110	0,0130	0,0080	0,0050	0,0050	0,0020	0,0040	<0,0001
Maximale Messwerte in ml/d und 0,21 bar	0,0280	0,0120	0,0140	0,0090	0,0055	0,0055	0,0025	0,0010	0,0001
Minimale Messwerte in ml/d und 0,21 bar	0,0235	0,0105	0,0120	0,0070	0,0045	0,0045	0,0015	0,0033	0

In Bild 4.2.2 sind die Messergebnisse der O₂-Durchlässigkeitsmessung der beim technischen Abfüllversuch verwendeten Kronenkorken sowie die Ergebnisse der O₂-Durchlässigkeitsmessungen der Kunststoff-Schraubverschlüsse, die für den Abfüllversuch im Technikum der Firma KHS verwendet wurden dargestellt (siehe auch Tabelle 4.2.2).

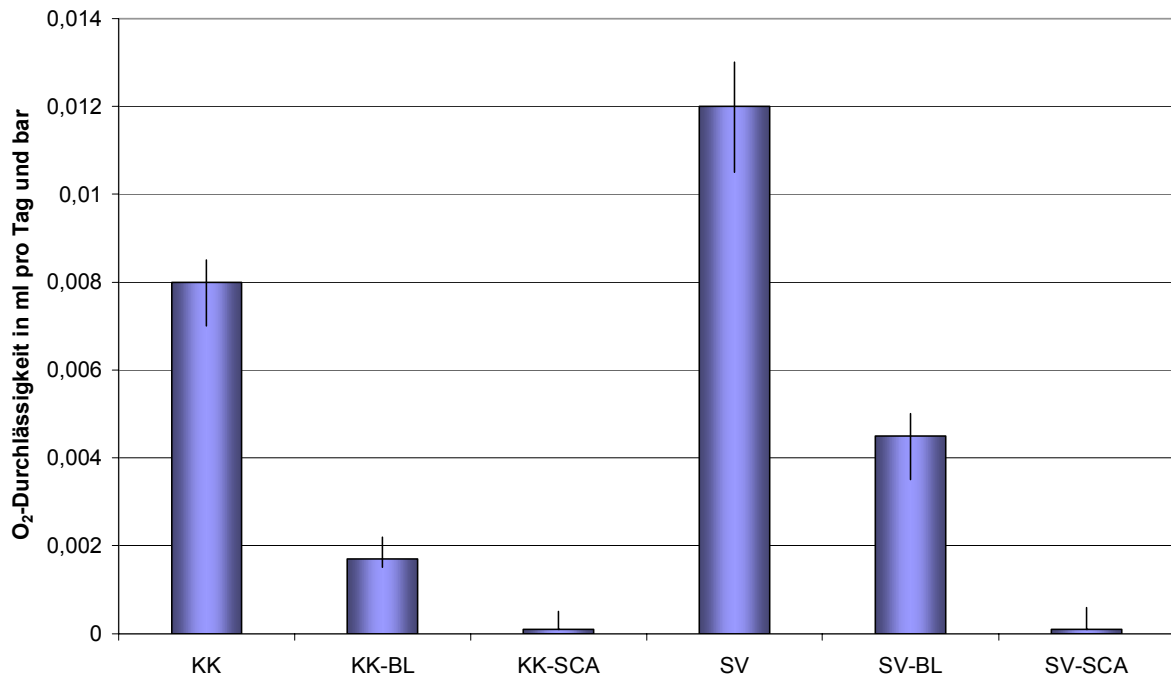


Bild 4.2.2 O₂-Durchlässigkeit der verwendeten Kronenkorken und Kunststoffschraubverschlüsse bei 23 °C (Mittelwerte mit Spannweite)

Tabelle 4.2.2. Ergebnisse der Messungen der O₂-Durchlässigkeit mittels MOCON an verschiedenen Verschlussarten

Verschlussart	KK	KK-BL	KK-SCA	SV	SV-BL	SV-SCA
Mittelwert O ₂ -Durchlässigkeit in ml/d und bar	0,0080	0,0017	0,0001	0,0120	0,0045	0,0001
Maximaler Messwert in ml/d und bar	0,0085	0,0022	0,0004	0,0130	0,0050	0,0005
Minimaler Messwert in ml/d und bar	0,0070	0,0015	0	0,0105	0,0035	0

Die unterschiedlichen Verschlussarten sind in Tabelle 3.1.2 beschrieben.

Bei der Umrechnung der Messwerte auf atmosphärische Bedingungen ergibt sich für den Typ KK ein O₂-Eintritt durch den Verschluss von *0,07 mg pro Monat*, für den Typ KK-BL ein O₂-Eintritt *0,014 mg pro Monat* und für den Typ KK-SCA ein O₂-Eintritt von kleiner als *0,001 mg pro Monat*.

Für den Typ SV errechnet sich ein O₂-Durchgang von *0,100 mg pro Monat*, für den Typ SV-BL ein O₂-Durchgang von *0,038 mg pro Monat* und für den Typ SV-SCA ein O₂-Eintrag kleiner *0,001 mg pro Monat*

4.2.1 Berechnung des O₂-Gehaltes in der befüllten Flasche

Die Messmethode nach DIN 53380 (MOCON-Messung) ist eine isostatische Messmethode. Die Messung erfolgt bei einem konstanten Druckgefälle ($\Delta p = \text{konstant}$). Bei diesem Messsystem wird demnach nicht berücksichtigt, dass die O₂-Konzentration in der abgefüllten

Flasche nicht über die gesamte Lagerdauer konstant bleibt. Sowohl der nach dem Abfüllen bereits im Bier gelöste O₂ als auch der während des Lagerns in die Flasche eintretende O₂ reagiert mit den Bierinhaltsstoffen. Dadurch verändert sich die O₂-Konzentration und somit auch das den O₂-Durchgang treibende Partialdruckgefälle. Möchte man nun den tatsächlichen O₂-Gehalt in der befüllten Flasche nach einer bestimmten Lagerdauer ermitteln, muss man die Änderung des Partialdruckes während des Lagerns bei der Berechnung des O₂-Eintritts berücksichtigen. Die im Bier vorliegende O₂-Menge nach einer bestimmten Lagerdauer ergibt sich also aus der Menge des eintretenden O₂ abzüglich der Menge des reagierenden O₂. Gleichung 4.2.1 ist ein Ausdruck für die eintretende O₂-Menge:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_F} \quad (4.2.1)$$

Vorausgesetzt, der eintretende O₂ wird angereichert, ist die Konzentrationsänderung dc nach der Zeit dt gleich der eintretenden O₂-Menge \dot{V} dividiert durch die Flüssigkeitsmenge V_F in der Flasche. Die Menge des mit den Bierinhaltsstoffen reagierenden O₂ wird durch das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung beschrieben (Gleichung 4.2.2):

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (4.2.2)$$

Hier ist k die Geschwindigkeitskonstante und c die Konzentration des O₂ in der Flüssigkeit. Die ungebunden vorliegende O₂-Menge abhängig nach der Zeit beschreibt Gleichung 4.2.3:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_F} - k \cdot c \quad (4.2.3)$$

Die eintretende O₂-Menge \dot{V} ist abhängig von der Durchlässigkeit F des Packstoffes und der durchdrungenen Fläche A (Gleichung 4.2.4):

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = F \cdot A \quad (4.2.4)$$

Die Durchlässigkeit F ist nach dem Permeationsgesetz (Gleichung 2.2.6)

$$F = P \cdot \frac{p_a - p_i}{d} \quad (2.2.6)$$

mit P = Permeationskoeffizient des Packstoffes, p_a = O₂-Partialdruck außerhalb der Verpackung und p_i = O₂-Partialdruck in der Verpackung sowie d = Dicke des durchdrungenen Packstoffes. Aus Gleichung 2.2.5 erhält man Gleichung 4.2.5:

$$p_i = \frac{c}{S} \quad (4.2.5)$$

wobei hier S der Löslichkeitskoeffizient von O₂ in der Flüssigkeit ist und c die Konzentration des O₂ in der Flüssigkeit. p_i wird in der Gleichung 2.2.6 durch den Ausdruck aus 4.2.5 ersetzt, um die Änderung der Konzentration c in der Flüssigkeit bei der Berechnung berücksichtigen

zu können. Durch Einsetzen in Gleichung 4.2.3 erhält man Gleichung 4.2.6:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{P \cdot A}{V_F \cdot d} \cdot \left(p_a - \frac{c}{S} \right) - k \cdot c \quad (4.2.6)$$

Zum Vereinfachen der Weiterrechnung wird der Ausdruck $\frac{P \cdot A}{V_F \cdot d} = f$ gesetzt. Durch Einsetzen und Umformen erhält man Gleichung 4.2.7:

$$\frac{dc}{dt} = f \cdot p_a - \left(\frac{f}{S} + k \right) \cdot c \quad (4.2.7)$$

Aus Integration in den Grenzen von c_0 bis c und $t = 0$ bis t gemäß Gleichung 4.2.8:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{-\left(\frac{f}{S} + k \right) \cdot c + f \cdot p_a} = \int_0^t dt \quad (4.2.8)$$

folgt Gleichung 4.2.9:

$$-\frac{1}{\left(\frac{f}{S} + k \right)} \ln \frac{-\left(\frac{f}{S} + k \right) \cdot c_0 + f \cdot p_a}{-\left(\frac{f}{S} + k \right) \cdot c + f \cdot p_a} = t \quad (4.2.9)$$

Durch logarithmieren und umformen nach c erhält man über Gleichung 4.2.10:

$$-\left(\frac{f}{S} + k \right) \cdot c + f \cdot p_a = -\left(\frac{f}{S} + k \right) \cdot c_0 \cdot e^{-t \left(\frac{f}{S} + k \right)} + (f \cdot p_a) \cdot e^{-t \left(\frac{f}{S} + k \right)} \quad (4.2.10)$$

folgendes Ergebnis für $c(t)$ (Gleichung 4.2.11):

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-t \left(\frac{f}{S} + k \right)} - \frac{(f \cdot p_a)}{\left(\frac{f}{S} + k \right)} \cdot \left(e^{-t \left(\frac{f}{S} + k \right)} - 1 \right) \quad (4.2.11)$$

Mit Gleichung 4.2.11 kann man für verschiedene Randbedingungen näherungsweise die O_2 -Konzentration c im Bier nach der Zeit t berechnen.

Im folgenden werden nun beispielhaft für die Flaschentypen PET und PEN_{EW} mit den in Tabelle 4.2.3 festgelegten Werten berechnet. Es werden atmosphärische Bedingungen außerhalb der Verpackung angenommen. Im Schrifttum finden sich keine Werte für Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktionsgeschwindigkeit von O_2 in Bier. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von O_2 in Orangensaft ist aber bekannt [89, 90]. Hier wird ein $k = 10^5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Vereinfachend werden für die Berechnung k -Werte für Bier im selben Bereich angenommen.

Tabelle 4.2.3. Werte für verschiedene Berechnungen des O₂-Gehaltes in der abgefüllten Verpackung

Berechnungsgröße	Bezeichnung	Wert	Einheit	Bemerkung
Verpackungsoberfläche	A	445	cm ²	Herstellerangaben
Anfangskonzentration des O ₂ im Bier (direkt nach dem Abfüllen)	$c_{0,1}$	0,1	mg _{Gas} /l	[32]
	$c_{0,2}$	0,3		
Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von O ₂ in Bier	k_1	10 ⁻⁵	s ⁻¹	Annahmewert [90]
	k_2	0,5·10 ⁻⁵		
	k_3	10 ⁻⁶		
Permeationskoeffizienten	P	PET: 1,13·10 ⁻⁰⁹ PEN: 4,78·10 ⁻¹⁰	ml _{Gas} /cm ² ·s	Aus Messwert (MOCON)
O ₂ -Partialdruck in der Umgebung	p_a	0,21	bar	Atmosphärische Bedingungen
Löslichkeitskoeffizient von O ₂ in Wasser	S	39,81	mg/l·bar	[3]
Flüssigkeitsvolumen	V_F	0,5	l _F	Nennfüllmenge der Flasche

Bild 4.2.3 zeigt eine graphische Darstellung der Berechnungsergebnisse für die PET-Flasche für die in Tabelle 4.2.1 angegebenen Werte k_i und die Anfangskonzentration $c_{0,1}$.

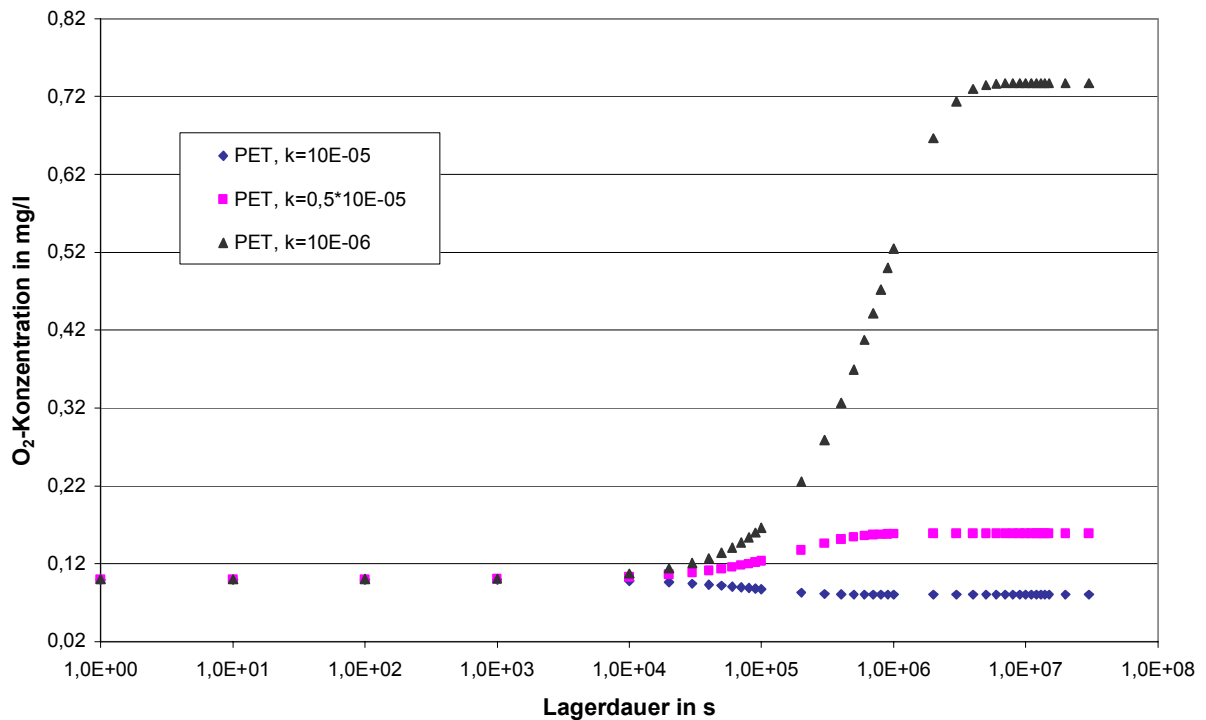


Bild 4.2.3. Berechnete O₂-Konzentration in Bier im Flaschentyp PET über der Zeit für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k (O₂-Anfangskonzentration $c_{0,1}$ = 0,1 mg/l)

Aus dem Bild ist ersichtlich, dass abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten k die O_2 -Konzentration im Bier nach dem Befüllen der Flasche ansteigt oder aber unter die Anfangskonzentration absinkt. Betrachtet man die Berechnungsergebnisse für die PEN-Flasche (Bild 4.2.4), zeigt sich auch hier, dass die O_2 -Konzentration bei gleicher Anfangskonzentration c_0 abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten k über den Anfangswert ansteigt oder unter diesen Wert absinkt.

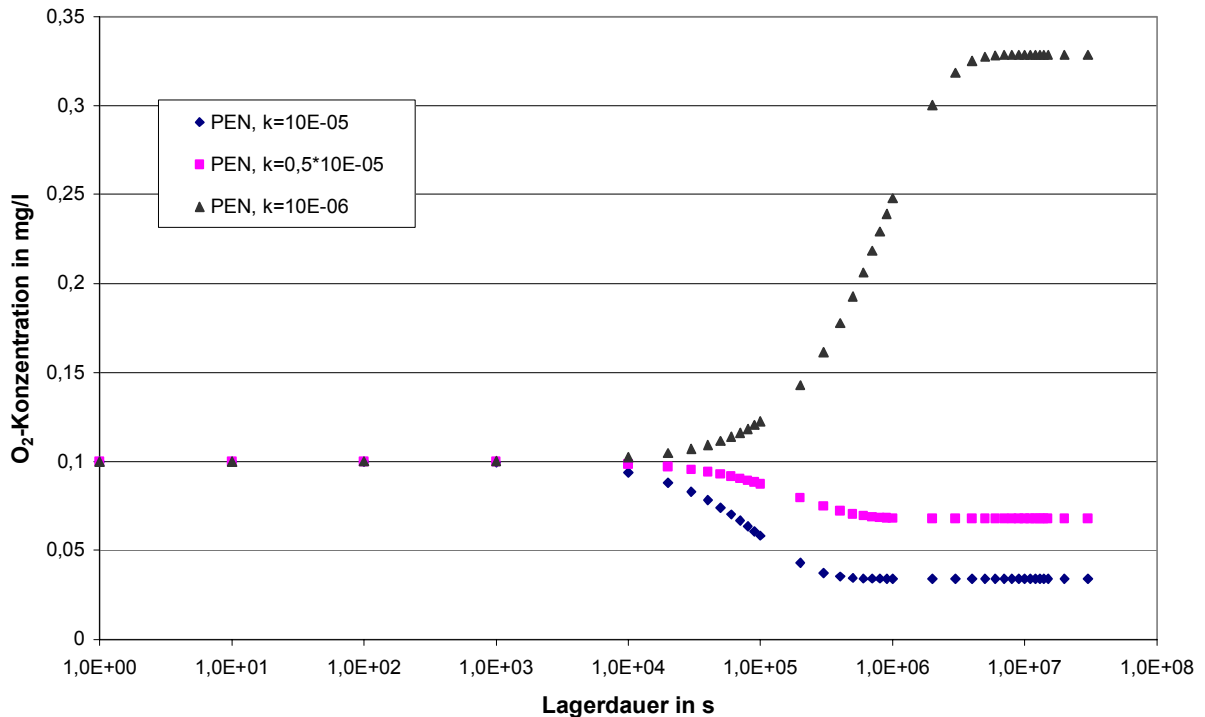


Bild 4.2.3. Berechnete O_2 -Konzentration in Bier im Flaschentyp PEN über der Zeit für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k (O_2 -Anfangskonzentration $c_{0,1} = 0,1$ mg/l)

Vergleicht man die Bilder 4.2.2 und 4.2.3 erkennt man deutlich die Abhängigkeit der resultierenden O_2 -Konzentration von der O_2 -Durchlässigkeit der verschiedenen Flaschen. Die resultierende Konzentration in der PEN-Flasche ist für die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_i deutlich niedriger als die der PET-Flasche. Ein weiteres Betrachten der dargestellten Ergebnisse zeigt, dass nach einem längeren Zeitraum die O_2 -Konzentration konstant bleibt. Nach dieser Zeit findet kein Absinken oder Ansteigen der O_2 -Konzentration in der Flüssigkeit mehr statt. Es bildet sich eine Gleichgewichtskonzentration aus, bei der die eintretende O_2 -Menge gleich der reagierenden O_2 -Menge ist. Die Lösung der Gleichung 4.2.11 für $c(t)$ für $t \rightarrow \infty$ zeigt, dass sich eine solche Gleichgewichtskonzentration unabhängig von der Anfangskonzentration c_0 des O_2 in der Flüssigkeit ausbildet (Gleichung 4.2.12):

$$c(t \rightarrow \infty) = \frac{(f \cdot p_a)}{\left(\frac{f}{S} + k\right)} \quad (4.2.12)$$

Die sich ausbildende Gleichgewichtskonzentration ist also nur abhängig von der O₂-Durchlässigkeit der Verpackung, dem O₂-Partialdruck außerhalb der Verpackung und der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion sowie dem Löslichkeitskoeffizienten S des O₂ in der Flüssigkeit. In Bild 4.2.4 sind die Berechnungsergebnisse für die PET-Flasche bei verschiedenen Anfangskonzentration c_0 und verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_i dargestellt. Für eine Geschwindigkeitskonstante $k=10^{-6} \cdot s^{-1}$ und einer Anfangskonzentration von $c_{0,1}=0,1 \text{ mg/l}$ stellt sich nach etwa 46 Tagen die Gleichgewichtskonzentration ein. Für eine Anfangskonzentration von $c_{0,2}=0,3 \text{ mg/l}$ stellt diese sich bereits nach etwa 35 Tagen ein. Bei einer Gleichgewichtskonstanten von $k=10^{-5} \cdot s^{-1}$ und einer Anfangskonzentration von $c_{0,1}=0,1 \text{ mg/l}$ ergibt sich eine unterhalb der Anfangskonzentration c_0 liegende Gleichgewichtskonzentration bereits nach etwa 5 Tagen. Für eine Anfangskonzentration von $c_{0,2}=0,3 \text{ mg/l}$ ergibt sich diese erst nach etwa 12 Tagen (weitere Berechnungen im Anhang).

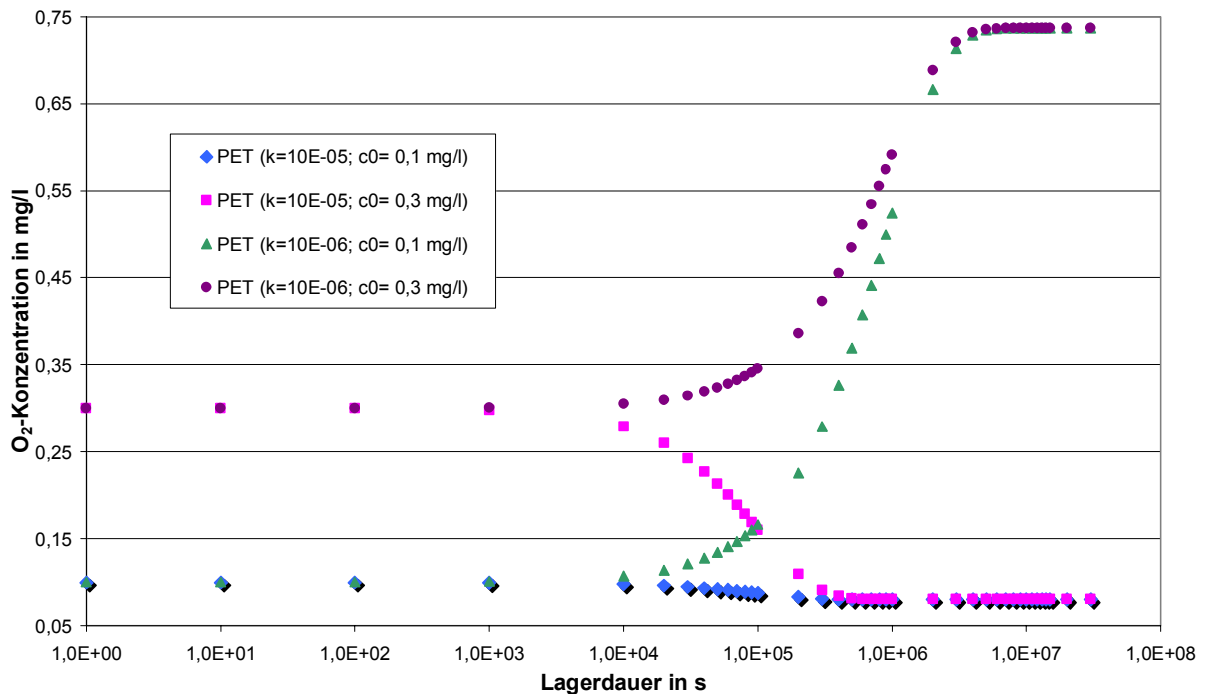


Bild 4.2.4. Berechnete O₂-Konzentration in Bier im Flaschentyp PET über der Zeit für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_i und $c_{0,i}$

4.3 Messungen des CO₂-Verlustes

In den nachfolgenden Tabellen (Tabellen 4.3.1 und 4.3.2) sind die Ergebnisse der Messung des CO₂-Verlustes von in verschiedenen Kunststoffflaschen gelagerten Bieren dargestellt. Tabelle 4.3.2 zeigt die Messergebnisse aus der Versuchsreihe, die mit PEN-Flaschen durchgeführt wurde. Hierbei wurden die Flaschen bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert. Ein Teil der Flaschen wurde bei 23 °C und atmosphärischen Bedingungen gelagert, ein Teil bei 6 °C und atmosphärischen Bedingungen und der dritte Teil bei 23 °C und einem auf 0,9 hPa erhöhtem O₂-Partialdruck.

Tabelle 4.3.1. Ergebnisse der Messungen des CO₂-Verlustes bei in PEN-Flaschen gelagertem Bier und unterschiedlichen Lagerbedingungen

Lagerbedingungen	CO ₂ -Verlust pro halbem Jahr in %
23 °C, atmosphärische Bedingungen	20,92
6 °C, atmosphärische Bedingungen	11,30
23 °C, O ₂ -Partialdruck 0,9 hPa	19,51

Tabelle 4.3.2. Ergebnisse der Messungen des CO₂-Verlustes nach BLOM UND LUND (bei 23 °C)

Flaschenart	CO ₂ -Verlust pro Woche in %	CO ₂ -Verlust pro halbem Jahr in %
Glasflasche	0,07	1,85
ML	0,45	10,8
SCA	0,52	12,6

4.4 Gaschromatographische Messung der O₂- und CO₂-Permeation durch Kunststofffolien

Gemessen wurde der Gasdurchgang durch eine PET-Folie mit einer Dicke von 12 µm. In Bild 4.4.1 sind Messergebnisse für die CO₂-Durchlässigkeit dargestellt. Hierbei sind die Ergebnisse für verschiedene Konzentrationen des Testgases im Prüfgas einander gegenübergestellt. Dargestellt sind die Mittelwerte aus verschiedenen Messungen. Die Fehlerbalken stellen den jeweils in einer Fehlerrechnung aus den Einzelmessungen ermittelten größten und kleinsten Fehler (Standardabweichung) dar. Bild 4.4.2 zeigt die Ergebnisse der Messungen der O₂-Durchlässigkeit.

Die Permeation von O₂ und auch von CO₂ ist jeweils am kleinsten, wenn der Anteil im Prüfgas 50 % beträgt. Die größten Werte für die Permeation ergeben sich beim Verwenden von Reingasen als Prüfgas. Die Permeationswerte beim Verwenden von Drittelgas sind sowohl für O₂ als auch für CO₂ etwas größer als bei einem Gasanteil von 50 % im Prüfgas.

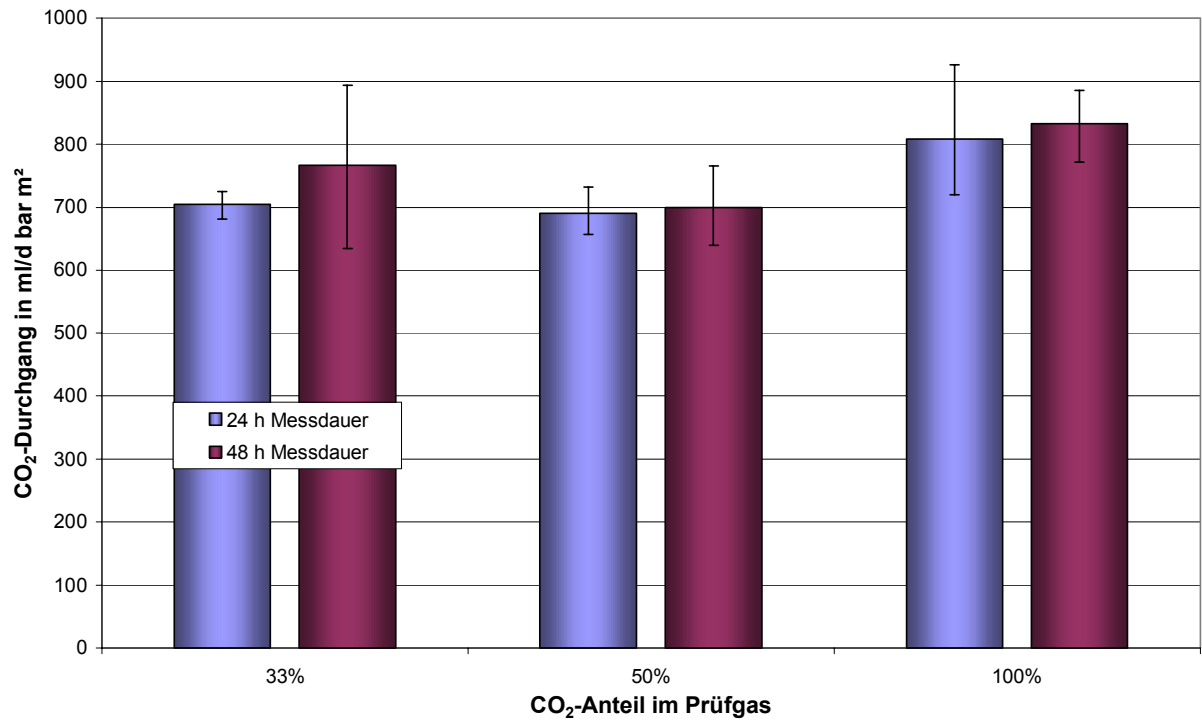


Bild 4.41. Ergebnisse der Messung der CO₂-Durchlässigkeit durch 12 μm dicke PET-Folie (Mittelwerte und Standardabweichungen)

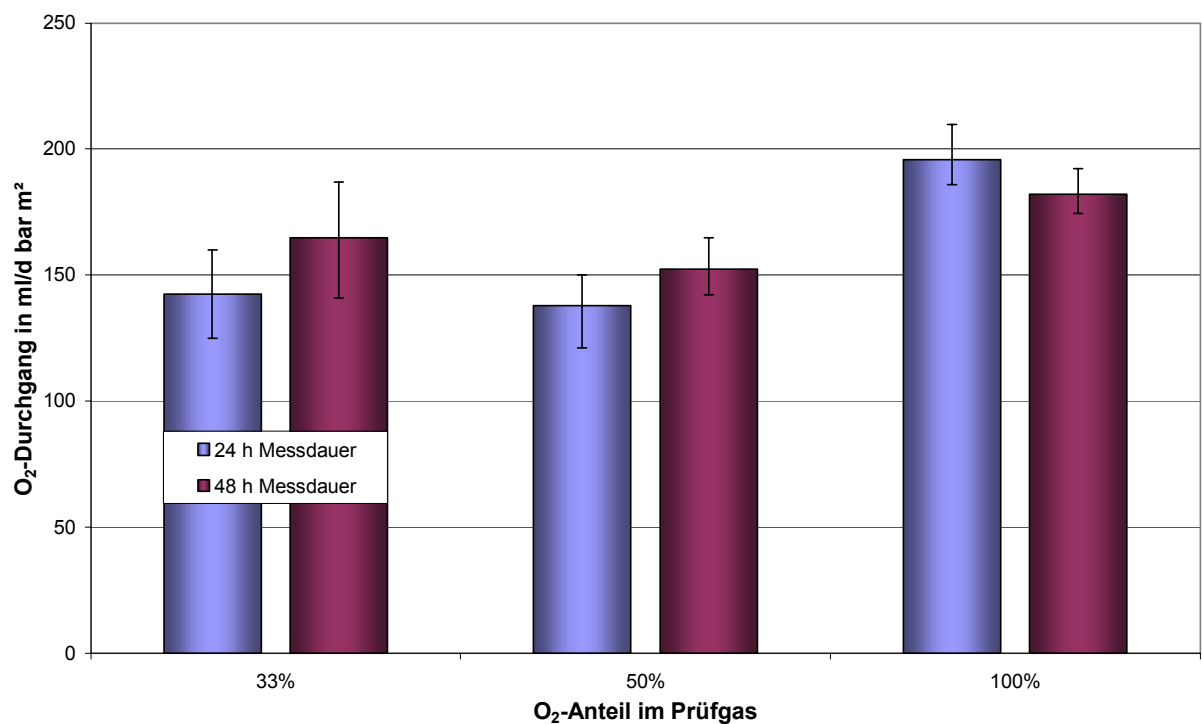


Bild 4.4.2. Ergebnisse der Messung der O₂-Durchlässigkeit durch 12 μm dicke PET-Folie (Mittelwerte und Standardabweichungen)

4.5 Diskussion der Messergebnisse und Berechnungen zur Gasdurchlässigkeit

Die Messung der O_2 -Durchlässigkeit von Kunststofffolien und Kunststoffformteilen wird in der Regel nach einem genormten Verfahren durchgeführt (DIN 53 380 Teil 3 [26]). Die O_2 -Durchlässigkeit sämtlicher Flaschen und Verschlüsse wurden mit diesem Verfahren bestimmt. Legt man zugrunde, dass Bier nach dem Eintritt von 1 mg (O_2)/l als geschmacklich verdorben anzusehen ist, kann man den verschiedenen Flaschen aus den so ermittelten Messwerten eine rechnerische Haltbarkeit für das in diese Flaschen abgefüllte Bier zuordnen. Die sich so ergebenden Haltbarkeiten liegen bei etwa einem halben Monat für die gemessene PET-Flasche, für die PEN_{EW} -Flasche bei etwa vier Wochen, für die Flaschenart ML bei etwa 2,5 Monaten und für die Flaschenart CO_X bei über sieben Monaten. Die rechnerische Haltbarkeit für die Flaschenart SCA ist nicht ermittelbar, da die O_2 -Durchlässigkeit mit diesem Messsystem bei aktivem Scavenger nicht mehr zu erfassen ist. Das heißt, dass durch die geringe O_2 -Durchlässigkeit die Haltbarkeit des Bieres durch den O_2 -Eintritt nicht begrenzt wird. Einschränkender Faktor ist aber die begrenzte O_2 -Aufnahmekapazität des O_2 -Scavengers. Bei einer im Vorfeld dieser Arbeit am Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik durchgeführten Untersuchung wurde festgestellt, dass sich die rechnerische und die tatsächliche Haltbarkeit des Bieres beim Lagern in Kunststoffflaschen deutlich unterscheiden. Eine Ursache hierfür liegt in der O_2 -Lösung im Kunststoff. Bei der Messung des O_2 -Durchganges mittels Gas-in-Gas-Messung (MOCON) wird die O_2 -Permeation in der stationären Phase der Permeation erfasst. Der im Kunststoff gelöste O_2 (Kapitel 4.2) geht hier nicht in die Berechnung mit ein. Würde der im Kunststoff gelöste O_2 für die Berechnung der theoretischen Haltbarkeit mit erfasst, würde das die rechnerische Haltbarkeit noch verkürzen. Bei Flaschen aus Monomaterialien erweist sich die Einbeziehung des gelösten O_2 in die Berechnung der theoretischen Haltbarkeit als vergleichsweise einfach. Bei Flaschen, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind wird diese Berechnung wesentlich komplizierter, da in den verschiedenen Materialschichten verschieden große Konzentrationen von O_2 vorliegen. Bei Flaschen, die eine Scavenger-Schicht aufweisen, kann nicht davon ausgegangen werden, dass der gesamte, in der Innenschicht der Flasche gelöste O_2 in das Flascheninnere wandert. Um die Scavenger-Schicht herum tritt nach dem Aktivieren durch eine relative Feuchte von mehr als 95 % eine Verarmung an freiem O_2 ein, so dass auch der in der inneren Schicht gelöste O_2 nicht ausschließlich in das Flascheninnere permeiert (Bild 4.5.1). Ein kleiner Teil des hier gelösten O_2 wird von der Scavenger-Schicht absorbiert. Bei Flaschen, die eine Innenbeschichtung aufweisen, spielt der im Kunststoff gelöste O_2 beim Ermitteln der rechnerischen Haltbarkeit kaum eine Rolle, da hier der begrenzende Faktor der Permeation die Beschichtung ist. Bei der Messung mittels MOCON macht sich das dadurch bemerkbar, dass diese Art von Flaschen nur eine sehr geringe Spüldauer benötigen, bis man einen konstanten (stationären) Messwert erhält.

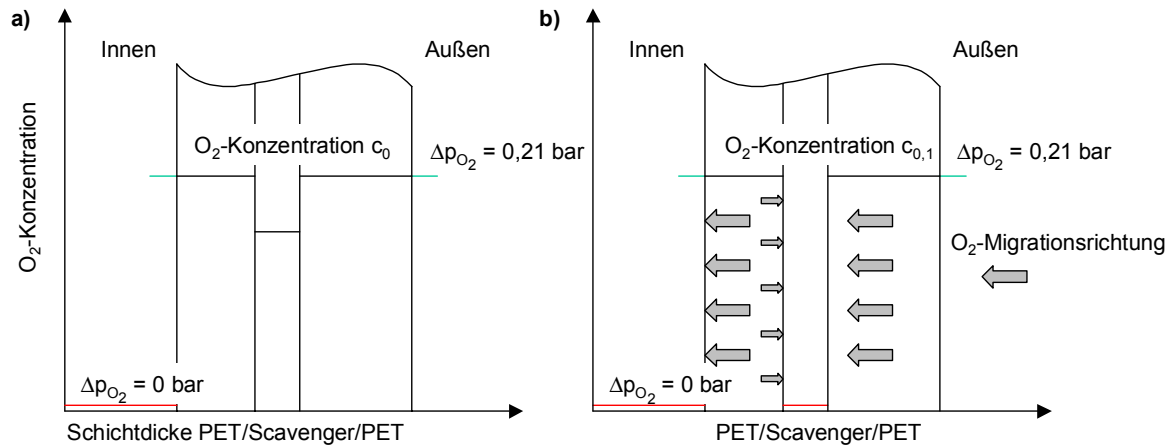


Bild 4.5.1. O₂-Konzentrationen in einer Scavenger-Flasche nach dem Befüllen bei noch nicht aktiviertem (a) und aktiviertem (b) Scavenger (qualitative Darstellung)

Das Problem der O₂-Lösung im Kunststoff kann vermieden werden, wenn die Flaschen inline hergestellt werden, das heißt, wenn Blasmaschine und Füller miteinander verblockt werden. Bei den hohen Verarbeitungstemperaturen von PET oder PEN ist kaum noch O₂ im Material gelöst. Wenn also Flaschen unmittelbar nach dem Herstellen befüllt werden, ist weniger O₂ im Kunststoff gelöst.

Eine weitere Ursache dafür, dass die rechnerische Haltbarkeit, die mit den Werten der MOCON-Messung ermittelt werden können, nicht mit der tatsächlichen Haltbarkeit übereinstimmt, ist, dass die Vorgänge an den Grenzschichten bei einem Gas-in-Gas-Übergang andere sind als bei einem Übergang des gelösten O₂ in eine Flüssigkeit. Diese Vermutung wurde durch die Messung des O₂-Eintritts in abgefüllte Flaschen mittels einer Clark-Elektrode bestätigt. Ein Vergleich der Messwerte, die für die PET-Flaschen durch die beiden Verfahren ermittelt wurden zeigt, dass sich hier unterschiedliche rechnerische Haltbarkeiten ergeben. Mit den durch MOCON-Messung ermittelten Messwerten errechnet sich eine theoretische Haltbarkeit von nur einem halben Monat. Die Messung des O₂-Eintritts mittels Clark-Elektrode ergibt aber eine rechnerische Haltbarkeit von etwas mehr als einem Monat. Vergleicht man aber die Messwerte der CO_x-Flasche, die man aus beiden Messverfahren erhält, so stellt man fest, dass in diesem Fall die rechnerische Haltbarkeit der mit MOCON ermittelten Werte die gleiche ist, wie die der mittels Clark-Elektrode ermittelten Werte (7,2 und 7,3 Monate). Das liegt darin begründet, dass die Gaspermeation durch die Beschichtung nur durch Poren passiert [96]. Die O₂-Moleküle treten aus dem Kunststoff in die Poren der Beschichtung ein. Dieser Vorgang ähnelt prinzipiell dem Gas-in-Gas-Übergang. Bier ist aber mit Wasser in sofern nicht zu vergleichen, als es sich bei Bier um eine reaktive Flüssigkeit handelt und dass eintretender Sauerstoff, der in das mit Bier befüllte Gebinde permeiert, chemisch gebunden wird. Bei der Messung des O₂-Eintritts mittels Clark-Elektrode steigt der Gehalt an Sauerstoff und somit auch der O₂-Partialdruck im Gebinde während der Lagerdauer an.

Durch die Berechnung der O₂-Konzentration im abgefüllten Gebinde konnte gezeigt werden, dass sich in der Flasche erst nach einer bestimmten Zeitspanne eine Gleichgewichtskonzentration im Bier einstellt. Die Zeitdauer bis zum Ausbilden der Gleichgewichtskonzentration ist

nur abhängig von der Durchlässigkeit der Flasche und der Geschwindigkeit, mit welcher der O_2 im Bier mit den Bierinhaltsstoffen reagiert. Sie ist aber nicht abhängig von der Anfangskonzentration c_0 des im Bier gelösten O_2 . Das heißt, dass sich auch erst nach dem Einstellen der Gleichgewichtskonzentration eine konstante Partialdruckdifferenz zwischen Außen- und Innenseite der Verpackung ergibt. Die Messwerte, die man durch die MOCON-Messung erhält, werden aber bei einer konstanten Druckdifferenz bestimmt. Die Zeitdauer bis zum Einstellen dieser konstanten Partialdruckdifferenz kann – wie im Berechnungsbeispiel gezeigt – abhängig von der Geschwindigkeitskonstante einige Tage bis zu einigen Wochen betragen. Das ist eine weitere Ursache dafür, dass die rechnerische Haltbarkeit des Bieres, die man mit den MOCON-Messwerten ermittelt, nicht mit der tatsächlichen Haltbarkeit übereinstimmt. Der O_2 -Eintritt, der mittels MOCON-Messwerten berechnet wird, kann nur ein Orientierungswert sein, da bei den so ermittelten Werten die bestehenden Partialdruckdifferenzen in der abgefüllten Verpackung nicht berücksichtigt werden. Bei der Berechnung des O_2 -Eintritts in das Bier muss also auch die Zeit bis zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration berücksichtigt werden.

Es hat sich also gezeigt, dass der O_2 -Durchgang durch Kunststoffflaschen abhängig vom darin befindlichen Medium ist – Gas oder aber Wasser. Eine Ursache für dieses Phänomen ist die relative Feuchte im Kunststoff. Auch bei Gas-in-Gas-Messungen wurde gezeigt, dass der Gasdurchgang abhängig von der relativen Feuchte des Kunststoffes ist [118, 119]. Aber nicht nur die relative Feuchte allein beeinflusst den Durchgang von Gasen durch Kunststoffe. Wenn Gasgemische vorliegen, wird der Gasdurchgang durch den Kunststoff durch die Konzentrationen der einzelnen Gase beeinflusst. Die verschiedenen Gase konkurrieren bei der Lösung im Kunststoff um die im Lösungs-Diffusions-Modell beschriebene Spalte, so dass beim Vorliegen von Gasgemischen eine kleinere Permeation der Einzelgase zu erwarten ist. Die gaschromatographische Messung des Gasdurchgangs an einer PET-Folie sollte das zeigen. Die Messungen ergaben, dass beim Verwenden von Reingasen für die Durchlässigkeitsmessung die Permeationswerte größer sind als beim Messen mit Gasgemischen. Die Permeationswerte für CO_2 und für O_2 sind am kleinsten, wenn diese beiden Gase als „Halbgas“ (50 % CO_2 und 50 % O_2) verwendet werden. Das Beimengen von N_2 zum Gasgemisch (Messungen mit „Drittelgas“) wirkt sich nur wenig auf den Gasdurchgang von O_2 und CO_2 aus. Auch die Messdauer hat wenig Einfluss auf die Messergebnisse. Das lässt darauf schließen, dass in dieser dünnen Folie auch schon nach kurzer Zeit eine vollständige Lösung der Prüfgase stattgefunden hat.

Es hat sich also gezeigt, dass die Permeation von O_2 und CO_2 sowohl abhängig davon ist, ob im Flascheninneren eine Gasphase vorliegt oder eine Flüssigkeit eingefüllt ist als auch davon, ob ein Gasgemisch vorliegt oder ob nur ein Gas durch die Flaschenwand permeiert. Auch die relative Feuchte des Kunststoffes besitzt einen Einfluss auf die Permeationseigenschaften.

Die Messungen der O_2 -Durchlässigkeit bei verschiedenen Verschlussarten hat gezeigt, dass Kronenkorken gegenüber Kunststoffschraubverschlüssen mit gleichen Dichtungsmassen kleinere Durchlässigkeiten aufweisen. Grund hierfür ist, dass bei diesen verschiedenen Verschlussarten die Vorgänge beim Eintritt von Sauerstoff unterschiedlich sind. Beim Kronenkorken kann der O_2 nur durch die Dichtung in das Gebinde permeieren (Bild 4.5.2). Bei

Verschlüssen aus Kunststoff kann zusätzlich auch noch O_2 durch das Verschlussmaterial selbst permeieren (Bild 4.5.3).

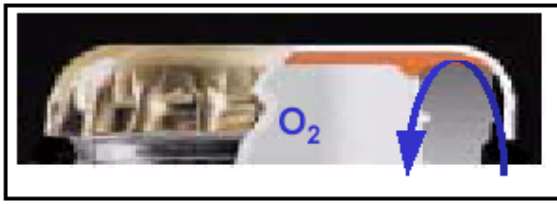


Bild 4.5.2. O_2 -Durchgang durch Kronenkorken [117]

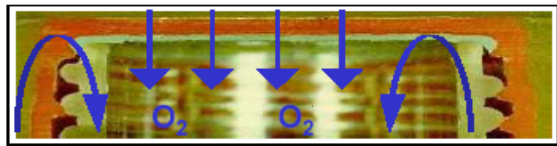


Bild 4.5.3. O_2 -Durchgang durch Kunststoffverschlüsse [117]

Bei den Kronenkorken bieten PVC-haltige Dichtungsmassen und Standard-PVC-freie Dichtungsmassen die kleinsten Sauerstoffbarrieren. Bei 0,21 bar O_2 -Partialdruck besitzen diese eine Durchlässigkeit von etwa $2,4 \mu\text{g}$ und Tag. Das entspricht einem O_2 -Eintritt von etwa $0,35 \text{ mg}$ in einem halben Jahr. Bei einem Halblitergebinde wird das Produkt in einem halben Jahr allein durch den Verschluss mit etwa $0,7 \text{ mg}$ pro Liter belastet. Eine wesentliche Verbesserung stellen Compounds mit einem so genannten Barrierliner dar.

Bei diesen beträgt der O_2 -Eintritt in etwa nur noch ein Fünftel verglichen mit der oben dargestellten Dichtungsmasse. Das Produkt wird also nur noch mit etwa $0,18 \text{ mg/l}$ in einem halben Jahr belastet. Bei Kronenkorken mit Scavenger-Compounds ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein O_2 -Eintritt mehr nachweisbar. Theoretisch wird die Haltbarkeit also auch beim Scavenger-Verschluss durch den Eintritt von O_2 in das Gebinde nicht mehr beeinflusst. Die Einschränkung ist hier ebenfalls die begrenzte O_2 -Aufnahmekapazität der O_2 -Scavengers.

Die Standard-Kunststoffschraubverschlüsse weisen eine Durchlässigkeit von etwa $3,6 \mu\text{g}$ pro Tag auf. Das entspricht einer Belastung des Getränkes von $1,3 \text{ mg/l}$ in einem halben Jahr. Der O_2 -Durchgang bei den Verschlüssen mit Barrierliner betrug nur noch $1,34 \mu\text{g}$ pro d. Das bedeutet eine Belastung des Bieres mit etwa $0,5 \text{ mg/l}$ im halben Jahr. Eine Kombination von Barrierliner und Scavenger im Kunststoffverschluss sorgt dafür, dass der O_2 -Durchgang nicht mehr messbar ist.

Füllt man nun Bier in Flaschen mit einem Scavenger in der Barrierschicht und verschließt diese mit einem Kronenkorken mit Scavenger im Compound oder aber mit einem Kunststoffschraubverschluss mit Barrierliner und Scavenger, tritt während des Lagerns nahezu kein O_2 in das Bier ein. Ist nun die Kapazität des O_2 -Absorbers ausreichend, ist das Bier bis zum Erreichen des MHD vor dem Eintritt von O_2 durch den Verschluss geschützt.

Problematisch bleibt aber auch hier die O_2 -Aufnahme beim Abfüllen. Wenn Kunststoffflaschen geometrische Ähnlichkeit mit Glasflaschen haben und auch ähnliche Außenabmessungen haben, resultiert aus der kleineren Wandstärke ein größeres Randvolumen bei den Kunststoffflaschen. Das heißt, dass beim Abfüllen größere Mengen Luft im Flaschenhals verbleiben können als bei Glasflaschen. Zusätzlich können Kunststoffflaschen auf Grund der geringen physikalischen Stabilität nicht evakuiert werden, wodurch das im Flaschenhals verbleibende Gasgemisch einen vergleichsweise hohen O_2 -Anteil aufweist. Der O_2 im Flaschenhals sollte nun mit dem Scavenger in der Flaschenwand oder im Compound im Kronenkorken bzw. in der Dichtscheibe des Kunststoffverschlusses reagieren. Der Scavenger

benötigt aber 6-8 h bis er durch die erhöhte Feuchte aktiviert wird. Nach drei bis vier h ist aber schon fast kein O₂ im Bier mehr messbar. Durch den Scavenger kann also der beim Abfüllen eingetragene O₂ kaum abgefangen werden.

Um die O₂-Aufnahme beim Abfüllen von Kunststoffflaschen zu reduzieren, gibt es verschiedene Lösungsansätze. Eine Möglichkeit ist, die Flaschen vor dem Befüllen intensiv mit CO₂ zu spülen. Dadurch kann der O₂-Anteil des in der Flasche verbleibenden Gasgemisches bei 3- bis 4fachem CO₂-Verbrauch deutlich reduziert werden (siehe Kapitel 3.4.1). Ein anderer Lösungsansatz ist, den im Flaschenhals verbleibenden O₂ durch das Einspritzen von flüssigem N₂ zu verdrängen. Beim Verwenden von herkömmlichen HDE-Systemen wird der O₂ im Kopfraum nur dann deutlich reduziert, wenn die Flaschen überschäumen. Aber gerade bei Kunststoffflaschen mit Schraubverschluss können durch das Überschäumen anhaftende Bierreste zu mikrobiologischen Problemen führen [149]. Bei Versuchen im Technikum der Firma Krones AG in Neutraubling konnte gezeigt werden, dass beim Einspritzen von N₂ in den Kopfraum der O₂ im Flaschenhals auch ohne Überschäumen deutlich reduziert werden konnte. Diese Methode ist vergleichsweise kostenintensiv bei der Anschaffung und den Betriebskosten. Allerdings kann durch den Verzicht auf das Überschäumen eine Einsparung an Bier erreicht werden. Abhängig von der abgefüllten Biermenge kann sich eine Anschaffung einer solchen N₂-Einspritzanlage rechnen und dadurch kann zusätzlich die mikrobiologische Sicherheit beim Abfüllen erhöht werden.

Beim Messen des CO₂-Verlustes während des Lagerns beim technischen Abfüllversuch konnte gezeigt werden, dass während eines halben Jahres Lagerdauer der CO₂-Verlust sowohl bei den ML-Flaschen als auch bei den SCA-Flaschen nur etwas mehr als 10 % beträgt. Da die Messungen des CO₂-Gehaltes direkt nach der Abfüllung mittels der Methode nach ZAHM UND NAGEL durchgeführt wurde, konnte tatsächlich nur der Verlust durch CO₂-Permation während des Lagerns ermittelt werden. Die anfänglichen Messwerte direkt nach dem Abfüllen waren nicht mit den nach BLOM UND LUND ermittelten Werten vergleichbar. Der Verlust an CO₂ im Bier durch die Lösung von CO₂ im Kunststoff und durch die druckbedingte Ausdehnung der Flaschen konnte also nicht festgestellt werden. Bei den Verkostungen nach 28 Wochen Lagerdauer wurden die Biere aus diesem Versuch aber immer noch als rezent eingestuft. Es ist also davon auszugehen, dass der anfängliche CO₂-Verlust und der CO₂-Verlust während des Lagerns durch ein erhöhtes Karbonisieren vor dem Abfüllen ausgeglichen werden kann und so die Rezens während der gesamten Lagerdauer angenehm bleibt. Sowohl die ML-Flaschen als auch die SCA-Flaschen haben also nicht nur eine vergleichsweise große O₂-Barriere, sondern auch eine vergleichsweise gute CO₂-Barriere.

Zum Messen des CO₂-Verlustes bei in PEN-Flaschen abgefülltem Bier wurden diese unter verschiedenen Bedingungen gelagert. Bei den in normaler Atmosphäre gelagerten Flaschen wurde ein CO₂-Verlust von über 20 % im halben Jahr festgestellt. Im Vergleich mit den Multilayer-Flaschen zeigen die PEN-Flaschen eine um die Hälfte kleinere CO₂-Barriere. Bei den PEN-Flaschen wird also die Haltbarkeit des Bieres nicht nur durch den hohen O₂-Eintritt gefährdet, sondern auch durch den vergleichsweise hohen CO₂-Verlust. Um die Temperatureinflüsse auf die Haltbarkeit des Bieres während des Lagerns in diesen PEN-Flaschen zu untersuchen, wurde ein Teil der befüllten Flaschen bei 6 °C gelagert. Es konnte gezeigt werden,

dass durch diese tiefere Lagertemperatur der CO₂-Verlust deutlich reduziert wird. Es wurde nur noch ein CO₂-Verlust von 11 % gemessen. Die Gaspermeation bei tieferen Lagertemperaturen ist wesentlich reduziert. Bei der O₂-Durchlässigkeit verhält es sich ebenso. Senkt man also die Lagertemperaturen kann dadurch der O₂-Eintrag in das abgefüllte Gebinde reduziert werden. Würde man also das abgefüllte Bier in einer ununterbrochenen Kühlkette zum Kunden bringen, könnte auf diese Weise die Haltbarkeit verlängert werden. Nicht nur der O₂-Eintrag und der CO₂-Verlust wären kleiner (Tabelle 4.3.1). Die Alterungsreaktionen im Bier laufen bei niedrigeren Temperaturen langsamer ab als bei normalen Lagertemperaturen.

Ein weiterer Teil der PEN-Flaschen wurde in einer Atmosphäre mit erhöhtem O₂-Partialdruck gelagert. Hier werden die Beobachtungen bestätigt, die schon bei der Gasdurchlässigkeitsmessung mittels Lyssy gemacht wurden. Bei erhöhtem O₂-Partialdruck ist der gemessene CO₂-Verlust kleiner als der bei den in normaler Atmosphäre gelagerten Flaschen.

4.6 Migrationsuntersuchungen

In den nachfolgenden Bildern (Bild 4.6.1 und 4.6.2) sind die Ergebnisse der Analyse der Summe der remigrierten Alterungskomponenten der Flaschenart PEN_G und der Flaschenart PEN dargestellt. Die Ergebnisse, die in den Bildern mit (+1) dargestellt sind, bezeichnen diejenigen Proben, welche vor dem Befüllen mit Simulans nochmals einer Laugenreinigung unterzogen wurden. Gemessen wurde jeweils die Konzentration von AK im Biersimulans (mindestens zwei verschiedene Flaschen pro Messwert).

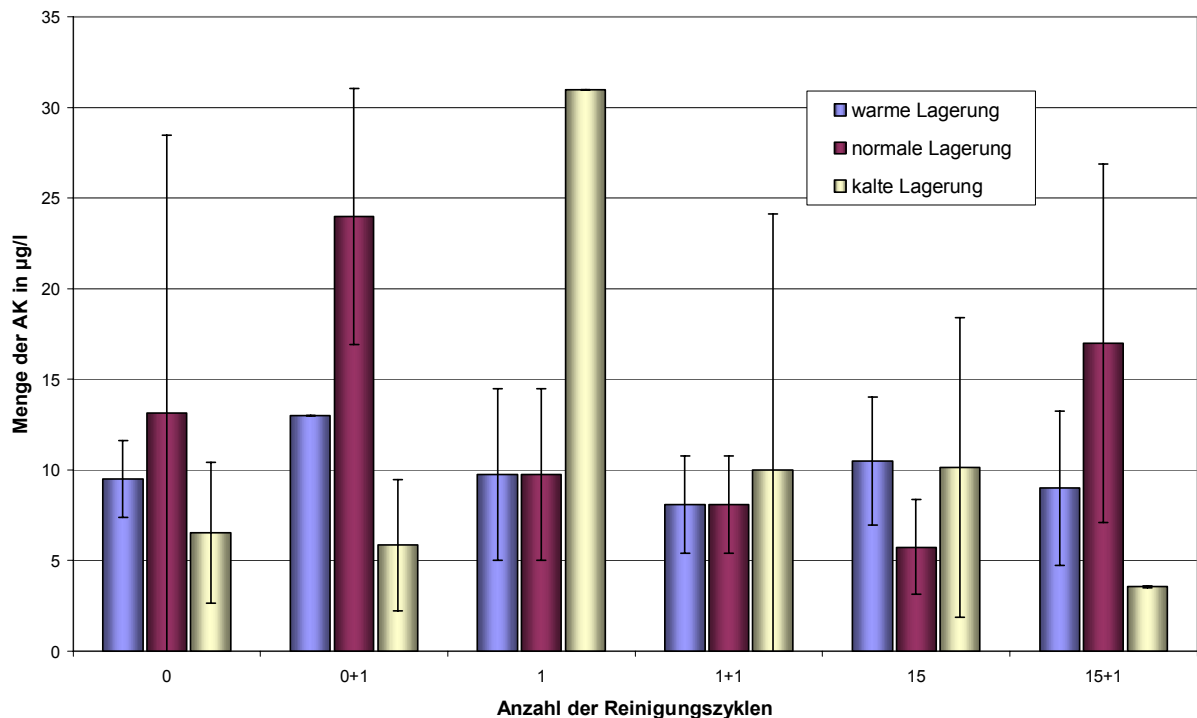


Bild 4.6.1. Menge der remigrierten Alterungskomponenten nach verschiedenen Lagerbedingungen und verschiedenen häufigen Reinigungen (Flaschen: PEN)

Die größten Werte an remigrierten AK wurden nach dem kalten Lagern des Bieres und ohne nochmalige Laugereinigung vor dem Befüllen mit Biersimulans gemessen. Bei Flaschen, die

keinmal vor dem Befüllen mit Bier gereinigt wurden und einmal mit Lauge gereinigt, bevor sie mit Biersimulans befüllt wurden, wurden ebenfalls eine große Menge an remigrierten AK im Biersimulans festgestellt. Die restlichen Messergebnisse unterschieden sich nicht deutlich voneinander.

Bei den PEN_G-Flaschen zeigten sich die größten Messwerte bei den Flaschen, die vor dem Befüllen mit Bier gereinigt, anschließend normal oder kalt gelagert und auch vor dem Befüllen mit Biersimulans nochmals mit Lauge gereinigt wurden. Die Ergebnisse der forciert gelagerten Flaschen unterschieden sich nicht deutlich voneinander.

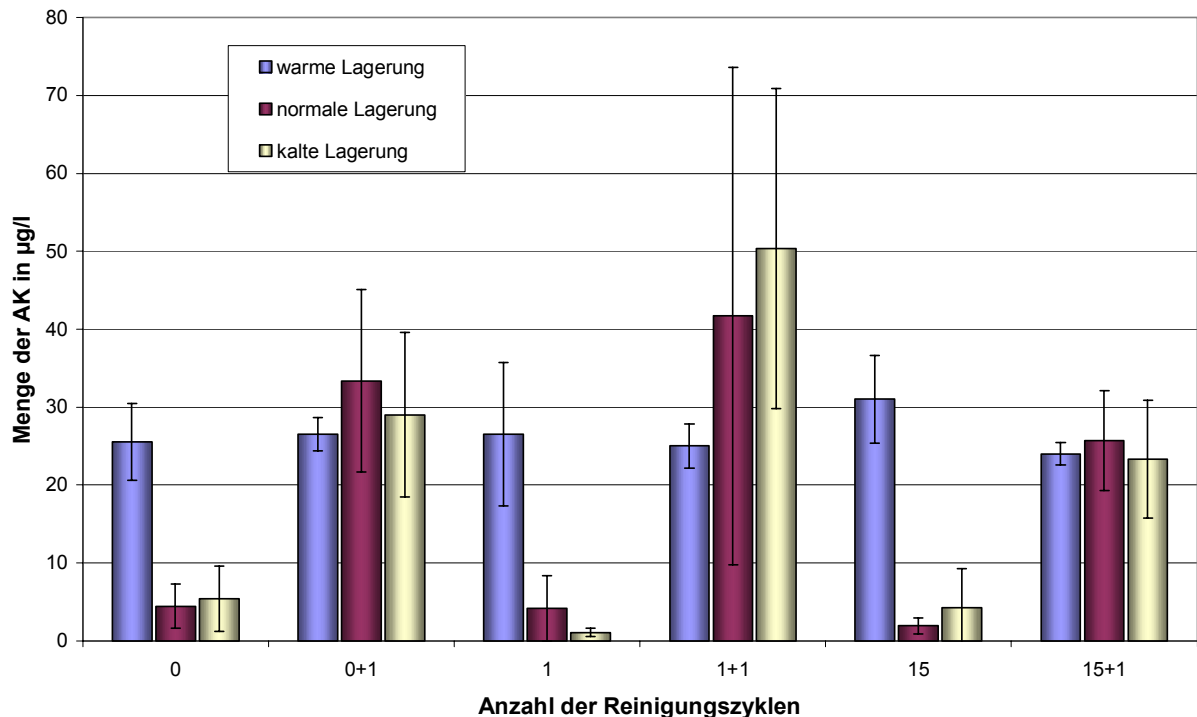


Bild 4.6.2. Menge der remigrierten Alterungskomponenten nach verschiedenen Lagerbedingungen und verschieden häufigen Reinigungen (Flaschen: PEN_G)

Die Bilder 4.6.3 bis 4.6.5 zeigen den Vergleich der beiden Flaschenarten bei verschiedenen Lagerbedingungen.

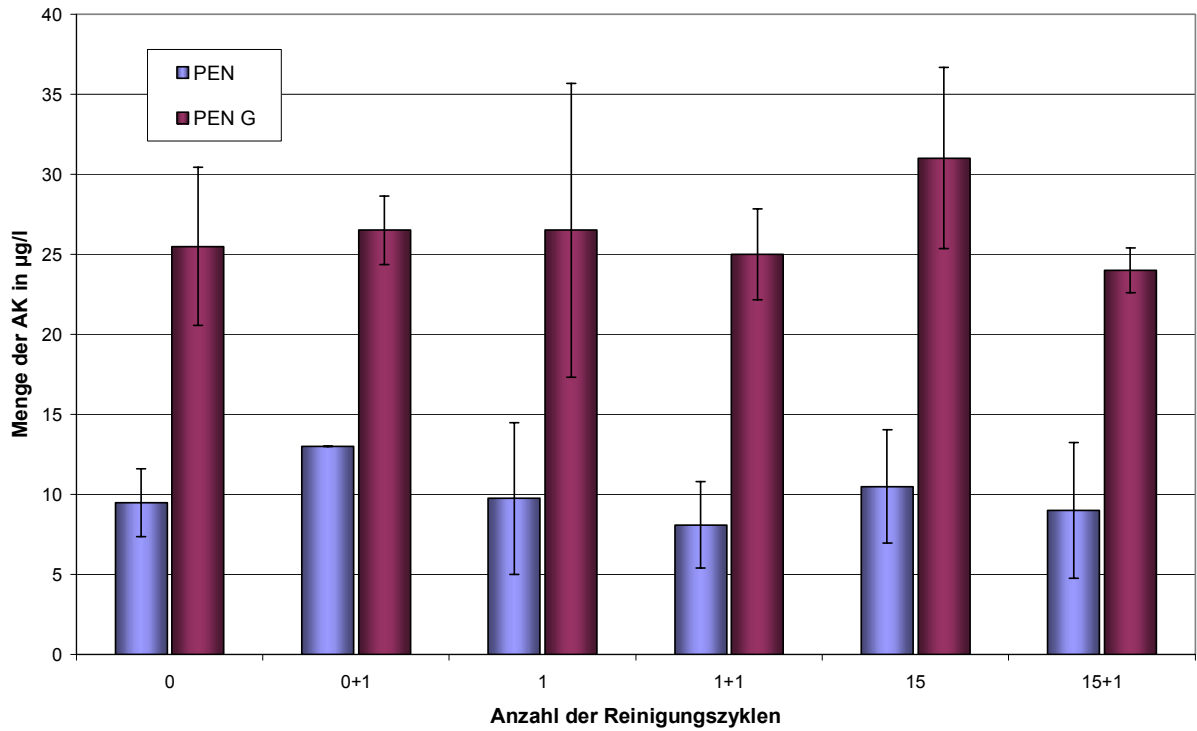


Bild 4.6.3. Vergleich der Ergebnisse der Messungen der remigrierten Alterungskomponenten verschiedener Flaschenarten nach verschieden häufigen Reinigungen und warmer Lagerung (Mittelwerte und Standardabweichungen)

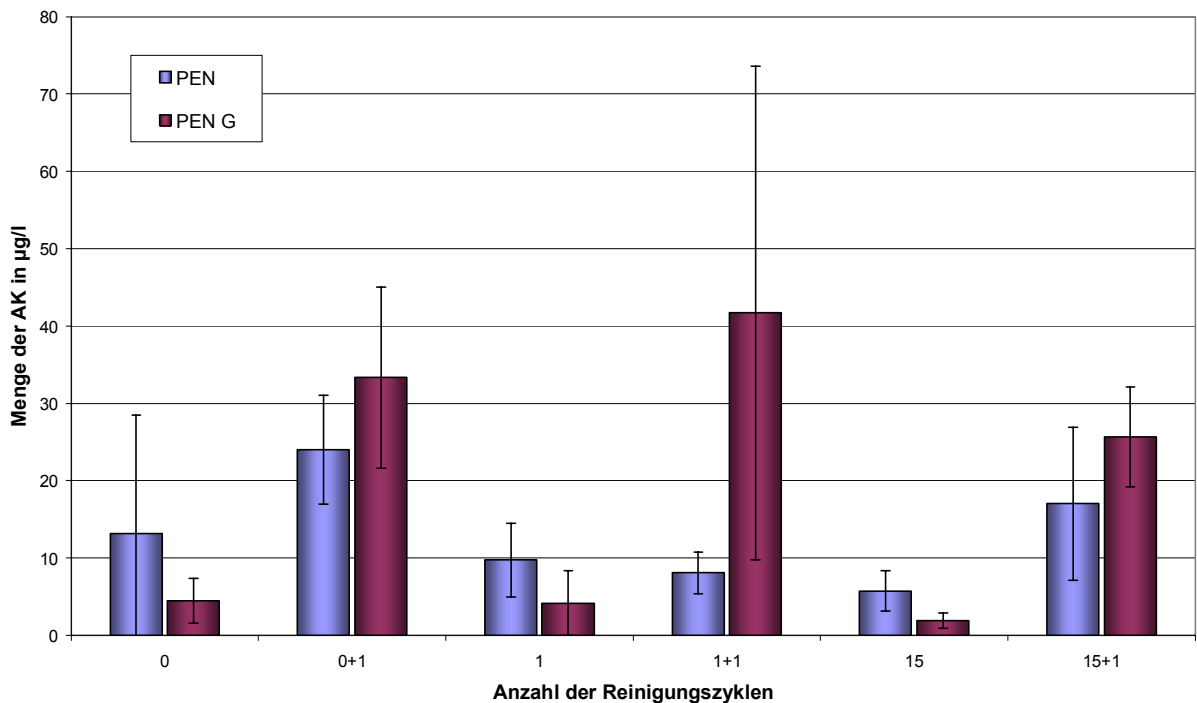


Bild 4.6.4. Vergleich der Ergebnisse der Messungen der remigrierten Alterungskomponenten verschiedener Flaschenarten nach verschieden häufigen Reinigungen und normaler Lagerung (Mittelwerte und Standardabweichungen)

Der Vergleich der Messergebnisse nach dem normalen Lagern und auch nach dem warmen

Lagern des Bieres zeigte bei der Flaschenart PEN_G die größten Konzentrationen an remigrierten AK im Biersimulans.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Versuchsreihe der kalten Lagerung wurden die höchsten Konzentrationen an remigrierten AK in den PEN_G-Flaschen gefunden. Beim warmen Lagern ist ein Einfluss der Reinigungshäufigkeit kaum mehr auszumachen. Der Einfluss der Lagertemperatur überwiegt hier den der Reinigungshäufigkeit.

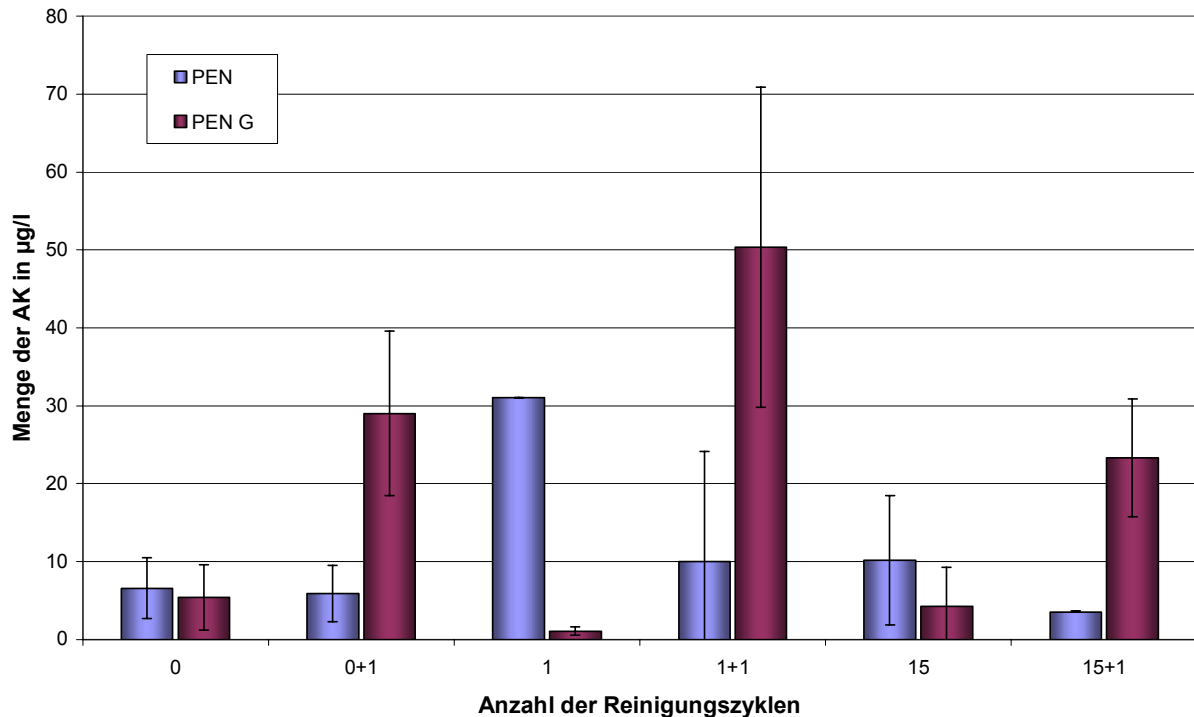


Bild 4.6.5. Vergleich der Ergebnisse der Messungen der remigrierten Alterungskomponenten verschiedener Flaschenarten nach verschieden häufigen Reinigungen und kalter Lagerung (Mittelwerte und Standardabweichungen)

4.7 Diskussion der Ergebnisse der Migrationsuntersuchungen

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass keine messbare Migration von Bieraromastoffen in die Flaschenwand von PEN-Flaschen stattfindet. Anders bei den Alterungskomponenten des Bieres. Es wurde nachgewiesen, dass eine Migration von AK in die Flaschenwand stattfindet. Die Menge der migrierten AK ist offensichtlich abhängig von der Qualität der Flaschen. Ein direkter Vergleich der PEN-Flaschenarten zeigt, dass die Migration bei den Flaschen der Flaschenart PEN in den meisten Fällen kleiner ist als bei den PEN_G-Flaschen. Am deutlichsten wird das bei den warm gelagerten Flaschen. Beim warmen Lagern konnten unabhängig von der Reinigungshäufigkeit ähnliche Mengen an remigrierten AK gefunden werden. Anders bei den normal und kalt gelagerten Flaschen. Die Mengen an remigrierten AK war abhängig von der Reinigungshäufigkeit und der Art der Reinigung. Bei denjenigen Flaschen, die nach dem Lagern nochmals mit Lauge gereinigt wurden, bevor das Biersimulans eingefüllt wurde, war die Menge an remigrierten AK gegenüber denjenigen Flaschen, die vor dem Befüllen mit Bier gleich häufig gereinigt wurden, erhöht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Laugereinigung Einfluss auf die Oberfläche hat und so die Migration beeinflusst. Bei den warm

gelagerten Flaschen kann man hingegen vermuten, dass die Mengen an AK in der Flaschenwand vergleichsweise groß waren und so der Einfluss der Reinigungshäufigkeit vergleichsweise klein ist. Die maximalen Konzentrationen der AK, die im Biersimulans gefunden wurden, betragen etwa 10 % der in frischem Bier vorliegenden Konzentrationen. Ein Erhöhen der AK im Bier um 10 % kann sensorisch schon wahrgenommen werden [35]. Wenn Flaschen in einem Mehrwegsystem erneut mit Bier befüllt werden, wird auf Grund des Konzentrationsgefälles von AK im Bier zu AK in der Flaschenwand eine Migration nur aus dem Bier heraus in die Flaschenwand hinein stattfinden. Dies könnte sich sogar positiv auf die sensorische Haltbarkeit des Bieres auswirken. Wenn ein Teil der entstehenden AK in die Flaschenwand migriert, wird die Konzentration der AK im Bier kleiner und somit wird eine sensorische Beeinflussung erst später nachzuweisen sein. Das zweite Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass Flaschen, die in einem Mehrwegsystem mit Bier befüllt waren, für das Befüllen mit Wasser nicht geeignet sind, da hier eine sensorische Beeinflussung des Wassers zu befürchten ist.

4.8 Einfluss von Kettengleitmitteln auf die Flaschenqualität

4.8.1 Spannungsrissbildung

Bei den Untersuchungen zur Spannungsrissbildung an verschiedenen Flaschenarten (PET, PET_G, PEN) mit den Kettengleitmitteln K_{SYN} und K_{SH} hat sich gezeigt, dass das Ausbilden von Spannungsrissen nicht ausschließlich vom verwendeten Kettengleitmittel abhängt, sondern auch von der verwendeten Flaschenart. Die Ergebnisse sind im Einzelnen in den Tabellen 7.1 bis 7.3 im Anhang dargestellt. Bei den PET-Flaschen kam es beim Versuch mit Wasser zu leichten Spannungsrissen. Bei den Kettengleitmitteln entstanden bei K_{SH} starke und bei K_{SYN} mittelstarke Spannungsrisse. Die PEN_G-Flaschen haben der Druckbelastung nicht Stand gehalten und haben sich zum Teil stark verformt oder sind geplatzt. Bei den PEN-Flaschen haben sich unabhängig vom verwendeten Kettengleitmittel keinerlei Spannungsrisse gebildet.

4.8.2 Formbeständigkeit

Versuche mit PEN_{EW}-Flaschen ergaben, dass zwar keine Spannungsrisse gebildet wurden, sich die Flaschen unter den gegebenen Versuchsbedingungen aber sichtbar verformten. Eine Messung des Randvollvolumens ergab Zunahmen von bis zu 30 ml im Randvollvolumen. Veränderliche Druckbedingungen können sogar zu noch größeren Zunahmen des Randvollvolumens führen.

4.9 Untersuchungen an beschichteten Flaschen

Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen an beschichteten Flaschen sind in den nächsten Kapiteln dargestellt.

4.9.1 Stabilität der Beschichtung

Nach dem Durchführen des Drop-Tests wurde eine erneute O₂-Durchlässigkeitsmessung mittels MOCON-OxTran vorgenommen. Die O₂-Permeationswerte betragen $0,0044 \pm 0,0005$ ml/d und 0,21 bar. Die O₂-Durchlässigkeit war also um den Faktor 2,6 angestiegen. Diese Messwerte ließen vermuten, dass die Beschichtung durch die

Stoßbeanspruchung beschädigt wurde, was durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der Flaschenwand bestätigt wurde (Bild 4.9.1). Man erkennt deutliche Beschädigungen und Absplitterungen an der Beschichtung. Obwohl diese Beschädigungen sehr klein sind, können sie die stark angestiegene O₂-Durchlässigkeit erklären. Da es sich bei der Gaspermeation nicht um einen eindimensionalen Vorgang handelt, können schon kleinste Poren zu einem großen Anstieg der Gasdurchlässigkeit führen [96].

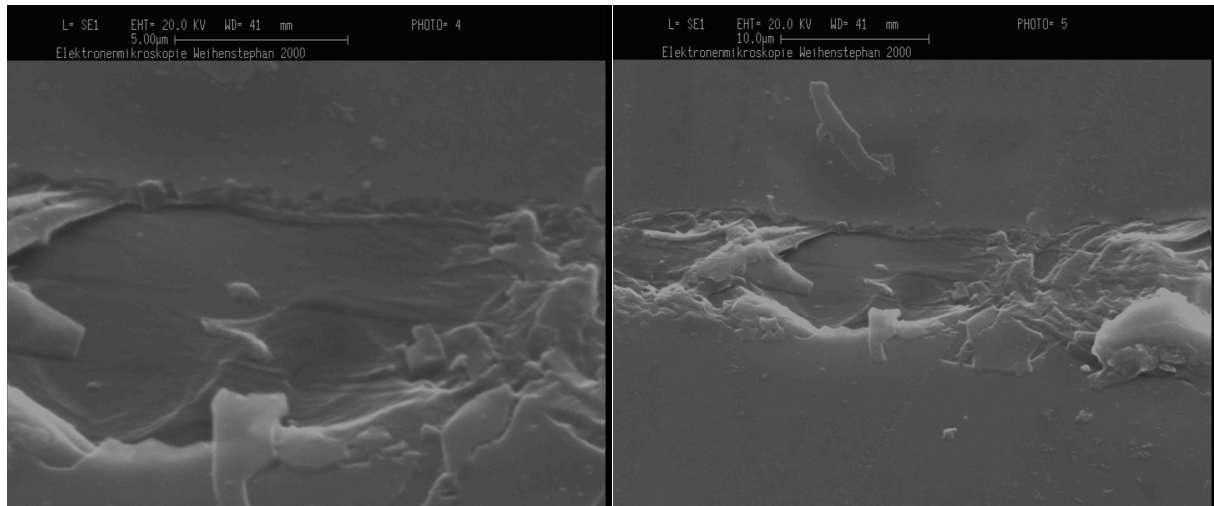


Bild 4.9.1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Innenwand einer mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Flasche (Firma Sidel) nach dem Drop-Test

4.9.2 Lagern von befüllten Flaschen bei wechselnden Temperaturbedingungen

Das abwechselnde warme und kalte Lagern ergab ebenfalls eine Zunahme der O₂-Durchlässigkeit. Die erzielten Messwerte betragen $0,0041 \pm 0,0005 \text{ ml/d}$ und $0,21 \text{ bar}$. Die O₂-Durchlässigkeit war in diesem Fall um den *Faktor 2,4* angestiegen. Durch die unterschiedliche Druckbelastung wird anscheinend die Beschichtung beschädigt oder von der Flaschenwand abgelöst, so dass größere Mengen Sauerstoff in die Flaschen hinein permeieren können. Dies entspricht den Erkenntnissen, die durch Untersuchungen von metallisierten Folien gefunden wurden [97, 136].

4.10 Reinigungsversuche

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen im Anschluss an die Reinigungsversuche sind in den Bildern 4.10.1 und 4.10.2 dargestellt. Die verschiedenen Flaschen wurden für diese erste Messung 24 h mit Trägergas gespült und anschließend wurde die O₂-Durchlässigkeit gemessen. Messungen des Randvollvolumens erbrachten keine unterschiedlichen Werte vor und nach dem Reinigen.

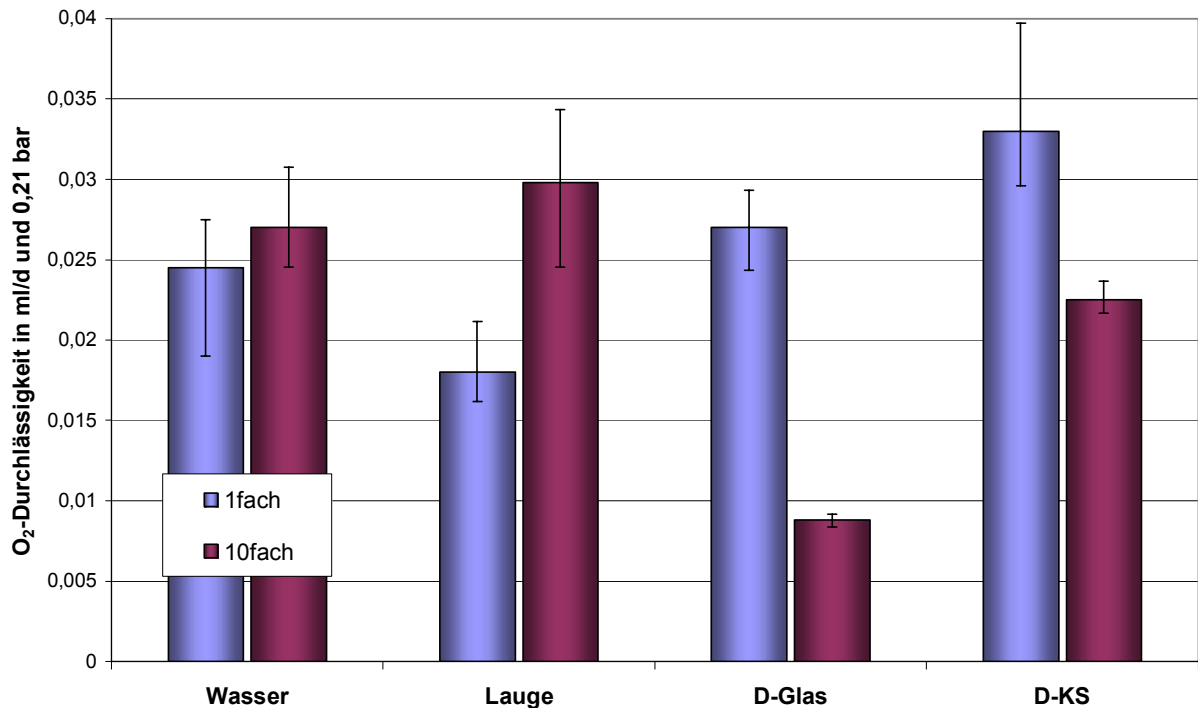


Bild 4.10.1. Messergebnisse der O₂-Durchlässigkeitsmessungen (PEN) nach 24 h Stunden Spülzeit der einmal und der 10-mal gereinigten Flaschen (Mittelwerte und Spannweiten)

Nach nur 24 h Spülzeit sind die Flaschen, die mit D-Glas behandelt wurden, dichter als die mit D-KS behandelten Flaschen. Das Detergenz D-KS sollte sich eher positiv auf die Flascheneigenschaften auswirken, während vom Detergenz D-Glas eher negative Auswirkungen zu erwarten waren. Ursache hierfür ist offensichtlich, dass die unterschiedlichen Behandlungsarten sich verschieden auf die Oberflächen der Flaschen auswirken. Die verschiedenen Behandlungsarten beeinflussen augenscheinlich die anfängliche Abgabe des Sauerstoffs in den Gasraum. Erneute Messungen mit verlängerter Spülzeit (120 h) ergaben dann auch nur kleine Unterschiede der O₂-Durchlässigkeit. Die Ergebnisse der Messungen mit langer Spülzeit sind im Bild 4.10.2 dargestellt.

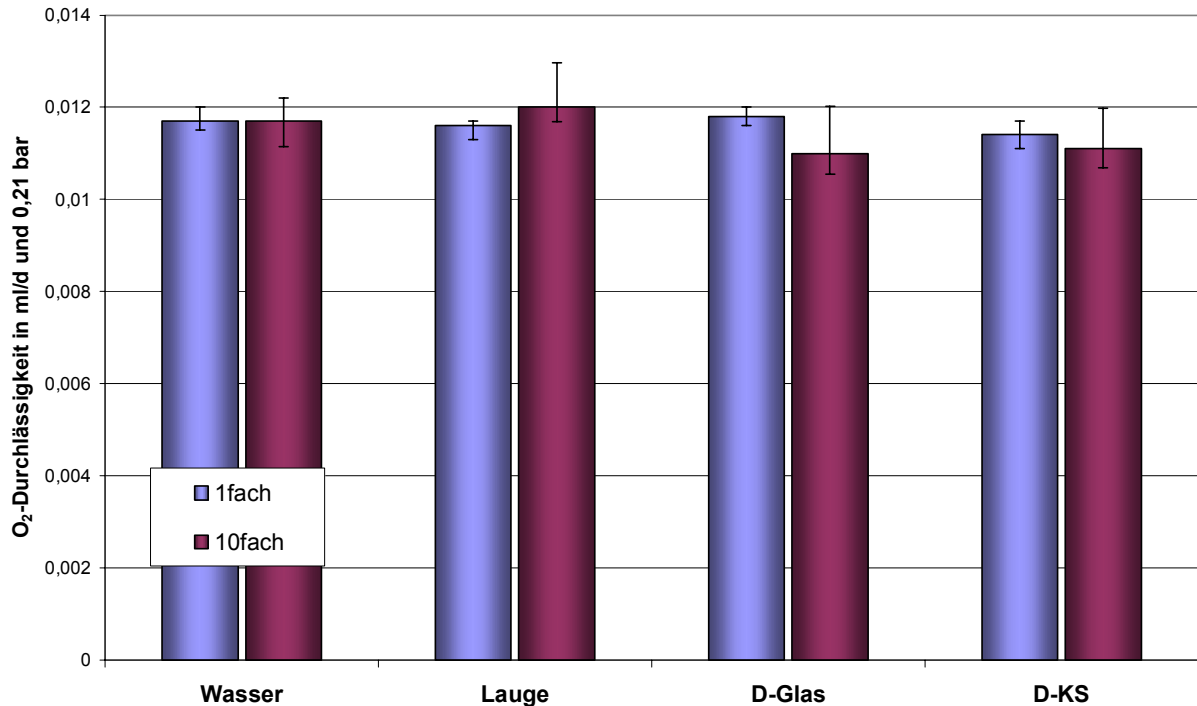


Bild 4.10.2. Messergebnisse der O₂-Durchlässigkeitsmessungen (PEN) nach 120 h Stunden Spülzeit der einmal und 10-mal gereinigten Flaschen (Mittelwerte und Spannweiten)

4.11 Diskussion der Untersuchungen zur chemisch-physikalischen Stabilität von Kunststoffflaschen

Die Bildung von Spannungsrissen scheint im Wesentlichen von der Qualität des Flaschenmaterials abzuhängen. Die PET-Flaschen zeigten vergleichsweise starke Spannungsrisse. Da PEN eine größere physikalische und eine bessere chemische Stabilität aufweist, wäre bei den PEN_G-Flaschen zu erwarten gewesen, dass sich hier weniger Spannungsrisse bilden als bei den PET-Flaschen. Da aber die PEN_G-Flaschen bei diesem Versuch stark verformt wurden, sind die Ergebnisse nicht vergleichbar. Bei den PEN-Flaschen haben sich in diesem Versuch keine Spannungsrisse gebildet. Hier zeigt sich, dass nicht allein das Material der Flaschen (PET oder PEN) für die Bildung von Spannungsrissen entscheidend ist, sondern auch die Art der Verarbeitung. Besonders die Materialverteilung (Wandstärke, Bodenbereich) kann hier von Bedeutung sein. Bei den Untersuchungen an den PET-Flaschen hat sich gezeigt, dass beim Verwenden von K_{SYN} (speziell für PET entwickelt) deutlich weniger Spannungsrisse auftreten. Versuche mit PEN_{EW}-Flaschen ergaben, dass zwar keine Spannungsrisse gebildet wurden, dass sich die Flaschen unter den gegebenen Versuchsbedingungen aber sichtbar verformten. Eine Messung des Randvollvolumens ergab Zunahmen von bis zu 30 ml im Randvollvolumen. Veränderliche Druckbedingungen können sogar zu noch größeren Zunahmen des Randvollvolumens führen. Das Verfahren zum Testen von Kettengleitmitteln ist also nicht für alle Arten von Flaschen anwendbar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an beschichteten Flaschen konnten zeigen, dass diese Flaschen zwar eine große O₂-Barriere besitzen, aber doch empfindlich gegenüber mech-

anischen Belastungen wie Stoßbeanspruchung oder Dehnung sind. Bei Stoßbeanspruchung wird die Beschichtung der Flaschen beschädigt, was durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Flascheninnenwand belegt werden konnte. Dadurch wird die O₂-Durchlässigkeit der Flaschen vergrößert. Beim Lagern der mit Bier befüllten Flaschen bei wechselnden Temperaturen dehnen die Flaschen sich bei der höheren Temperatur aufgrund des steigenden Druckes in der Flasche aus. Bei sinkender Temperatur fällt auch der Druck in der Flasche ab und das Volumen der Flasche wird wieder verringert. Eine erneute Messung der O₂-Durchlässigkeit nach Abschluss dieses Dehnungsversuches ergab ebenfalls erhöhte Werte. Obwohl die Beschichtung aus amorphem Kohlenstoff als physikalisch besonders stabil gilt [77], scheint die Beschichtung auch bei diesem Versuch beschädigt zu werden. Weiter könnte möglich sein, dass es durch die Dehnung zu einem Ablösen der Barrierschicht kommt, so dass die Gasbarriereigenschaften der Flaschen sich verschlechtern. Aber nicht nur bei beschichteten Flaschen kann eine solche mechanische Belastung durch Dehnung zu Beschädigungen führen. Bei der Inline-Herstellung kann es zur Entstehung von Spannungsrissen kommen. Dies ist speziell dann der Fall, wenn die Flaschen vor dem Befüllen keine ausreichende Abkühlstrecke haben. Wenn die noch warmen Flaschen für den Füllvorgang mit Druck beaufschlagt werden, dehnen diese sich aus und im Bodenbereich können sich Spannungsrisse ausbilden. Dieser Vorgang wird Stresscracking genannt [105]. Um Stresscracking zu vermeiden, hat die Firma Sidel ein Verfahren entwickelt, bei dem die Flaschen beim Befüllen sowohl außen als auch innen mit Druck beaufschlagt werden (Bild 4.11.1). Durch das „isobare“ Abfüllen in einer Glocke wird die Flasche beim Befüllen mechanisch nicht beansprucht. Um eine Dehnbelastung von beschichteten Flaschen zu vermeiden, empfiehlt es sich diese Abfülltechnik für Flaschen mit einer Beschichtung zu verwenden.

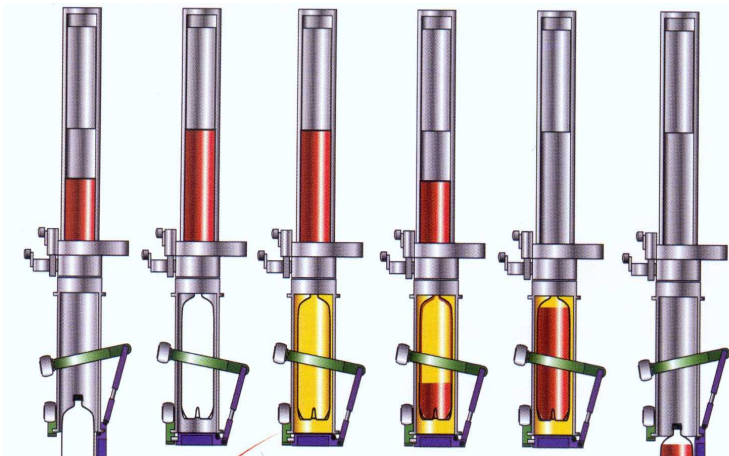


Bild 4.11.1. Schematische Darstellung der „isobaren“ Abfüllung in der Glocke [105]

In einer früheren Arbeit am Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik [50] konnte der Einfluss von Laugebehandlung auf die O₂-Durchlässigkeit von PET-Flaschen gezeigt werden. In dieser Arbeit wurden die PET-Flaschen aber nur in einem Laugebad behandelt. Abhängig von Behandlungsdauer und Laugekonzentration veränderte sich die Durchlässigkeit der PET-Flaschen. Bei einer Laugekonzentration von 1,5 % konnte hier unabhängig von der Behandlungsdauer ein Ansteigen der Durchlässigkeit beobachtet werden. Bei diesen Untersuchungen an PEN-Flaschen konnten auch die Auswirkungen der

mechanischen Belastung während des Reinigens mit erfasst werden. Die ersten Messungen der O₂-Durchlässigkeit nach dem Behandeln wurden nach nur 24 h Spüldauer (Trägergas) nach Anschluss an das MOCON-Gerät durchgeführt, was nach aller Erfahrung für diese Flaschen eine ausreichende Spüldauer war, um die O₂-Durchlässigkeit zu erfassen. Die hier gefundenen Ergebnisse konnten aber nicht hinreichend erklärt werden. Die Flaschen, die mit einem speziell für Kunststoffflaschen entwickelten Detergenz gereinigt wurden, zeigten höhere O₂-Durchlässigkeitswerte als die Flaschen die mit einem für Glasflaschen entwickelten Detergenz gereinigt wurden. Es wurde daher vermutet, dass sich die Reinigung auf die Oberfläche des Materials derart auswirkt, dass nach nur kurzer Spüldauer am MOCON-Gerät die O₂-Abgabe in den Gasraum verändert ist. Die daraufhin durchgeführten Messungen mit verlängerter Gasspülung haben gezeigt, dass durch die Reinigung kaum ein Einfluss auf die O₂-Durchlässigkeit gegeben ist. Eine Veränderung des Randvollvolumens ist nicht beobachtet worden. Das zeigt, dass diese Reinigungsbedingungen auf die physikalischen Eigenschaften von PEN-Flaschen kaum Einfluss besitzen und dass hier Reinigungstemperaturen über 60 °C kein Problem darstellen.

4.12 Technologische Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität

4.12.1 SO₂ als Antioxidans

Die erste Versuchsreihe, bei welcher SO₂ als Antioxidationsmittel eingesetzt wurde, wurde am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I abgefüllt. Die Ergebnisse der Verkostungen dieser ersten Versuchsreihe sind in den nachfolgenden Bildern (Bild 4.12.1 und 4.12.2) dargestellt. Verglichen wurde jeweils unbehandeltes und in Kunststoffflaschen abgefülltes Bier, unbehandeltes, in Glasflaschen abgefülltes Bier und mit SO₂ versetztes, in Kunststoffflaschen abgefülltes Bier. Die bei diesem Versuch verwendeten PEN_{EW}-Flaschen wurden mit den Verschlussstypen SV-SCA verschlossen.

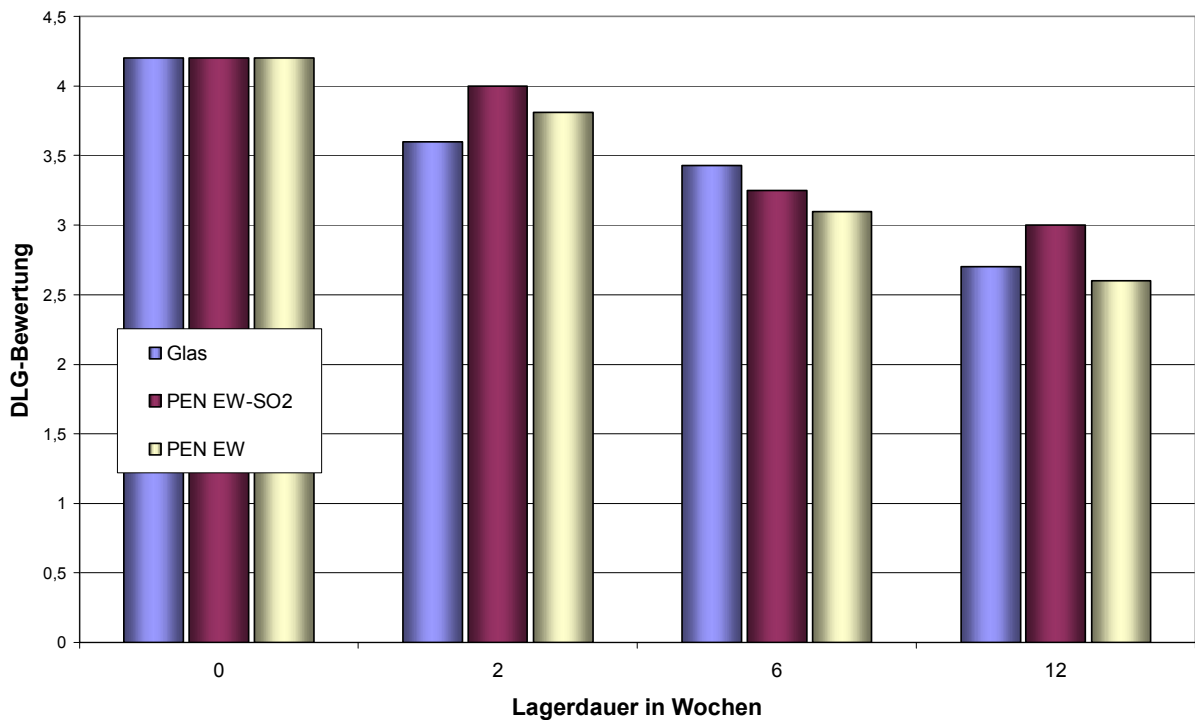


Bild 4.12.1. Ergebnisse der DLG-Verkostungen des nicht stabilisierten (Glas, PEN_{EW}) und des mit SO₂ stabilisierten (PEN_{EW}-SO₂) Bieres

Über die gesamte Lagerdauer wurde das mit SO₂ stabilisierte Bier sowohl bei der DLG-Verkostung als auch bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn besser bewertet als das nicht stabilisierte in Glasflaschen und in Kunststoffflaschen gelagerte Bier.

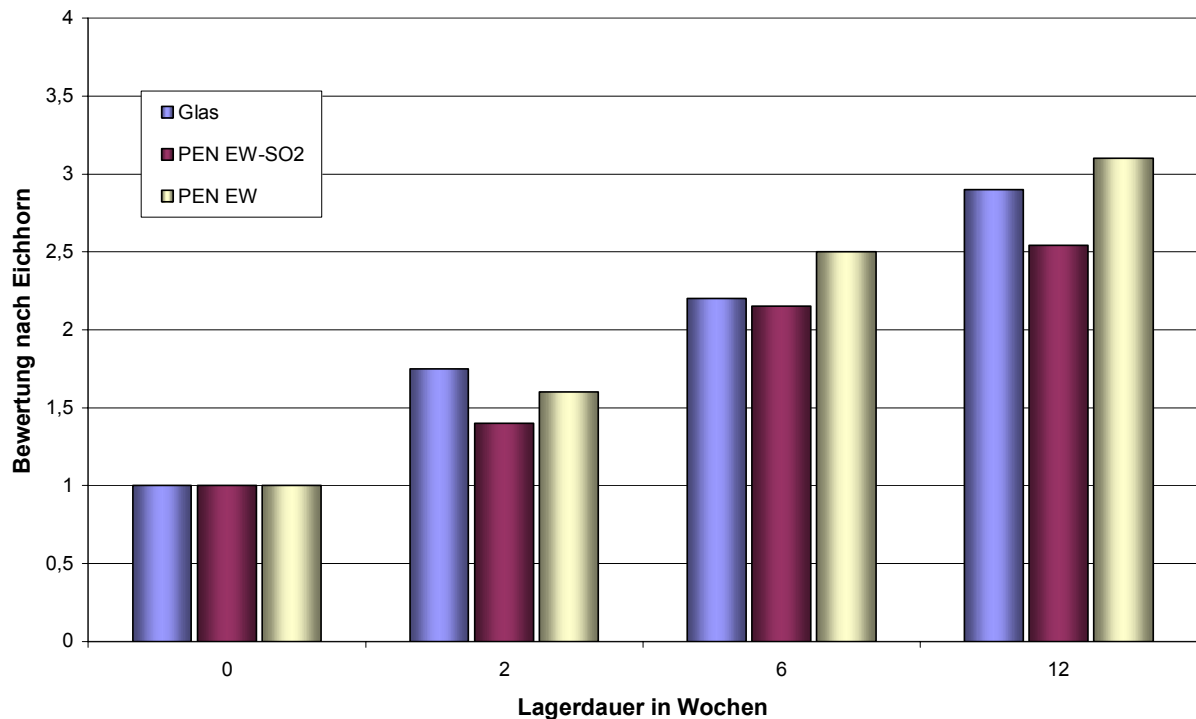


Bild 4.12.2. Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn des nicht stabilisierten (Glas, PEN_{EW}) und des mit SO₂ stabilisierten (PEN_{EW}-SO₂) Bieres

In Tabelle 4.12.1 sind die Ergebnisse der Analysen der AK nach Abschluss der Lagerzeit dargestellt. Im mit SO₂ stabilisierten Bier wurden deutlich weniger AK gebildet.

Tabelle 4.12.1. Analyse der AK (einschließlich Wärme- und O₂-Indikatoren)

	Σ Wärmeindikatoren in $\mu\text{g/l}$	Σ O ₂ -Indikatoren in $\mu\text{g/l}$	Σ AK in $\mu\text{g/l}$
Glas	102	74	210
PEN _{EW} -SO ₂	78	65	173
PEN _{EW}	104	79	215

Auch bei einem Kontrollversuch zeigten die Untersuchungen der Alterungskomponenten nach Abschluss der Lagerzeit deutlich kleinere Werte bei dem mit SO₂ stabilisierten Bier im Vergleich zu dem in Glasflaschen abgefüllten, nicht stabilisiertem Bier (126 $\mu\text{g/l}$ gegenüber 415 $\mu\text{g/l}$ bei in Glasflaschen abgefülltem Bier).

4.12.2 (+)-Catechin und Ferulasäure als Antioxidantien

Eine erste Versuchsreihe mit diesen Antioxidantien wurde ebenfalls mit im Versuchsudwerk hergestelltem und am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I abgefüllten Bier unternommen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in den Bildern 4.12.3 bis 4.12.5 dargestellt. Es wurden die gleichen Flaschen verwendet wie auch bei dem Versuch mit SO₂ als Antioxidans.

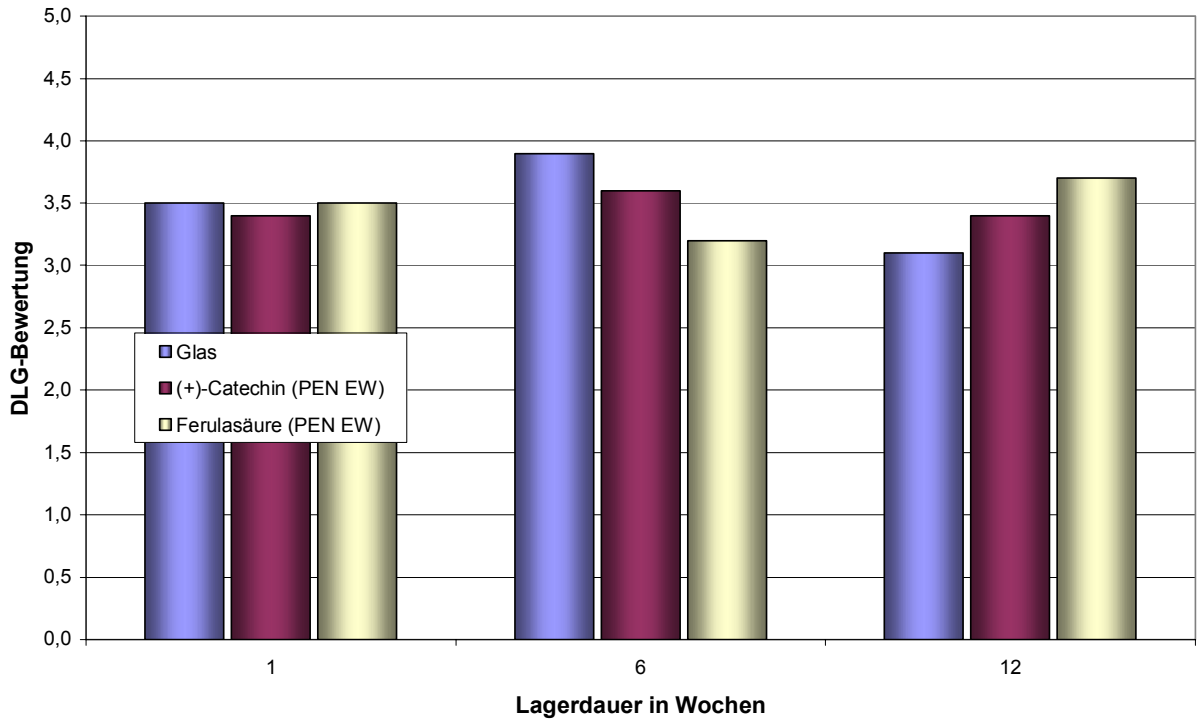


Bild 4.12.3. Ergebnisse der DLG-Verkostung von unstabilisiertem in Glasflaschen abgefülltem Pils und stabilisiertem in PEN_{EW} abgefülltem Bier

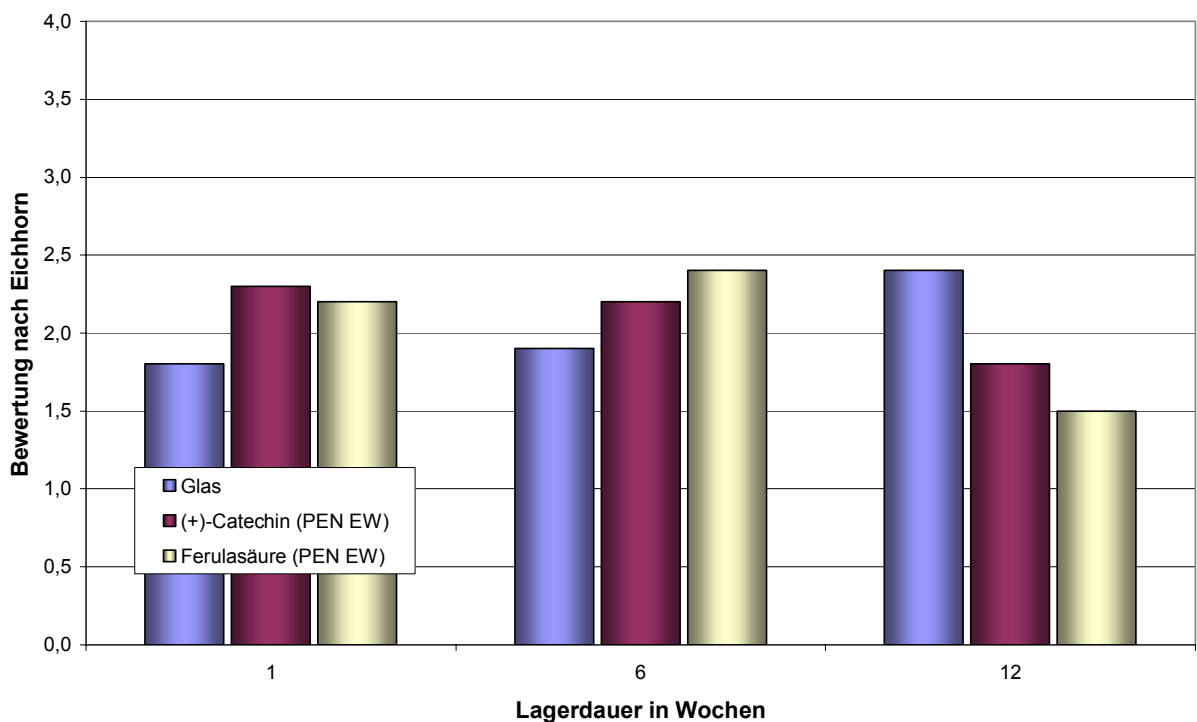


Bild 4.12.4. Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn von unstabilisiertem in Glasflaschen abgefülltem Pils und stabilisiertem in PEN_{EW} abgefülltem Bier

In den ersten Wochen der Lagerzeit wurde das in Glasflaschen gelagerte Bier besser bewertet als das mit Ferulasäure oder (+)-Catechin in Kunststoffflaschen gelagerte Bier. Nach 12 Wochen Lagern wurde aber das in Kunststoffflaschen gelagerte, stabilisierte Bier sowohl bei der

DLG-Verkostung als auch bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn besser bewertet.

Die Analyse der AK im gelagerten Bier nach 12 Wochen ergab aber, dass im stabilisierten Bier eine größere Menge AK gebildet wurden als im nicht stabilisierten, in Glasflaschen gelagerten Bier. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Bild 4.12.5.

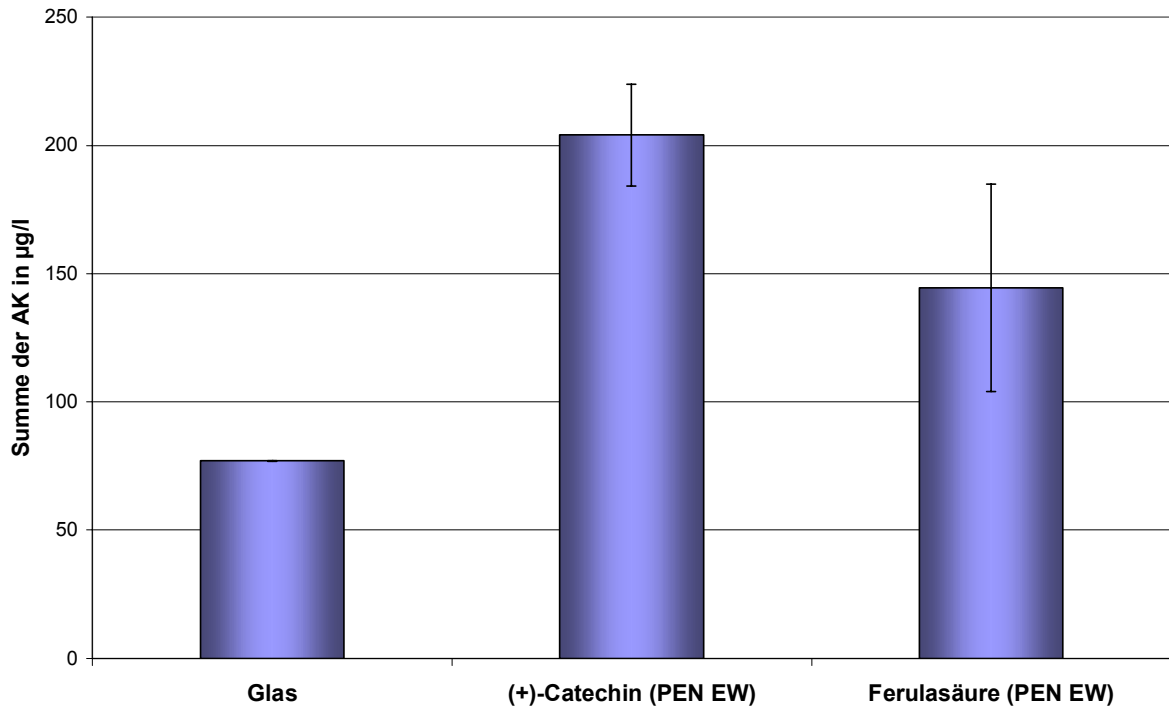


Bild 4.12.5. Summe der AK nach 12 Wochen Lagern (Mittelwerte und Spannweiten)

Bei einem weiteren Versuch mit diesen Stabilisierungsmitteln wurde das verwendete Bier während des Lagerns trüb, so dass ein sensorisches Beurteilen sowie eine aussagekräftige Analyse der AK nicht möglich war.

4.12.3 Rohfruchtversuche

Die mit Rohfrucht hergestellten Biere erbrachten geschmacklich stark abweichende Biere, die einen sehr trockenen Charakter besaßen. Das macht einen direkten Vergleich mit herkömmlich hergestelltem Bier auf sensorischem Wege unmöglich. Das mit Rohfrucht hergestellte Bier wurde in Blend-Flaschen abgefüllt und ebenfalls mit Scavenger-Verschlüssen verschlossen. Die Summe der AK lag beim Rohfruchtbier bei einem Wert von $233 \mu\text{g/l}$, das herkömmlich hergestellte Bier wies eine Summe von AK von $203 \mu\text{g/l}$ nach 12 Wochen Lagerdauer auf.

4.12.4 Versuch zum Erstellen eines Forciertestes

Die Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn des bei unterschiedlichen Bedingungen gelagerten Bieres zeigt Bild 4.12.6. Die Ergebnisse der Analysen der AK sind in Bild 4.12.7 dargestellt.

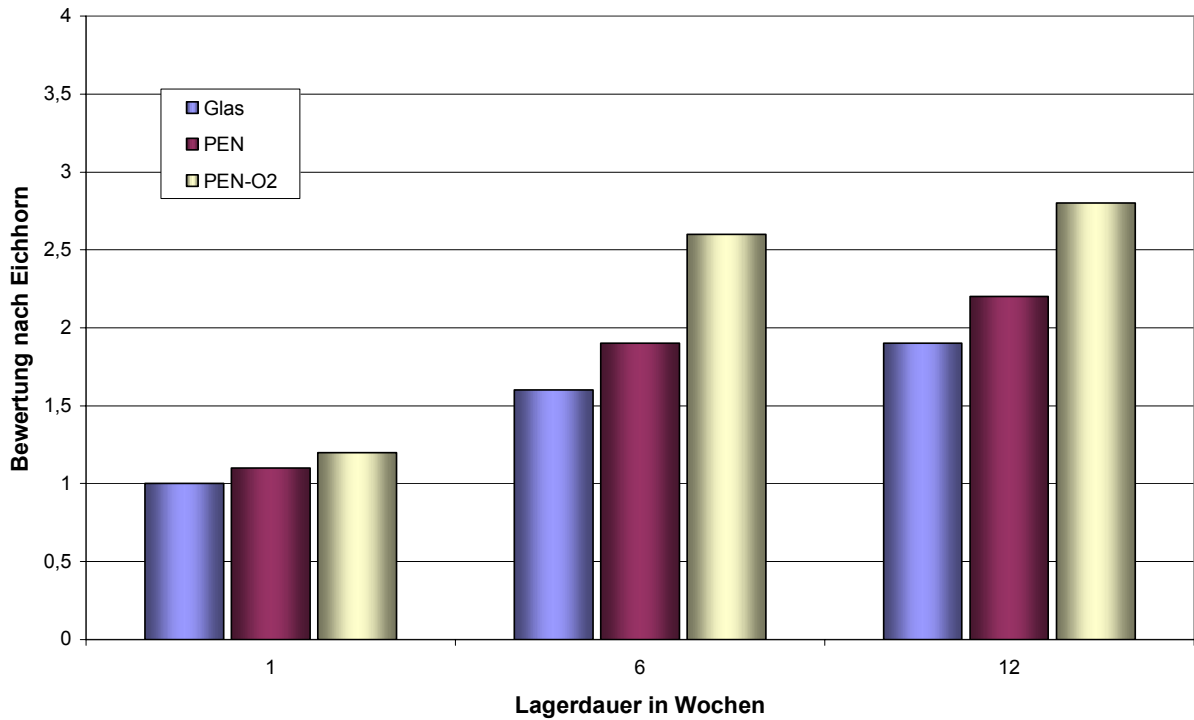


Bild 4.12.6. Ergebnisse der Alterungsverkostung nach Eichhorn

Nach einer Woche Lagern unter unterschiedlichen Bedingungen wurden die Biere kaum verschieden bewertet. Nach sechs Wochen Lagern wurde das in O₂-Atmosphäre gelagerte Bier schon deutlich schlechter bewertet. Nach zwölf Wochen Lagerdauer wurde das unter atmosphärischen Bedingungen in PEN-Flaschen gelagerte Bier als leicht gealtert eingestuft.

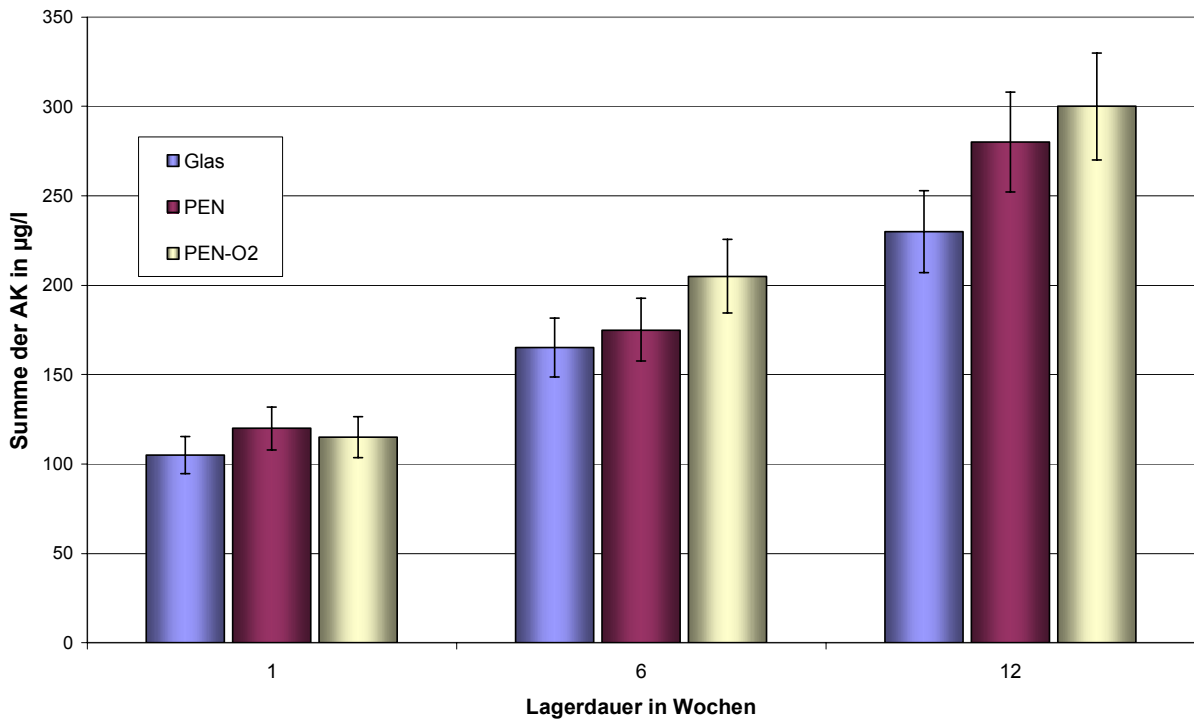


Bild 4.12.7. Summe der Alterungskomponenten über die Lagerdauer (Mittelwerte und Spannweiten)

Das in Glasflaschen gelagerte Bier wurde etwas besser bewertet. Das in O₂-Atmosphäre in PEN-Flaschen gelagerte Bier wurde nach zwölf Wochen Lagern als stark gealtert eingestuft. Nach einer Woche Lagern waren die Summen an AK noch kaum unterschiedlich. Nach sechs Wochen Lagern war das in PEN-Flaschen und O₂-Atmosphäre gelagerte Bier deutlich mehr gealtert als die Vergleichsbiere. Nach zwölf Wochen Lagern war das in Glasflaschen gelagerte Bier deutlich weniger gealtert als die beiden in Kunststoffflaschen gelagerten Biere. Das in O₂-Atmosphäre gelagerte Bier war zwar mehr gealtert als das in normaler Atmosphäre, jedoch war die Menge an AK nicht deutlich größer.

4.13 Diskussion der Ergebnisse zu den Versuchen zur technologischen Einflussnahme auf die Geschmacksstabilität

Es konnte gezeigt werden, dass SO₂ als Antioxidans geeignet ist, die Haltbarkeit des Bieres auch beim Eintritt vergleichsweise großer Mengen O₂ während des Lagerns zu verlängern. Anders als beim Verwenden von Ascorbinsäure konnten hier keine sensorischen Nachteile gefunden werden. Nach zwölf Wochen Lagerdauer wird das mit SO₂ stabilisierte Bier bei der Verkostung besser bewertet als das in Glasflaschen abgefüllte Bier und als das in PEN-Flaschen ohne SO₂-Zusatz abgefüllte Bier. Für das Abfüllen des Bieres in Glasflaschen hätte die Möglichkeit bestanden, eine Vorevakuierung durchzuführen. Da aber ein Evakuieren der PEN-Flaschen nicht möglich ist, wurde wegen der besseren Vergleichbarkeit auf das Vorevakuieren der Glasflaschen verzichtet. Die Flaschen wurden vor dem Befüllen lediglich mit CO₂ gespült, so dass beim Abfüllen die O₂-Aufnahme vergleichsweise hoch war. Dadurch können die relativ kleinen Unterschiede in der Bewertung der unterschiedlichen Biere erklärt werden. Die Analyse der AK am Ende der Lagerdauer konnte die Ergebnisse der sensorischen Untersuchung bestätigen. Im mit SO₂ stabilisierten Bier war die Konzentration der AK und auch die Konzentration der O₂-Indikatoren kleiner als in den Vergleichsbieren. In einem zweiten Versuch konnte erneut gezeigt, dass sich der Zusatz von SO₂ ins Bier auch beim Vorliegen großer Mengen O₂ positive auf die Haltbarkeit des Bieres auswirkt.

Bei den Versuchen mit den natürlichen Antioxidantien (+)-Catechin und Ferulasäure wurde festgestellt, dass die stabilisierten Biere bei der sensorischen Prüfung besser bewertet wurden als die Vergleichsbiere. Bei der Analyse der AK wurde festgestellt, dass in den stabilisierten Bieren trotz der besseren sensorischen Bewertung größere Konzentrationen von AK vorliegen. Die vermutete Ursache hierfür ist ein Maskierungseffekt: durch die hohen Konzentrationen von (+)-Catechin oder Ferulasäure werden geschmacksaktive Substanzen im Bier „maskiert“. Das heißt, dass in diesem Fall ein Alterungsgeschmack schlechter wahrgenommen werden kann. Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass die beiden Substanzen geeignet sind, die sensorische Stabilität des Bieres auch beim Lagern von Bier in Kunststoffflaschen positiv zu beeinflussen. Hier ist allerdings zu beachten, dass diese Substanzen abhängig vom Biertyp die Trübungsneigung beeinflussen können. In einem weiteren Versuch hat sich das bestätigt. Bei diesem Versuch wurde festgestellt, dass das Bier während des Lagerns trüb wurde. Abhängig vom Biertyp bzw. vom speziellen Bier können (+)-Catechin oder Ferulasäure geeignet sein, die sensorische Stabilität des Bieres zu verbessern. Hier muss aber der Einfluss auf die Trübungsneigung des jeweiligen Bieres genau untersucht werden.

Beim Lagern von mit Rohfrucht hergestelltem Bier in Kunststoffflaschen konnten keine Vorteile für das Rohfruchtbier festgestellt werden. Ein direkter Vergleich von mit Rohfrucht hergestelltem Bier und einem ohne Rohfrucht hergestelltem Bier durch sensorische Analyse war nicht möglich, da das mit Rohfrucht hergestellte Bier sich geschmacklich stark von dem Bier unterscheidet, das ohne Rohfrucht hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Analysen der AK zeigten aber, dass im Rohfruchtbier die Konzentrationen der AK höher lag als im Vergleichsbier.

Der Versuch, einen Forciertest zur Vorhersage der Haltbarkeit von Bier beim Lagern in Kunststoffflaschen zu erstellen, schlug fehl. Bei in Glasflaschen abgefüllten Bier ist ein solcher Forciertest etabliert. Was bei dieser Methode jedoch nicht berücksichtigt wird, ist der O₂-Eintrag während des Lagerns. Da bei Kunststoffflaschen jedoch nicht unerhebliche Mengen O₂ während des Lagerns in die Flasche eingetragen werden – Scavenger-Flaschen sind hier ausgenommen – und so die Bieralterung beeinflusst wird, muss das bei einem solchen Forciertest berücksichtigt werden. Dazu wurden PEN-Flaschen unter atmosphärischen Bedingungen und zum Vergleich in einer Atmosphäre mit erhöhtem O₂-Partialdruck gelagert. Nach einer Woche Lagern war das in O₂-Atmosphäre gelagerte Bier weniger gealtert als das in normaler Atmosphäre gelagerte Bier. Nach sechs Wochen Lagerdauer hingegen war das in O₂-Atmosphäre gelagerte Bier stärker gealtert. Nach zwölf Wochen Lagerdauer waren die Unterschiede der Alterung bei den verschiedenen gelagerten Bieren nicht mehr so deutlich. Es kann in diesem Fall also keine eindeutige Aussage über die Abhängigkeit der Bieralterung von den Lagerbedingungen gemacht werden. Die Ergebnisse der sensorischen Analyse der verschiedenen Biere nach einer, sechs und nach zwölf Wochen hat diese Ergebnisse bestätigt. Das in O₂-Atmosphäre gelagerte Bier wurde nach zwölf Wochen Lagern nicht wesentlich schlechter bewertet als nach sechs Wochen Lagern. Der in der Flaschenwand gelöste O₂ beeinflusst in der ersten Woche Lagern die Bieralterung. Sie ist aber nicht ausschließlich abhängig vom O₂-Eintrag oder O₂-Gehalt des Bieres nach dem Abfüllen. Bieralterung findet ebenso unter Ausschluss von O₂ statt. Hier überlagern sich also die Einflussfaktoren der Bieralterung, wie Temperatur, O₂-Gehalt, O₂-Eintrag während des Lagerns und die Zeit. Auch ein unterschiedlicher O₂-Eintrag beim Abfüllen von Glas- oder Kunststoffflaschen kann die Alterungsvorgänge beeinflussen. Es kann also im Moment noch kein Test erstellt werden, durch den eine Vorhersage der Haltbarkeit für alle Typen von Kunststoffflaschen und Bieren möglich ist. Dazu müssten im Einzelnen die Vorgänge in der abgefüllten Flasche besser bekannt sein.

4.14 Abfüllversuche

4.14.1 Technischer Abfüllversuch

4.14.1.1 Geschmacksstabilität unter Einfluss von Licht

Im Bild 4.14.1 sind die Transmissionsspektren der verschiedenen Flaschen dargestellt. Im Bereich zwischen 350 und 400 nm wiesen die grünen Kunststoffflaschen höhere Transmissionswerte auf als die braunen Glasflaschen. Nur im Wellenlängenbereich zwischen 600 und 700 nm waren die Glasflaschen durchlässiger als die Kunststoffflaschen.

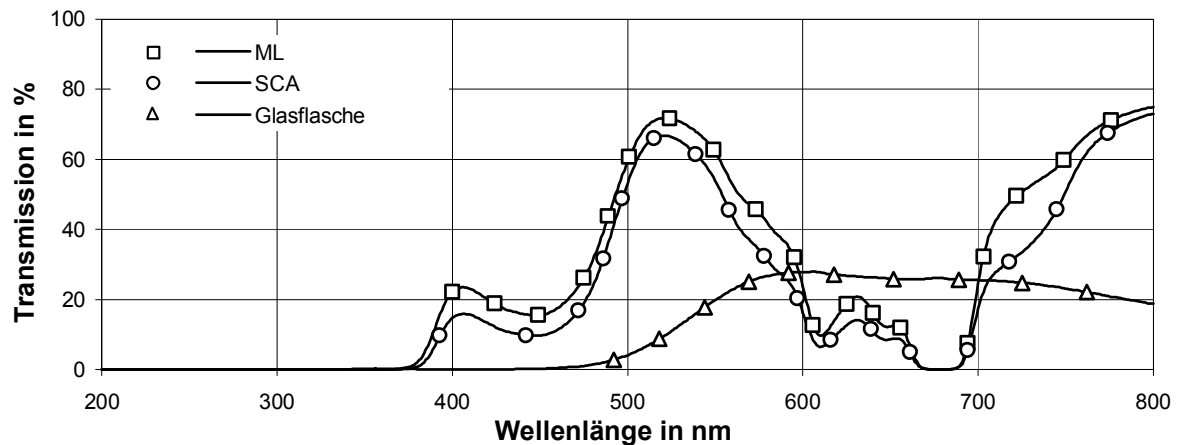


Bild 4.14.1. Transmissionsspektren verschiedener Flaschen

Bei der sensorischen Analyse werden bei beiden Flaschentypen nach 24 h Bestrahlen keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Die 36 und die 48 h lang bestrahlten Flaschen werden von den nicht bestrahlten Flaschen auf einem Signifikanzniveau von 99 % unterschieden, wobei kein signifikantes Bevorzugen vorliegt. Die 36 h lang bestrahlten Flaschen der zweiten Versuchsreihe werden ebenfalls auf einem Signifikanzniveau von 99 % von den nicht bestrahlten Flaschen unterschieden. Dies traf sowohl auf die Glasflaschen als auch auf die PET-Flaschen zu (Ergebnisse im Anhang).

4.14.1.2 AK-Analyse

Die Ergebnisse der einzelnen Abfüllversuche sind in den Bildern 4.14.2 bis 4.14.5 dargestellt.

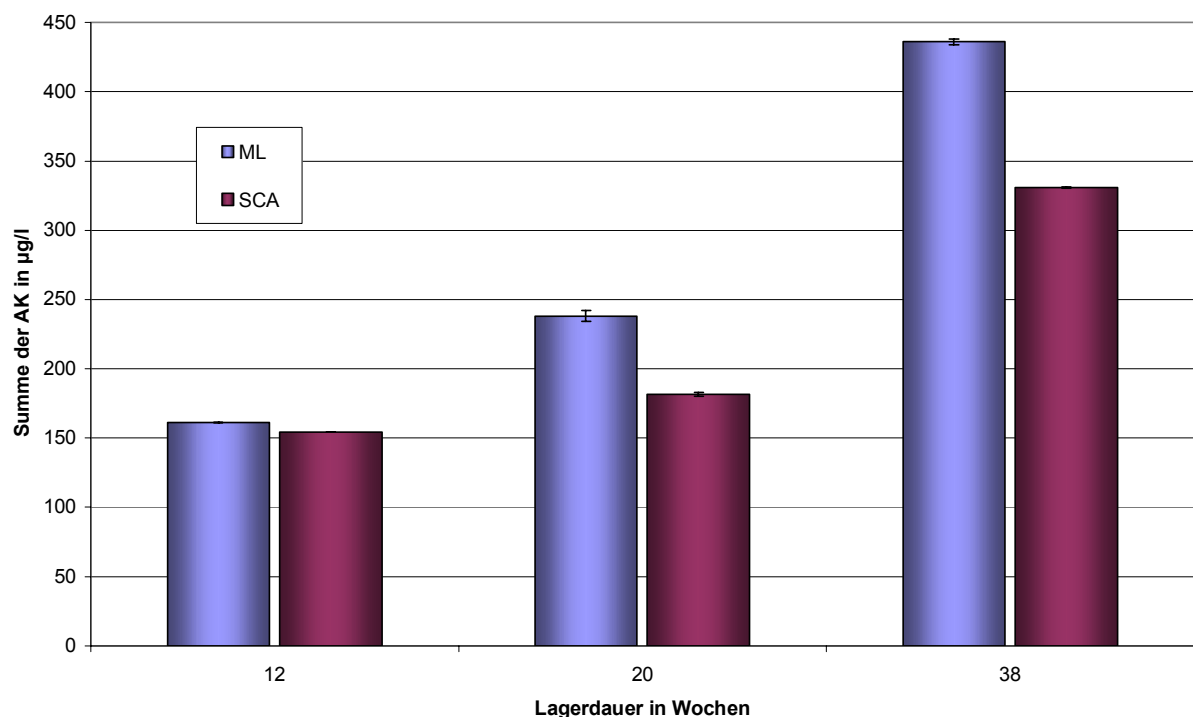


Bild 4.14.2. Summe der Alterungskomponenten der 1. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

Beim 1. technischen Abfüllversuch konnten nur die verschiedenen Typen von Kunststoffflaschen verglichen werden (s. Kapitel 3.4.1). Nach zwölf Wochen Lagern waren die Summen der AK im Bier bei beiden Flaschentypen annähernd gleich. Nach 20 Wochen Lagern war die Summe der AK in den Flaschen mit der passiven Barriere gegenüber dem Bier, welches in Scavenger-Flaschen gelagert wurde, deutlich höher. Nach 38 Wochen Lagern betrug die Summe der AK des in Scavenger-Flaschen gelagerten Bieres 330 $\mu\text{g/l}$. Im Bier, das in den Flaschen mit passiver Barriere gelagert wurde, wurden hingegen 435 $\mu\text{g/l}$ AK gemessen.

Nach 28 Wochen Lagerdauer waren die Ergebnisse der sensorischen Analyse bei beiden Flaschentypen annähernd gleich. Bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn wurden die Biere aus beiden Flaschentypen als gleich gealtert eingestuft. Die Ergebnisse der DLG-Verkostung waren annähernd gleich.

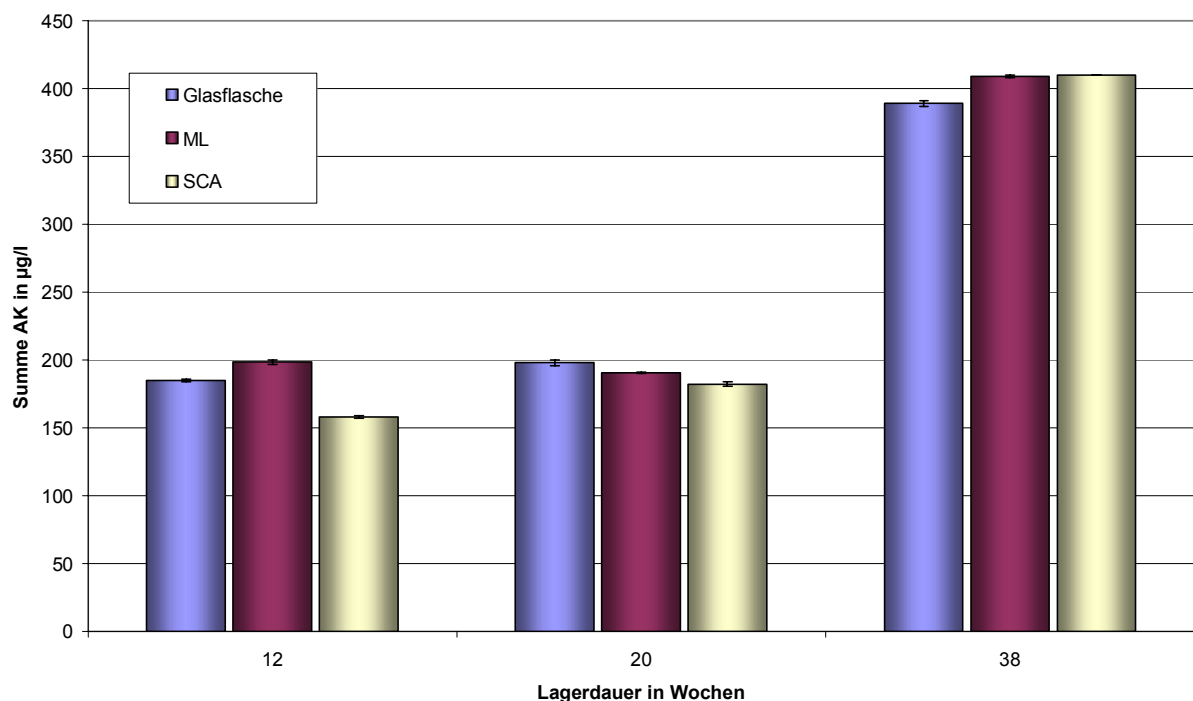


Bild 4.14.3. Summe der Alterungskomponenten der 2. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

Um die Ergebnisse des 1. technischen Abfüllversuches zu überprüfen, wurde ein zweiter technischer Abfüllversuch durchgeführt. Für diesen zweiten Abfüllversuch standen zusätzlich Glasflaschen als Referenz zur Verfügung. Beim 2. technischen Abfüllversuch war die Summe der AK des Bieres aus den Scavenger-Flaschen nach zwölf Wochen Lagerdauer am kleinsten. Das in Multilayer-Flaschen gelagerte Bier zeigte die größte Konzentration an AK. Nach 20 Wochen Lagern waren kaum noch Unterschiede in den Konzentrationen der AK bei den verschiedenen gelagerten Bieren zu erkennen. Aber auch hier wies das in Scavenger-Flaschen gelagerte Bier die kleinsten Konzentrationen an AK auf. Nach 38 Wochen Lagerdauer wurde im Bier, das in Glasflaschen gelagert wurde, 385 $\mu\text{g/l}$ AK gemessen. Im Bier, das in den verschiedenen Kunststoffflaschen gelagert wurde, betrug die Konzentration an AK etwa 410 $\mu\text{g/l}$. Unterschiede zwischen den verschiedenen Flaschentypen waren kaum gegeben.

Betrachtet man die Summe der O₂-Indikatoren (Bild 4.14.4), so erkennt man, dass sowohl nach 20 also auch nach 38 Wochen Lagerdauer die Werte bei den Multilayer-Flaschen am größten sind.

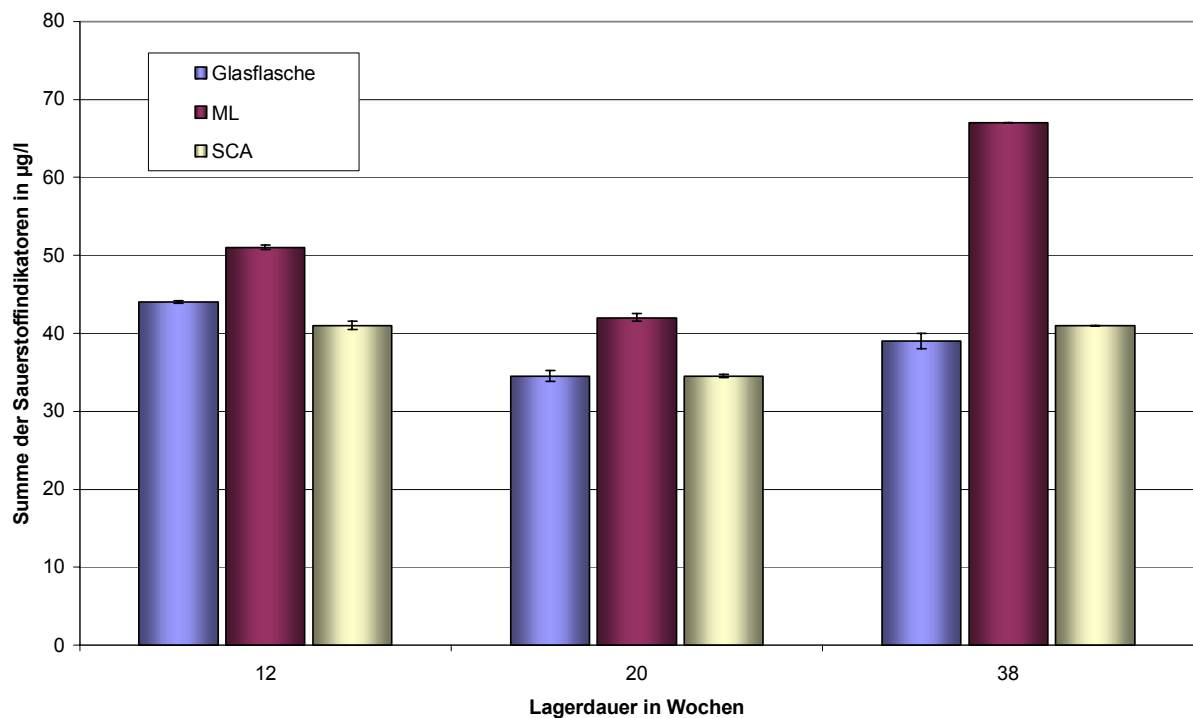


Bild 4.14.4. Summe der O₂-Indikatoren der 2. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

Nach 20 Wochen Lagerdauer wurden die Biere aus der Scavenger-Flasche und aus der Multilayer-Flasche bei der DLG-Verkostung annähernd gleich bewertet. Bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn wurden die in den Kunststoffflaschen gelagerten Biere als annähernd gleich gealtert eingestuft. Das in Glasflaschen gelagerte Bier wurde bei beiden Verkostungen als etwas schlechter eingestuft.

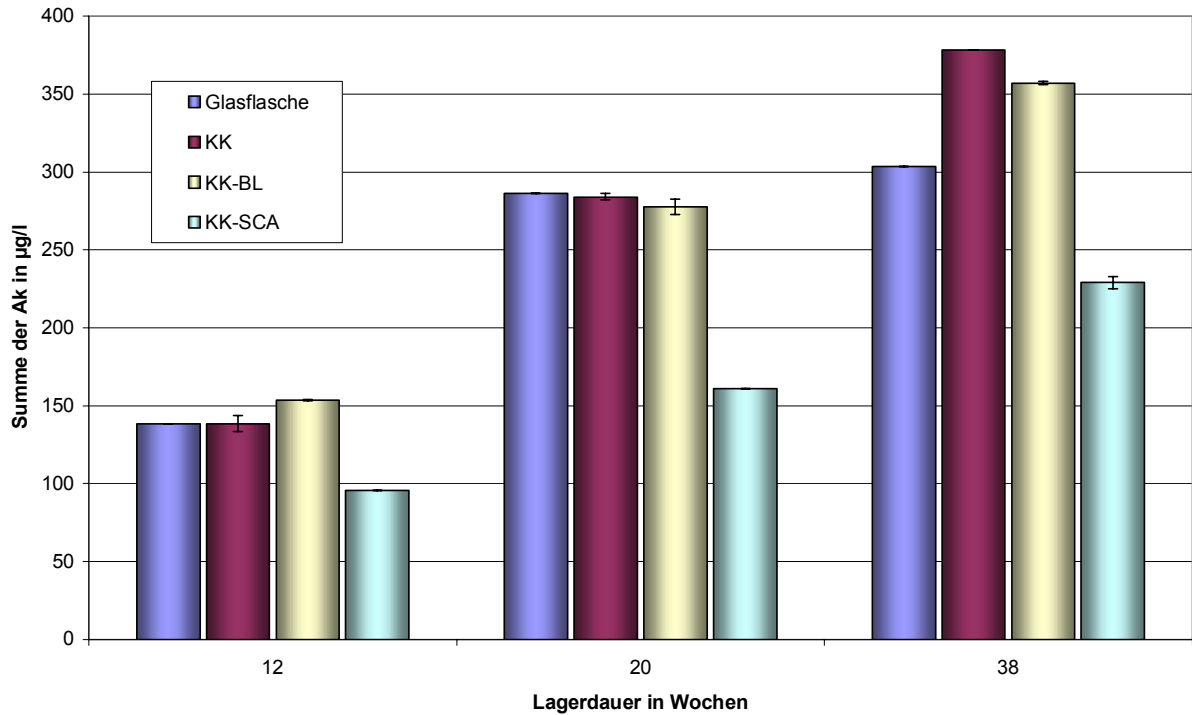


Bild 4.14.5. Summe der Alterungskomponenten der 3. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten) (Flaschen: ML)

Im 3. technischen Abfüllversuch war nach zwölf Wochen Lagerdauer die Konzentration an AK in den mit Scavenger-Kronenkorken (KK-SCA) verschlossenen Kunststoffflaschen kleiner als in den Vergleichsbieren. Nach 20 Wochen Lagerdauer war die Konzentration von AK in diesen Flaschen immer noch deutlich kleiner als in den Vergleichsflaschen, die in etwa gleiche Konzentrationen an AK aufwiesen. Nach 38 Wochen Lagerdauer betrug die Konzentration von AK 230 µg/l bei den mit Scavenger-Kronenkorken verschlossenen Flaschen. Das in den Glasflaschen gelagerte Bier wies eine Konzentration von 300 µg/l AK auf. Das Bier aus den Flaschen, die mit den Kronenkorken mit einem Standardkronenkorken (KK) verschlossen waren, hatte eine Konzentration von 380 µg/l AK und das Bier aus den Kronenkorken mit Barrierliner (KK-BL) verschlossenen Flaschen eine Konzentration von 355 µg/l.

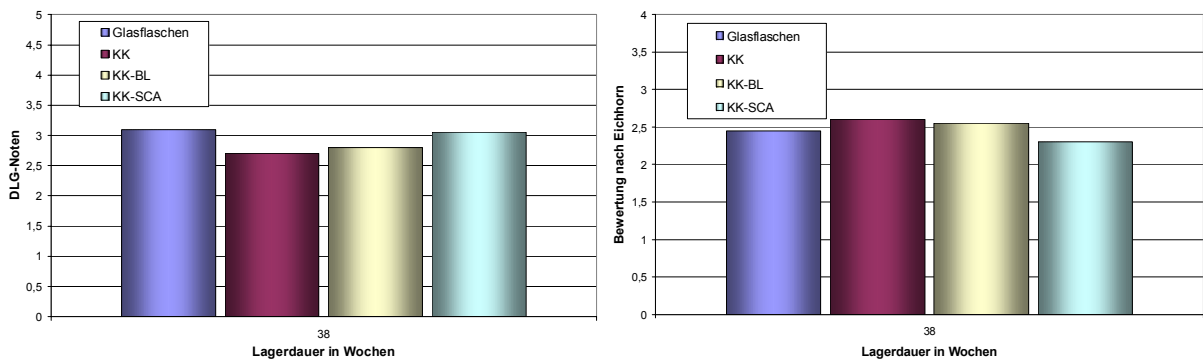


Bild 4.14.6. Ergebnisse DLG-Verkostung (links) und der Alterungsverkostung nach Eichhorn (rechts) nach 38 Wochen Lagerdauer (Flaschen: ML)

In Bild 4.14.6 sind die Ergebnisse der Verkostung nach DLG-Schema sowie die Ergebnisse

der Alterungsverkostung nach Eichhorn nach 38 Wochen Lagerdauer dargestellt. Die Ergebnisse der sensorischen Bewertung nach 38 Wochen Lagerdauer unterscheiden sich bei den verschiedenen Verschlüssen nur wenig. Das in Scavenger-Flaschen gelagerte Bier wird etwa gleich wie das in Glasflaschen gelagerte Bier bewertet. Das Bier aus den Flaschen mit dem Verschluss mit der größten O₂-Durchlässigkeit (KK) wird am schlechtesten bewertet.

Das in den Scavenger-Flaschen gelagerte Bier wird bei der Alterungsverkostung nach Eichhorn als am wenigsten gealtert eingestuft. Das in Glasflaschen gelagerte Bier ist etwas mehr gealtert. Das Bier aus den Flaschen mit dem Verschluss mit der größten O₂-Durchlässigkeit (KK) wird als am meisten gealtert bewertet.

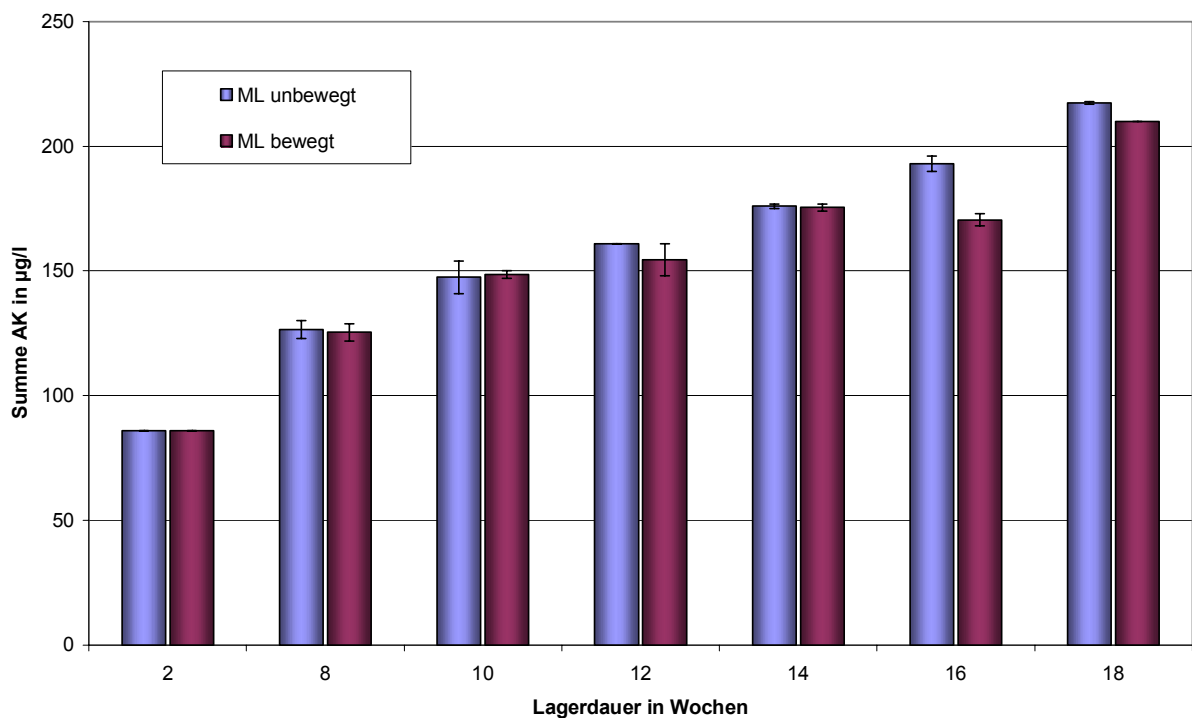


Bild 4.14.7. Summe Alterungskomponenten unbewegte und bewegte ML-Flaschen der 1. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

Der Vergleich der Analyse der AK der bewegten und der ruhig stehend gelagerten Multilayer-Flaschen zeigt Bild 4.14.7. Über die gesamte Lagerdauer zeigten sich hier bei den Analyseergebnissen kaum Unterschiede.

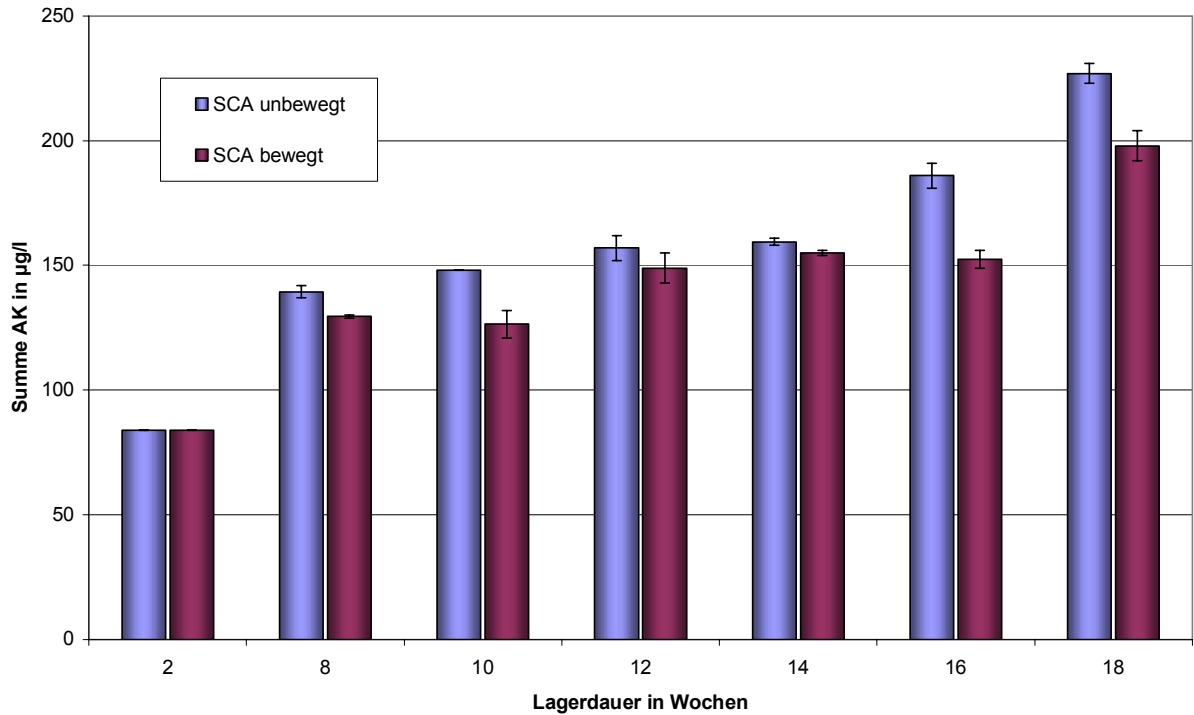


Bild 4.14.8. Summe Alterungskomponenten unbewegte und bewegte SCA-Flaschen der 1. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

In Bild 4.14.8 sind die Ergebnisse der AK-Analysen der bewegten und der unbewegten Scavenger-Flaschen der 1. Versuchsreihe dargestellt. Bis zur 14. Lagerwoche sind auch hier kaum Unterschiede in der Menge der AK festzustellen. Nach 16 und 18 Wochen Lagern zeigten die bewegten Flaschen deutlich höhere Konzentrationen an AK.

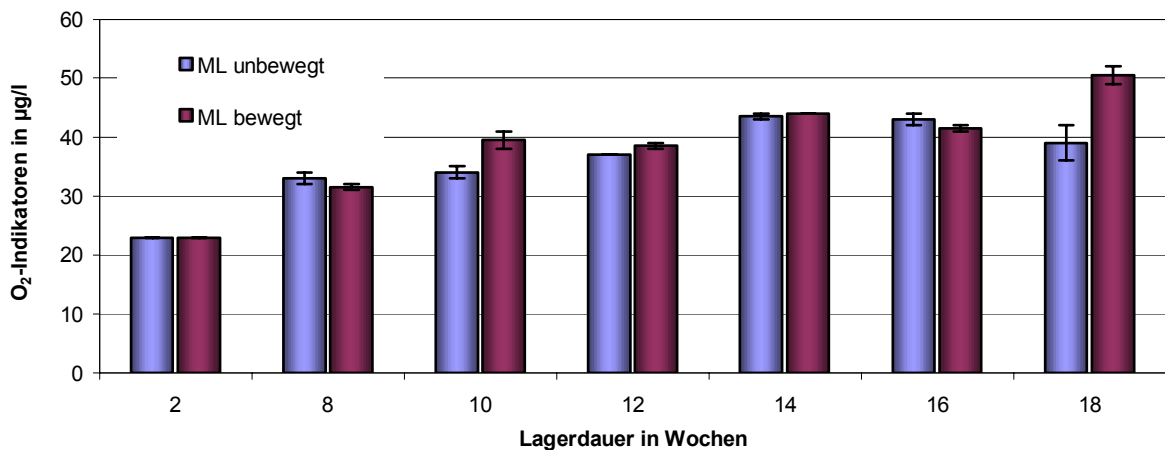


Bild 4.14.9. Summe O₂-Indikatoren unbewegte und bewegte ML-Flaschen der 1. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

Bild 4.14.9 zeigt den Vergleich der O₂-Indikatoren der unbewegten und der bewegten Multi-layer-Flaschen über die Lagerdauer. Außer in der 18. Lagerwoche konnten hier keine signifikanten Unterschiede zwischen diesen Lagerarten festgestellt werden.

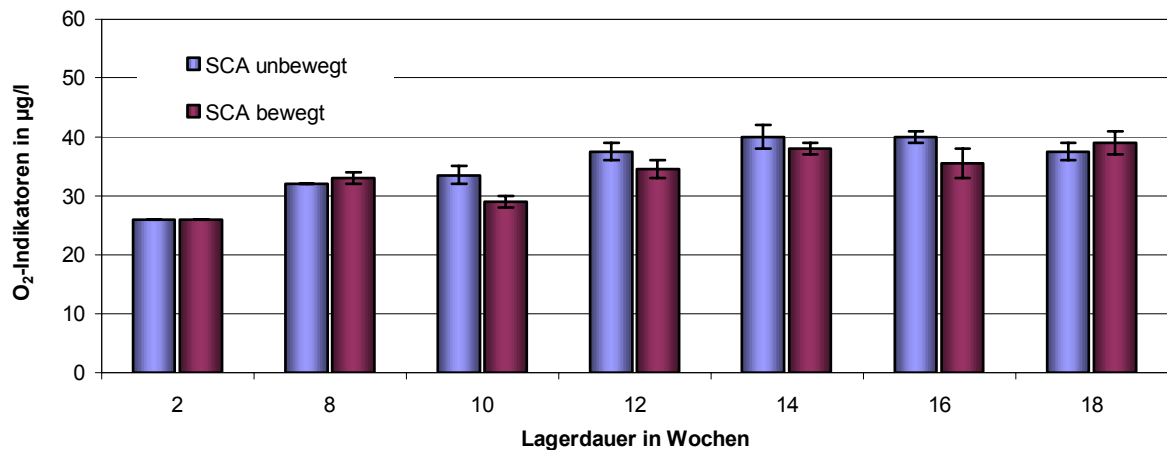


Bild 4.14.10. Summe O₂-Indikatoren unbewegte und bewegte SCA-Flaschen der 1. Abfüllung (Mittelwerte und Spannweiten)

In Bild 4.14.10 ist der Vergleich der Summen der O₂-Indikatoren in den unbewegten und den bewegten Scavenger-Flaschen dargestellt. Hier konnten keine deutlichen Unterschiede während der Lagerdauer festgestellt werden.

4.14.2 Versuche mit unterschiedlichen Verschlussarten

Untersucht wurden die Summen der Alterungskomponenten nach dem Abfüllen und nach zwölf Wochen Lagerdauer. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14.1 dargestellt. Die Summe der Alterungskomponenten beim Abfüllen betrug 89 µg/l.

Tabelle 4.14.1. Vergleich der Summe der Alterungskomponenten in µg/l nach 12 Wochen Lagerdauer beim Einsatz unterschiedlicher Verschlüsse (Pils)

Flaschenart/Verschlussart	12 Wochen bei 23 °C
Glasflasche/KK	157,5
Blend/SV	174,5
Blend/SV-BL	160,0
Blend/SV-SCA	144,0

Nach zwölf Wochen Lagerzeit beträgt die Summe der AK in den mit Scavenger-Verschluss gelagerten Flaschen des Typs Blend nur 144,0 µg/g gegenüber 157,5 µg/l bei dem in Glasflaschen gelagertem Bier. Die Summen der AK bei den mit Barrierekunststoffverschluss und mit Standard-Kunststoffverschluss gelagerten Flaschen waren um 16-30 µg/l höher.

4.15 Diskussion der Ergebnisse der Abfüllversuche

Durch die Untersuchung der Geschmacksstabilität unter Einfluss von Licht konnte gezeigt werden, dass auch die grün eingefärbten Multilayer- und Scavenger-Flaschen genauso wie braune Glasflaschen einen ausreichenden Lichtschutz gewährleisten können. Wie an den Transmissionsspektren zu erkennen ist, sind die Kunststoffflaschen im für das Entstehen eines Lichtgeschmackes relevanten Wellenlängenbereich vergleichsweise lichtundurchlässig. Es konnte also erwartet werden, dass das in Kunststoffflaschen abgefüllte Bier auch nach einer

intensiven Bestrahlung keinen Lichtgeschmack aufweisen würde. Dies konnte durch die praktischen Tests belegt werden. Durch Zusatz von UV-Blockern kann die Lichtdurchlässigkeit von Kunststoffflaschen fast beliebig eingeschränkt werden. Die Lichtdurchlässigkeit stellt also keinen einschränkenden Faktor beim Lagern von Bier in Kunststoffflaschen dar.

Im Bereich zwischen 4,0-5,0 g/l CO₂-Gehalt nimmt die Menge des Bierschaums zwar mit steigendem CO₂-Gehalt zu, doch hat der CO₂-Gehalt keinen Einfluss auf die Schaumhaltbarkeit [98]. Dennoch wurde untersucht, ob signifikante Unterschiede bei der Schaumhaltbarkeit von in Kunststoffflaschen gelagertem Bier und von in Glasflaschen gelagertem Bier bestehen. Hier konnte gezeigt werden, dass kein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Lagerungsarten und der Schaumhaltbarkeit besteht.

Beim ersten technischen Abfüllversuch standen keine Glasflaschen als Referenz zur Verfügung. Es können also nur die Ergebnisse der unterschiedlichen Kunststoffflaschen miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse der Analyse der AK sind deutlich unterschiedlich. Das Bier in den Scavenger-Flaschen ist weniger gealtert als Bier in den Multilayer-Flaschen. Daraus kann man schließen, dass das Bier in den Flaschen mit geringerer O₂-Durchlässigkeit langsamer altert. Sensorisch sind aber trotz der verschieden starken Alterung kaum Unterschiede festzustellen. Hat das Bier erst einen bestimmten Grad der Alterung erreicht, sind die sensorischen Unterschiede zwischen stark gealtert und weniger stark gealtert nur schwer wahrnehmbar.

Beim zweiten technischen Abfüllversuch wurden neben den Multilayer- und Scavenger-Flaschen auch Glasflaschen als Referenz abgefüllt. Die Konzentrationen der AK sind bei allen Flaschen ähnlich. Auch die Verkostungsergebnisse nach 24 Wochen Lagerdauer unterscheiden sich kaum. Scheinbar ist hier das Bier in den verschiedenen Gebinden gleich gealtert. Unterschiede können hier bei den Konzentrationen an O₂-Indikatoren festgestellt werden. Das Bier in den Multilayer-Flaschen wurde während des Lagerns mit größeren Mengen O₂ belastet als die Vergleichsbiere. Da die Biere alle ähnliche Konzentrationen an AK aufweisen, kann an den unterschiedlichen Bedingungen nach dem Abfüllen liegen. Die Kunststoffflaschen wurden in Holland abgefüllt, wohingegen die Glasflaschen in Homburg bei der Karlsbergbrauerei abgefüllt und von dort zum Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik verbracht wurden. Die Transport- und Lagerbedingungen bis zum Eintreffen am Lehrstuhl sind daher nicht bekannt. Die Flaschen könnten zum Beispiel bei anderen Temperaturen gelagert worden sein, als die Kunststoffflaschen. Auch der O₂-Eintritt beim Abfüllen kann unterschiedlich gewesen sein. Hier zeigt sich erneut, dass der O₂-Eintritt während des Lagerns nicht ausschließlich die Bieralterung beeinflusst.

Beim dritten technischen Abfüllversuch sollte der Einfluss verschiedener Kronenkorken auf die Bieralterung beim Lagern in Kunststoffflaschen ermittelt werden. Die Ergebnisse der Analyse der AK zeigen, dass die mit Scavenger-Verschluss in Multilayer-Flaschen gelagerten Biere weniger gealtert sind, als die mit Barriereverschluss in Multilayer-Flaschen. Die in den Glasflaschen gelagerten Biere sind weniger gealtert als die Biere mit Barriereverschluss, aber mehr gealtert, als die mit Scavenger-Verschluss. Auch bei diesem Versuch wurde erwartet, dass das in Glasflaschen gelagerte Bier weniger AK aufweist als sämtliche Vergleichsbiere.

Hier fand die Abfüllung der Glasflaschen in Homburg statt und die der Kunststoffflaschen in den Niederlanden. Die Lager- und Transportbedingungen bis zum Eintreffen am Lehrstuhl sind auch hier nicht bekannt. Die Alterung des Bieres in Glasflaschen wird auch durch andere Einflüsse als den des O_2 verursacht. Die Verkostungsergebnisse sind hier beispielhaft dargestellt. Am Ende der Lagerdauer sind auch bei diesem Versuch kaum sensorische Unterschiede wahrzunehmen. Vergleicht man aber die Summe der AK bei den in Multilayer-Flaschen gelagertem Bier kann man sagen, dass sich das Verwenden eines Scavenger-Verschlusses positiv auf die Haltbarkeit des Bieres auswirkt.

Um aber nun die Ergebnisse des zweiten und dritten Abfüllversuches miteinander vergleichen zu können, wird im Folgenden der Versuch unternommen, die Ergebnisse der Einzelversuche zu „normieren“. Das Normierungsschema, nach dem dieser Versuch unternommen wurde, ist in Bild 4.15.1 dargestellt.

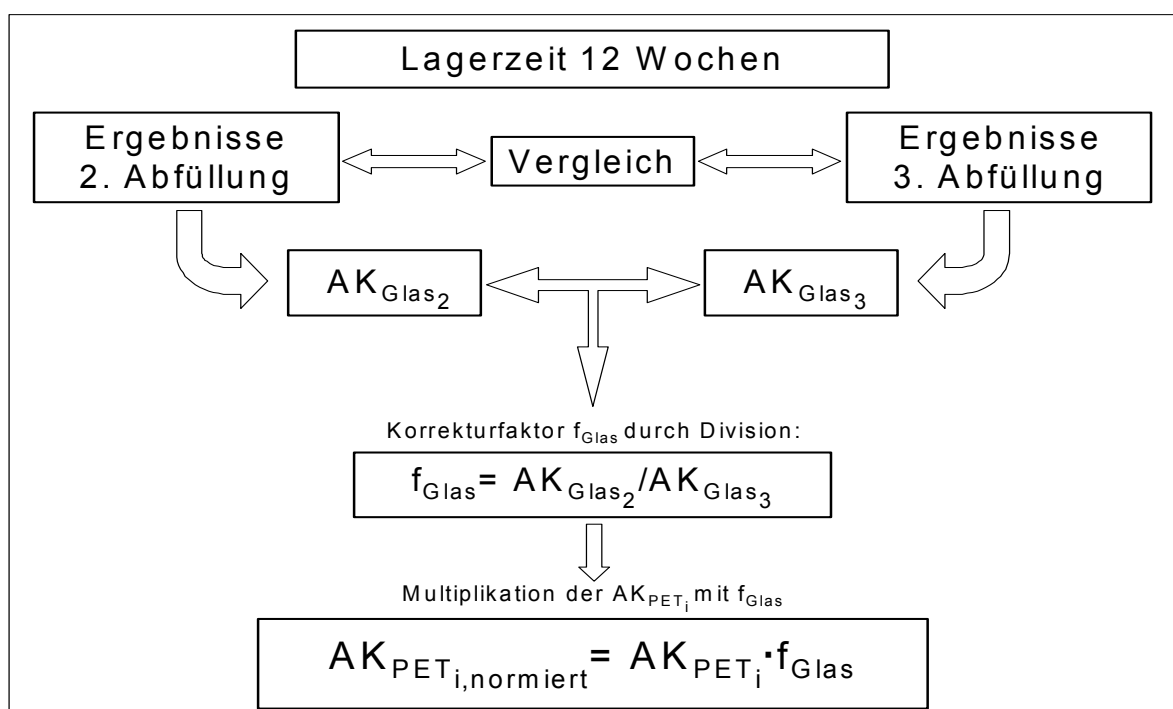


Bild 4.15.1. Normierungsschema zum Vergleich der Ergebnisse der Alterungskomponentenanalyse der verschiedenen Abfüllversuche

Grundlage für die durchgeführte Normierung ist der Vergleich der AK der beim zweiten und dritten Abfüllversuch abgefüllten Glasflaschen. Durch die Division der beiden Analysenergebnisse (AK_{Glas_2} und AK_{Glas_3}) ergibt sich ein Korrekturfaktor f_{Glas} , mit dem die Werte der AK der Kunststoffflaschen multipliziert werden. So erhält man die „normierten“ Ergebnisse. Die so erhaltenen Ergebnisse sind für die AK und die Summe der O_2 -Indikatoren in den Bildern 4.15.2 und 4.15.3 dargestellt.

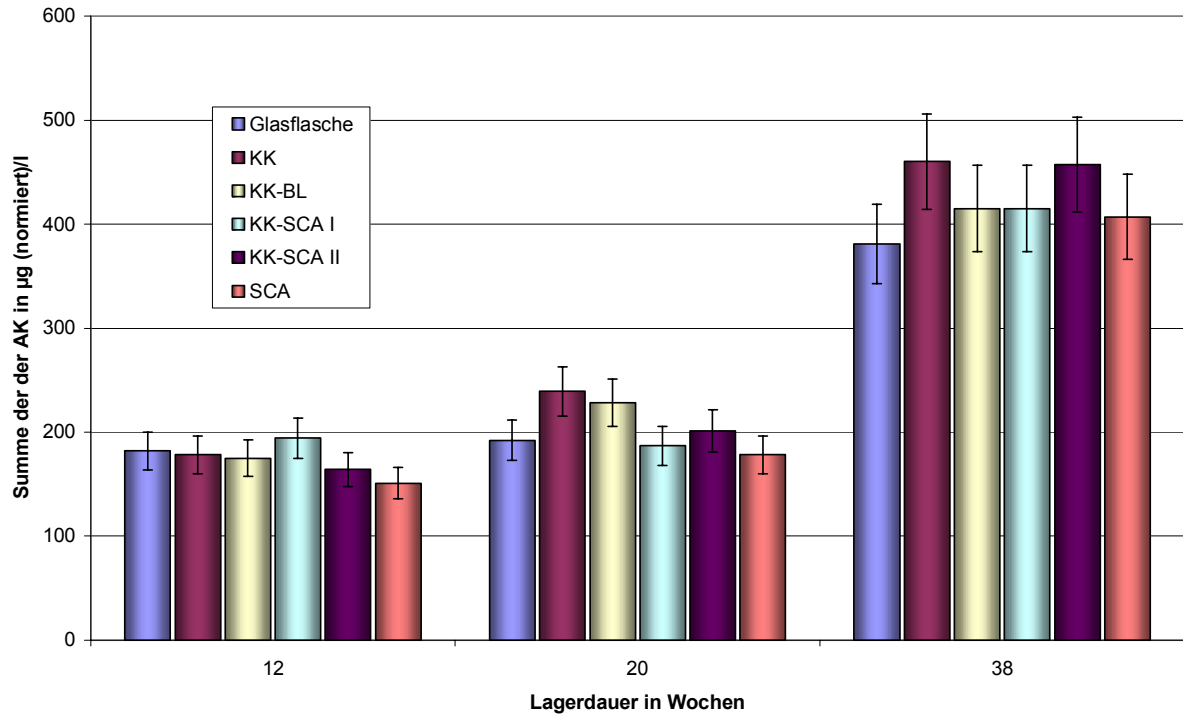


Bild 4.15.2. Vergleich der Summen der Alterungskomponenten der 2. und 3. Abfüllung (normierte Ergebnisse)

Die im Bild mit KK-SCA I bezeichneten Ergebnisse stehen für die ML-Flaschen aus der 2. Abfüllung. Die mit KK-SCA II bezeichneten Ergebnisse stehen für die ML-Flaschen mit Scavenger-Verschluss aus der 3. Abfüllung. Ein Vergleich zeigt nun, dass nach 12 und nach 20 Wochen Lagerdauer die Werte der normierten AK der SCA-Flaschen kleiner sind als die der Glasflaschen. Die normierten Werte der Flaschen mit den Verschlüssen mit der kleinsten O₂-Barriere (KK) sind nach 20 und nach 38 Wochen Lagern am höchsten. Nach 38 Wochen Lagern sind die normierten Werte der AK bei den Glasflaschen am kleinsten. Die Werte für die SCA-Flaschen mit Scavenger-Verschluss liegen etwas höher als die der Glasflaschen. Die normierten Werte für die ML-Flaschen mit Scavenger-Verschluss der dritten Abfüllung liegen genauso hoch wie die Werte der Flaschen mit KK. Das heißt, dass das Bier, das in den SCA-Flaschen gelagert wurde, bis nach 20 Wochen Lagerdauer am wenigsten gealtert ist. Die normierten Werte für die anderen Biere liegen nach 38 Wochen Lagerdauer vergleichsweise nah beieinander. Die Alterung wurde hier also nicht allein durch den O₂-Eintrag während des Lagerns beeinflusst. Der Vergleich der normierten Werte der O₂-Indikatoren bestätigt diese Vermutung. Nach 38 Wochen sind die Werte der O₂-Indikatoren entsprechend der O₂-Durchlässigkeiten der Gesamtverpackungen (Flasche und Verschluss) verteilt. Am niedrigsten sind die Werte für die Glasflaschen, die nächst höheren Werte sind die der SCA-Flaschen mit KK-SCA-Verschluss. Die Höchsten sind die der Flaschen mit dem durchlässigsten Verschluss. Nach 20 Wochen Lagerdauer sind die normierten Werte für die Flaschen mit Scavenger-Verschluss, für die SCA-Flaschen sowie für die Glasflaschen sehr ähnlich. Vorteile der Flaschen mit Scavenger in der Barrierschicht wirken sich offensichtlich erst nach längerer Lagerdauer aus.

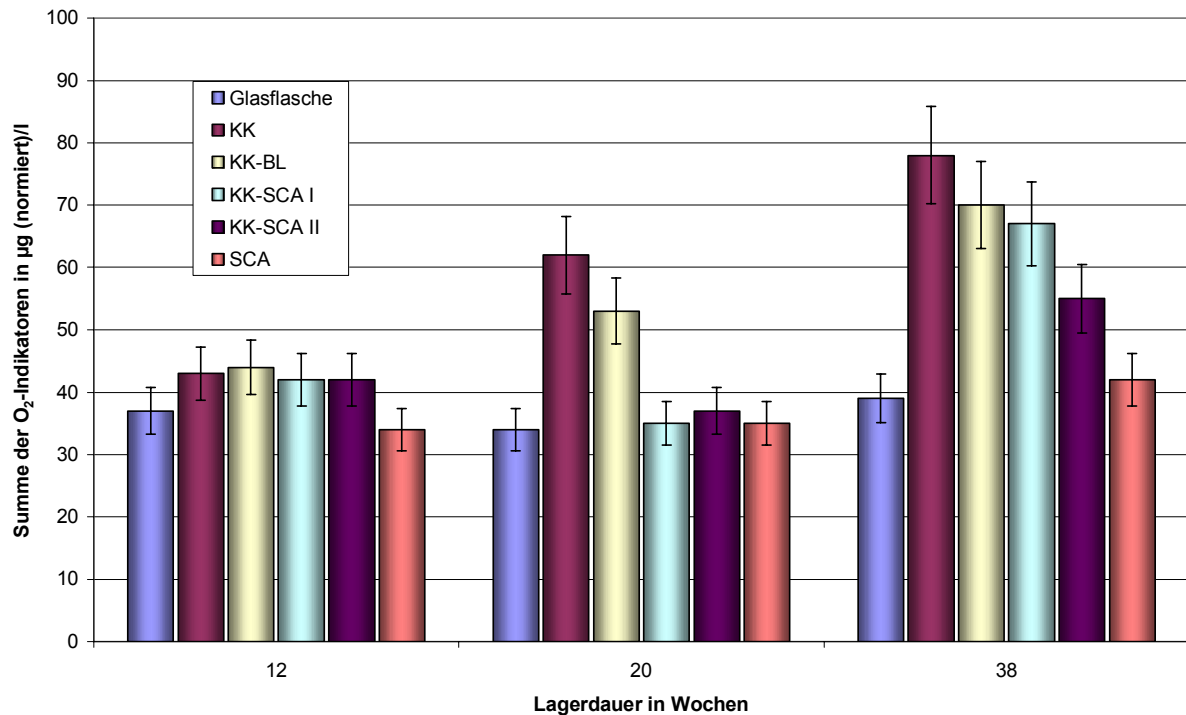


Bild 4.15.3. Vergleich der Summen der O₂-Indikatoren der 2. und 3. Abfüllung (normierte Ergebnisse)

Der Vergleich der normierten Ergebnisse zeigt also, dass das Bier, das in die SCA-Flaschen abgefüllt war, genauso altert wie das Bier in den Glasflaschen. Ist nur eine kürzere Lagerdauer vorgesehen, ist es offensichtlich ausreichend, ML-Flaschen mit KK-SCA zu verschließen, um ausreichende Haltbarkeiten des Bieres zu erreichen.

Beim Abfüllversuch mit verschiedenen Verschlussarten konnte ebenfalls anhand der Summen der AK nach zwölf Wochen Lagerdauer belegt werden, dass sich das Verwenden eines Scavenger-Verschlusses positiv auf die Haltbarkeit des Bieres auswirkt. Der Scavenger-Verschluss ist in der Lage, durch Absorption des in den Flaschenhals eintretenden O₂ die Alterung zu verzögern. Weitere Analysen der Alterungskomponenten nach 32 Wochen Lagerdauer erbrachten keine verwertbaren Ergebnisse mehr, da hier der Einfluss der O₂-Durchlässigkeit der verwendeten Kunststoffflaschen zu groß war. Hier zeigt sich, dass der Einfluss des Verschlusses auf die Bieralterung vom verwendeten Flaschentyp abhängig ist. Je kleiner die O₂-Durchlässigkeit der Kunststoffflasche ist, desto größer wird der Einfluss des verwendeten Verschlusses. Beim Verwenden der Multilayer-Flaschen aus dem technischen Abfüllversuch würde zum Beispiel der Anteil des durch den in diesem Versuch verwendeten Barriere-Verschlusses permeierenden O₂ etwa 50 % des gesamt permeierenden O₂ ausmachen. Bei Kunststoffflaschen mit einer größeren O₂-Durchlässigkeit wie zum Beispiel die PEN-Flaschen würde der durch diesen Verschluss permeierende O₂ nur noch 25 % des gesamt permeierenden O₂ ausmachen. Abhängig von der Art der Kunststoffflasche die abgefüllt werden soll, kommt der Auswahl des Verschlusses mehr oder weniger große Bedeutung zu.

Es wurde vermutet, dass sich in einer mit Bier befüllten Flasche Grenzschichten ausbilden können, die den Eintritt von O₂ in das Flascheninnere beeinflussen. Es wäre denkbar, dass der

5 Zusammenfassung und Schluss

In der Getränkeindustrie ist die Bedeutung von Kunststoffflaschen in den letzten Jahren ständig gewachsen. So hat sich die Abfüllung von alkoholfreien Getränken in Kunststoffflaschen schon lange europaweit durchgesetzt. Das Bestreben, Bier in Kunststoffflaschen abzufüllen, scheiterte bisher an den schlechten Barriereigenschaften der Kunststoffflaschen gegenüber Gasen wie O_2 und CO_2 .

Um geeignete technische und technologische Lösungen für das Abfüllen von Bier in Kunststoffflaschen zu finden, wurde diese Arbeit von einem Konsortium aus verschiedenen Firmen am Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik in Auftrag gegeben. Die Förderung erfolgte aus den Bereichen Brauerei, Maschinen- und Anlagenbau, Chemie sowie von Herstellern von Flaschen und Verschlüssen.

Ziel der Arbeit war es nun, bestehende Technologien auf ihre Eignung für die Bierabfüllung zu untersuchen und Möglichkeiten zu finden, die Haltbarkeit von Bier beim Abfüllen in Kunststoffflaschen durch technologische Maßnahmen zu verbessern. Dazu wurden die physikalischen Eigenschaften von verschiedenen Kunststoffflaschentypen, wie zum Beispiel ihre Gasdurchlässigkeit oder ihre Stabilität gegen mechanisches Beanspruchen, erfasst. Unterschiedliche Verschlussarten wurden ebenfalls untersucht, um für jede Anwendung das geeignete Mittel zu finden. Das Untersuchen von in Kunststoffflaschen abgefülltem Bier war ebenfalls Teil der Arbeit. Auch hier war das Ziel, bestehende Systeme hinsichtlich ihrer Eignung für die Bierabfüllung zu untersuchen.

Zunächst wurden die theoretischen Grundlagen der Bieralterung besprochen. Dabei wurde ausführlich auf die Möglichkeiten der technologischen Einflussnahme auf die Bieralterung eingegangen. Die Eigenschaften von Kunststoffen, wie sie zum Herstellen von Kunststoffflaschen verwendet werden, wurden hier ebenso dargelegt, wie verschiedene Verfahren zum Herstellen von Kunststoffflaschen. Besonders wurden hier unterschiedliche Verfahren zum Verkleinern der Gasdurchlässigkeit von Kunststoffflaschen beschrieben.

Die Mittel und Methoden, die für das Durchführen der unterschiedlichen Analysen in dieser Arbeit notwendig waren, wurden im Anschluss eingehend erläutert.

Ein Vergleich der mittels verschiedener Messmethoden erhaltener Ergebnisse für die O_2 -Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen hat gezeigt, dass der Eintritt von O_2 in eine Kunststoffflasche abhängig vom in der Flasche befindlichen Medium ist. Die Vorgänge beim Übergang vom O_2 aus dem Kunststoff in einen gasgefüllten Raum unterscheiden sich offensichtlich von den Vorgängen beim Übergang des O_2 aus dem Kunststoff in Wasser. Der Durchgang einzelner Gase durch den Kunststoff ist am größten, wenn diese als Reingase vorliegen. Liegen hingegen Gasgemische vor, die durch den Kunststoff permeieren, wird der Durchgang der Einzelgase vermindert. Bei der Messung des Gaseintrittes in ein befülltes Gebinde müssen die Umstände, dass verschiedene Phasen im Flascheninneren vorliegen (Gas, Flüssigkeit) ebenso berücksichtigt werden, wie die Tatsache, dass Bier mit O_2 reagiert. Durch Berechnung der O_2 -Konzentration im Bier im abgefüllten Gebinde konnte gezeigt werden, dass sich unter den gegebenen Voraussetzungen nach einer bestimmten Lagerdauer eine O_2 -Gleichgewichts-

konzentration in der Flasche ausbildet. Die Größe der Gleichgewichtskonzentration ist abhängig von der Gasdurchlässigkeit der Kunststoffflaschen und der Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff mit den Bierinhaltsstoffen reagiert. Sie bestimmt das den O_2 -Eintritt treibende Partialdruckgefälle zwischen der Umgebung und dem Flascheninneren. Die nach dem Abfüllen vorliegende O_2 -Konzentration hat lediglich Einfluss auf die Zeitdauer bis zum Ausbilden dieser Gleichgewichtskonzentration. Es wurde aber vermutet, dass es in mit Bier befüllten Flaschen zum Ausbilden von Grenzschichten kommen kann, die den O_2 -Eintritt in das Flascheninnere verlangsamen. Durch die Untersuchung von bewegten und unbewegten mit Bier befüllten Flaschen aus dem technischen Abfüllversuch konnten diese Vermutungen nicht bestätigt werden. In der abgefüllten Kunststoffflasche überlagern sich aber viele verschiedene Vorgänge. Im Kopfraum der Flasche findet ein Übergang von O_2 in den Gasraum statt. Im unteren Teil der Flasche tritt der O_2 aus der Flaschenwand in das Bier ein. Die Permeationsgeschwindigkeiten sind hier offensichtlich sehr unterschiedlich. Deshalb ist eine weitere Fragestellung, die sich aus diesen Untersuchungen ergibt, ob es zu einer Diffusion von O_2 aus dem Kopfraum in das Bier kommt und ob auch diese Diffusion durch eine Grenzschichtausbildung beeinflusst wird. Die gegebenen Messmethoden sind demnach nur bedingt tauglich, eine Aussage über den O_2 -Eintritt in ein abgefülltes Gebinde zu machen. Unterschiedliche Einflüsse der Bieralterung, wie Temperatur, O_2 -Eintritt und Zeit überlagern sich so, dass eine allein auf den O_2 -Eintritt während des Lagerns zurückzuführende Bieralterung nicht zu erfassen ist. Eine titrimetrische Methode zum Messen des CO_2 -Verlustes während des Lagerns hat sich als die am besten geeignete Methode herausgestellt. Es gibt Möglichkeiten, den CO_2 -Verlust während des Lagerns so zu begrenzen, dass er keinen einschränkenden Faktor für die Haltbarkeit des Bieres mehr darstellt. Verschiedene Arten von Verschlüssen sind durch ihren begrenzten Gasdurchgang geeignet, die Haltbarkeit von in Kunststoffflaschen abgefülltem Bier positiv zu beeinflussen. Durch Migration von AK in die Flaschenwand von Kunststoffflaschen wird beim erneuten Befüllen der Flaschen mit Bier die geschmackliche Stabilität des Bieres nicht gefährdet. Sensorische Beeinträchtigungen sind aber beim Abfüllen von Wasser in Flaschen, die vorher mit Bier befüllt waren, zu erwarten.

Durch die Wahl von geeigneten Chemikalien, wie Kettengleitmitteln und Reinigungsdetergentien, kann die Gefährdung der Stabilität von Kunststoffflaschen bei verschiedenen Maschinenoperationen, wie z. B. die Reinigung oder der Transport auf Flaschenförderern, minimiert werden. Die Stabilität der Flaschen ist auch abhängig vom Material und der Herstellungsweise der Flaschen.

SO_2 hat sich als geeignet erwiesen, die Haltbarkeit von Bier auch beim Vorliegen großer Mengen O_2 zu verbessern. Der Einsatz von Ferulasäure oder (+)-Catechin als Antioxidantien kann zu einer Trübung des Bieres führen. Bei im technischen Maßstab durchgeführten Abfüllversuchen war bei vergleichsweise gasdichten Multilayer-Flaschen mit Scavenger-Verschlüssen die Haltbarkeit des Bieres ähnlich der des in Glasflaschen abgefüllten Bieres.

Es hat sich gezeigt, dass es sowohl technische als auch technologische Maßnahmen gibt, um die Haltbarkeit des Bieres in Kunststoffflaschen zu verlängern. Im Einwegbereich sind die technischen Möglichkeiten durch das Verwenden von gasdichteren Flaschen und Verschlüssen gegeben. Problematisch ist hier aber die mangelnde physikalische Stabilität der mehr-

schichtigen Flaschen. So kann die O₂-Durchlässigkeit von beschichteten oder aber auch Multilayer-Flaschen durch Stoß- oder Dehnbeanspruchung deutlich erhöht werden. Es ist denkbar, dass durch neue Entwicklungen bei der Blendflaschentechnologie die Vorteile der Barrierekunststoffe genutzt werden können, ohne eine Einschränkung der physikalischen Stabilität hinnehmen zu müssen. Für den Mehrwegbereich eignen sich bisher nur Flaschen aus Monomaterialien. Hier hat sich gezeigt, dass die allerdings rund 4-5mal so teureren PEN-Flaschen deutliche Vorteile gegenüber Flaschen aus PET aufweisen. Die Migration von Bieraromastoffen spielt hier kaum eine Rolle. Durch die Reinigung werden die Flascheneigenschaften nicht beeinflusst.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch Kombination von technologischen und technischen Maßnahmen beim Abfüllen von Bier in Kunststoffflaschen für jede Anwendung ausreichende Haltbarkeiten des Bieres erreicht werden können. Da aber, wie oben gezeigt, die Vorgänge bei der Bieralterung und dem Lagern von Bier in Kunststoffflaschen äußerst komplex sind, kann keine grundsätzliche Lösung zum Verlängern der Haltbarkeit des Bieres beim Lagern in Kunststoffflaschen angeboten werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 2002/72/EG: Richtlinie des Rates über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dafür bestimmt sind mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. EG-Richtlinie, 2002
- 2 AHLHAUS, O.: Wirtschaftlichkeit und Qualität als Schlüssel zum Erfolg. Neue Verpackung 48 (1995), Nr.8, S. 84 – 87
- 3 AIRLIQUIDE: http://www.airliquide.de/loesungen/business/lebensmittel-getraenke/gase/-sauerstoff.html#lg_sauerstoff-eigenschaften, Internetseite, 2003
- 4 ALCOA: ACTI-Seal System. Fachvortrag, Brau Nürnberg, 2000
- 5 AL-IROBAIDI, A.: Zum Orientierungs- und Deformationsverhalten von Polyethylenterephthalat (PET). Berlin, TU, Fachbereich Werkstoffwissenschaften, Diss., 1984
- 6 APPEL, O.: Barriereigenschaften von PET- und PEN-Flaschen. Kunststoffe 86 (1996), Nr. 5, S. 650 – 654
- 7 BACHMANN, H.: Trends in der Getränketechnologie. Brauwelt-Online 30.01.2002, S. 1-3 (<http://www.brauwelt.de/deutsch/online30-1-02.pdf>)
- 8 BACK, W. (Hrsg.): Ausgewählte Kapitel der Malz- und Würzebereitung. Foliensammlung zur Vorlesung. München, TU, 1999
- 9 BACK, W.; FORSTER, C.; KROTTENTHALER, M. u. a.: Neue Forschungserkenntnisse zur Verbesserung der Geschmacksstabilität. Brauwelt 137 (1997), Nr. 38, S. 1677-1692
- 10 BAMFORTH, C. W.; MULLER, R. E.; WALKER, M. D.: Oxygen and Oxygen Radicals in Malting and Brewing: A Review. J. Am. Soc. Brew. Chem. 51 (1993), Nr. 3, S. 79-88
- 11 BAMFORTH, C. W.; PARSONS, R.: New Procedures to Improve the Flavour Stability of Beer. J. Am. Soc. Brew. Chem. 43 (1985), Nr. 4, S. 197-202
- 12 BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 3. Aufl. Berlin: Springer, 1987
- 13 BELOW, A.: Am Kreuzweg, PET-Verpackungstechnik in der Getränkeindustrie. Getränkeindustrie 51 (1997), Nr. 9, S. 533 – 537
- 14 BERICAP: <http://www.bericap.com/produkte>, Internetseite, 2003
- 15 BICHLER, M.; ISSEL, D.: PET-Preforms mit PA-Barriereschicht. Kunststoffe 88 (1998), Nr. 6, S. 800-804
- 16 BICHLER, M.; KLOTZ, B.: Multilayer-Preforms. Kunststoffe 87 (1997), Nr. 10, S. 1290-1298
- 17 BOSCH, H.: AFG in PET. Neue Flaschen auf der Straße und im Markt. Brauindustrie 82 (1997), Nr. 7, S. 445-448
- 18 BÖSSENDÖRFER, G.; BIRKENSTOCK, B.; THALACKER, R.: Ein Beitrag zur Geschmacksstabilität des Bieres. Brauwelt 41 (2001), Nr. 27/28, S. 1042-1047
- 19 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.: Polymer Handbook. New York: John Wiley & Sons, 1989
- 20 BRIEM, J.: Die Bombe ist geplatzt. Verpackungs-Rundschau 50 (1999), Nr. 6, S. 42-43
- 21 BRODY, A. L.; MARSH, K. S.: Encyclopaedia of Packaging Technology. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1997
- 22 BUCHNER, N.: Verpackung von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen. Heidelberg: Springer, 1999
- 23 CRANK, J.; PARK, G. S.: Diffusion in Polymers. London: Academic Press, 1968

- 24 DE MEULENAER, B.; SEKITOLEKO, P.; ESTRELLEA GARCIA, A. A.; HUYGHEBAERT, A.: Evaluation, modelling and optimization of the cleaning process of contaminated plastic food refillables. *Food Additives and Contaminants* 14 (1997), Nr. 6/7, S. 671-683
- 25 DEMERTZIS, P. G.; JOHANSSON, F.; LIEVENS, C.; FRANZ, R.: Studies on the Development of a Quick Inertness Test Procedure for Multi-use PET Containers – Sorption Behaviour of Bottle Wall Strips. *Packaging Technology and Science* 10 (1997), Nr. 1, S. 45-58
- 26 DIN 53380 T 3. Prüfung von Kunststoffen; Bestimmung der Gasdurchlässigkeit; Sauerstoffspezifisches Trägergasverfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen. Ausgabe Juli 1998
- 27 DIN 55405 T 5: Begriffe für das Verpackungswesen; Verpackung, Packgut, Packung, Packstück. Ausgabe Februar 1988
- 28 DÖRR, C.: Oxygen Scavenger. Verschlusslösung für sauerstoffempfindliche Produkte. Funktionsweise und Messtechnik. *Forum Verpackungstechnik. Drink Tec* 2001
- 29 DÖRR, C.; WEISSER, H.: Validation of PET-Bottles for the filling of Beer. Proceedings of the 28th Congress Budapest 2001 of the European Brewery Convention. Nürnberg: Hans Carl, 2001
- 30 EICHHORN, P.: Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres. München, TU, Fak. für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diss., 1991
- 31 ENGELHAUPT, B.: Tendenzen in der Getränkeverpackung. *ZFL* 46 (1995), Nr. 7/8, S. 46-48
- 32 FATH, R.: Besondere Anforderungen bei der Bierabfüllung von Polyesterflaschen. *Brauwelt* 140 (2000), Nr. 4, S. 119-123
- 33 FEYNMAN, R. P.: QED. Die seltsame Theorie des Lichtes und der Materie. 6. Aufl. München: Piper, 2001
- 34 FLIEGER, D.: Kunststoffe mit hoher Sperrwirkung, amorphes PA – EVOH. *Verpackungsrundschau* 37 (1986), Nr. 10, S. 1182-1184
- 35 FORSTER, C.: Der Einfluss der Darrtechnologie auf die Malz- und Bierqualität. München, TU, Fak. für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diss., 1996
- 36 FRANK, A.: Kunststoff-Kompendium. 4. Aufl. Würzburg: Vogel, 1996
- 37 FREY, H. (Hrsg.): Vakuumbeschichtung 1. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995. – ISBN 3-18-401311-1
- 38 GEIGER, E.: Technologie der Gärung. München, TU, Vorlesung, 2000
- 39 GOBRECHT, H.: Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 1. Berlin: Walter de Gruyter, 1990
- 40 GODDARD, R. R.: PET-the most fascinating of all packaging materials. *The European Food & Drink Review* (1996), Summer, S. 59-61
- 41 GREINER: Mehrweg PET/PEN Bierflasche. Ohne Erscheinungsjahr. Firmenschrift
- 42 GUST, P.; SCHIFFNER, K.: Prozesssimulation des Aufblasens von Kunststoffhohlkörpern im Extrusionsblasverfahren. Uni Siegen, Lst. für Mechanik und Regelungstechnik – Mechatronik, 1997
- 43 HAHN, W.: Die richtige Transporttechnik für Glas- und PET-Kombianlagen. *Brauwelt* 139 (1999), Nr. 28/29, S. 1327-1330
- 44 HARTMANN, H.: Zur Kenntnis der Permeation von Kohlendioxid und Ammoniak durch Membranen. Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Diss., 1956

- 45 HARTWIG, K.: Maßgeschneidert. Anforderungen an eine PET-Flasche und deren Herstellungsweise. *Getränkeindustrie* 53 (1999), Nr. 6, S. 337-341
- 46 HARTWIG, K.; JAKSZTAT, W.: Latest Results on Super Hotfillable and Pasteurizable PET Containers. *Proceedings of the 6th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Europe 99*. Skillman: Schotland Business Research, 1999
- 47 HARTWIG, K.; PREDÖHL, W.: Innovative PET-Technologie. *Kunststoffe* 89 (1999), Nr. 1, S. 59-62
- 48 HEITZ, E.; HENKHAUS, R.; RHAMEL, A.: *Korrosionskunde im Experiment*. 2. Aufl. Weinheim: VCH, 1990
- 49 HERTLEIN, J.: Eigenschaftsprofile von Packstoffen und Verpackungen aus Kunststoffen. *Brauwelt* 135 (1995), Nr. 4, S. 140-150
- 50 HERTLEIN, J.; BORNAROVA, K.; WEISSER, H.: Eignung von Kunststoffflaschen zur Bierabfüllung. *Brauwelt* 137 (1997), Nr. 21-22, S. 860 – 866
- 51 HEYSE, K.-U. (Hrsg.): *Handbuch der Brauerei-Praxis*. 3. Aufl. Nürnberg: Hans Carl, 1994
- 52 HEYSE, K.-U. (Red.): Karlsberg lässt die (Plastik-)Bombe platzen. *Brauwelt* 139 (1999), Nr. 40/41, S. 1790
- 53 HEYSE, K.-U. (Red.): PET-Flaschen-Hersteller in den Startlöchern. *Brauwelt* 139 (1999), Nr. 4, S. 132-134
- 54 HILL, P. G.; LUSTIG, S.; BARKLAGE, H.-J.: Seeing the light – using innovativ instrumental analysis to assess new packaging. *Proceedings of the 28th Congress Budapest 2001 of the European Brewery Convention*. Nürnberg: Hans Carl, 2001
- 55 HOLLEY, C.: Plasma macht's möglich. *Technisch-Wissenschaftliche Beilage Verpackungs-Rundschau* 50 (1999), Nr. 7, S. 57
- 56 HOMEIER, A.: Erste PET-Abfüllung von Bier in Deutschland. *Brauwelt* 140 (2000), Nr. 41, S. 1655-1656
- 57 HOPFENBERG, H. B.: *Permeability of Plastic Films and Coatings*. New York: Plenum Press, 1974
- 58 ILETT, D. R.: Aspects of the Analysis, Role and Fate of Sulphur Dioxide in Beer – A Review. *MBAA Technical Quaterly*, 32 (1995), Nr. 4, S. 213-221
- 59 IRWIN, A. J.; BARKER, R. L.; PIPASTS, P.: The role of Copper, Oxygen and Polyphenols in Beerflavour Instability. *J. of Am. Soc. Brew. Chem.* 49 (1991), Nr. 3, S. 140-149
- 60 JENKINS, W. A.; HARRINGTON, J. P.: *Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff*. Hamburg: Behr's, 1992
- 61 JOHANSEN, R.: Neue Materialien und neue Formen liefern Gesprächsstoff. *Pack Aktuell* 14 (1997), Nr. 5, S. 12-16
- 62 JOHANSEN, R.: PEN-Flaschen für Bier: Abwarten und aus der Glasflasche trinken. *Pack Aktuell* 14 (1997), Nr.1 , S. 15–16
- 63 JOHANSEN, R.; DURISCH, G.: Andere Länder – andere Präferenzen. *Pack Aktuell* 11 (1994), Nr. 15, S. 14-29
- 64 KANEDA, H.; KANO, Y.; KOSHINO, S.; OHYA-NISHIGUCHI, H.: Behavior and Role of Iron Ions in Beer Deterioration. *J. of Agric. Food Chemistry* 40 (1992), Nr. 11, S. 2102-2107
- 65 KANEDA, H.; KANO, Y.; OSAWA, T. u. a.: Role of activ oxygens on deterioration of beer flavor. *Proceedings of the 23th Congress Lissabon 1991 of the European Brewery Convention*. Oxford: Oxford Universitypress, S. 433-440

- 66 KANEDA, H.; KANO, Y.; OSAWA, T. u. a.: The role of Free Radicals in Beer Oxidation. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 47 (1989), Nr. 2, S. 49-53
- 67 KANEDA, H.; OSAWA, T.; KAWAKISHI, S. u. a.: Contribution of Carbon-Bisulfite Adducts to Beer Stability. *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994), Nr. 11, S. 2428-2432
- 68 KEHL, A.: Zukünftig Bier im Plastikkleid? *Getränke! Technologie & Marketing* 7 (2002), Nr. 2, S. 46-47
- 69 KHS: Bier in Polyesterflaschen. Firmenschrift, 2000
- 70 KLATT, E.; ROY, D.: *Langenscheidts Taschenwörterbuch Englisch*. 20. Aufl. Berlin, München: Langenscheidt KG, 1991. – ISBN 3-468-11123-1
- 71 KRONES: BESTPET – PET bottle coating. Firmenschrift, 2000
- 72 KRONES: Kunststofftechnik. Streckblasmaschine Krones CONTIFORM Funktionsablauf. Neutraubling: Firmenschrift Krones, 2000
- 73 KRÜGER, G.: Blasformen 97. *Verpackungs-Rundschau* 48 (1997), Nr. 7, S. 16-17
- 74 KUNZE, W.: *Technologie Brauer und Mälzer*. 7. Aufl. Berlin: VLB, 1994
- 75 LAMBERT, S.: A New Delamination Resistant EVOH Resin Grade for Barrier PET/EVOH Multilayer Applications. Proceedings of the 5th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Americas 99. Skillman: Schotland Business Research, 1999
- 76 LANGOWSKI, H.-C.: Sperrschicht-Folien – ein Überblick. Fachtagung Würzburg, März 1998. Würzburg: SKZ, 1998
- 77 LEIBER, J.; LONDSCHIEN, M.; TELGENBÜSCHER, K.; MICHAELI, W.: Plasmapolymere. Ein Verfahren für viele Anwendungen. *Vak. Prax.* 4 (1992), Nr. 2, S. 22-28
- 78 LÜLING, M.: PEN: Teurer Stern am Packstoffhimmel. *Neue Verpackung* 47 (1994), Nr. 4, S. 98-100
- 79 LUNE, F. S. VAN; NIJSSEN, L. M.; LINSSEN, J. P. H.: Absorption of Methanol and Toluene by Polyester-based Bottles. *Packaging Technology and Science* 10 (1997), Nr. 4, S. 221-227
- 80 LUSIGNEA, R. W.: Co-Injection Stretch Blow Molding of LCP/PET Multilayer Barrier Containers. Proceedings of the 5th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Americas 99. Skillman: Schotland Business Research, 1999
- 81 LUSTIG, S.: Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Lagerung von Flaschenbier und deren technologische Beeinflussung beim Brauprozess. München, TU, Fak. für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diss., 1994
- 82 LUSTIG, S.; MIEDANER, H.; NARZISS, L.; BACK, W.: Untersuchung flüchtiger Aromastoffe bei der Bieralterung mittels multidimensionaler Gaschromatographie. Proceedings of the 24th Congress Oslo1993 of the European Brewery Convention. Oxford: Oxford University Press, S. 445-452
- 83 LYSSY, G. H.: Isostatisches Analytisches Gasdurchlässigkeits-Messgerät Modell GPM-200, Bedienungsanleitung. Firmenschrift, 1986
- 84 MÄNDLI, H.; ANDEREGG, P.: Zur Lichtstabilität von Bier. *Brauerei- und Getränke-Rundschau* 102 (1991), Nr. 12, S. 281-287
- 85 MANGER, H.-J.: Die PET-Flasche aus technologischer Sicht – eine kritische Betrachtung. *Brauerei Forum* 15 (2000), Nr. 11, S. 316-317
- 86 MANSOUR, J.: The World's First Commercial Barrier Coated Beer Bottle: A Case History. Proceedings of the 5th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Americas 99. Skillman: Schotland Business Research, 1999

- 87 MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden. Band 2. Freising: Selbstverlag der MEBAK, 1993
- 88 MEILGARD, M. C.: The Flavour of Beer. MBAA Technical Quarterly, 28 (1991), Nr. 3, S. 132-141
- 89 METTE, M.: Ein Beitrag Zur Gasdurchlässigkeit permeabler Getränkeflaschen unter dem Aspekt der Haltbarkeit des Füllgutes – Teil 1. Brauindustrie 85 (2000), Nr. 3, S. 150-153
- 90 METTE, M.: Ein Beitrag Zur Gasdurchlässigkeit permeabler Getränkeflaschen unter dem Aspekt der Haltbarkeit des Füllgutes – Teil 2. Brauindustrie 85 (2000), Nr. 4, S. 202-208
- 91 MIEDANER, H.: Praktikum Geschmacksstabilität. Brauwelt. 131 (1991), Nr. 27, S. 1181
- 92 MIEDANER, H.; NARZISS, L.; EICHHORN, P.: Einige Faktoren der Geschmacksstabilität – sensorische und analytische Bewertung. Proceedings of the 23th Congress Lissabon 1991 of the European Brewery Convention. Oxford: Oxford University Press, S. 401-408
- 93 MOCON: Operating manual for the Ox-Tran Twin. 1986. Firmenschrift
- 94 MORTIMER, C. E.: Chemie. 5. Aufl. Stuttgart, New York: Thieme, 1987
- 95 MÜLLER, K.: Gasdurchlässigkeit von Flaschenverschlüssen. Brauwelt 142 (2002), Nr. 17, S. 617-621
- 96 MÜLLER, K.: Verbesserung der Barriereigenschaften von Kunststoffflaschen durch Beschichten. München, TU, Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik, Flaschenkelleseminar 2000, Freising
- 97 MÜLLER, K.; WEISSER, H.: Numerical Simulation of Permeation through Vacuum-Coated films. Packaging Technology and Science. 15 (2002), Nr. 1, S. 29-36
- 98 NARZISS, L.: Abriss der Bierbrauerei. 6. Aufl. Stuttgart: Enke, 1995
- 99 NARZISS, L.; MIEDANER, H.; GRAF, H. u. a.: Technological Approach to improve Flavour Stability. MBAA Technical Quarterly, 30 (1993), Nr. 1, S. 48-53
- 100 NARZISS, L.; MIEDANER, H.; GRAF, H.; MÜCK, E.: Technologische Einflussfaktoren auf die Geschmacksstabilität des Bieres. Der Weihenstephaner 54 (1986), Nr. 2, S. 100-105
- 101 NARZISS, L.; MÜCK, E.: Einfluss langkettiger, freier Fettsäuren auf die Geschmacksstabilität des Bieres. Monatsschrift für Brauwissenschaft 39 (1986), Nr. 8, S. 296-300
- 102 NEUMANN, A.: Kompendium zum Thema Barrierefolien und Barriereigenschaften. Nordenia Deutschland, 2001 (http://www.solastic.com/_pdf/kompendium_barriere.pdf)
- 103 NEUMANN, E. H.: Abbau von Spannungen. Getränkeindustrie 48 (1994), Nr. 8, S. 556-559
- 104 NIELSEN, T.; DAMANT, A.; CASTLE, L.: Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles. Food Additives and Contaminants 14 (1997), Nr. 6-7, S. 685-693
- 105 O. V.: Abfüllen in einer Glocke. Verpackungsrundschau Interpack 99 Spezial. D8-D9
- 106 O. V.: Abgespeckt bei gleicher Leistung. Neue Verpackung 48 (1995), Nr. 8, S. 31-34
- 107 O. V.: Bierverpackung der Zukunft. PET für Bier in der Praxis. Verpackungsrundschau 50 (1999), Nr. 11, S. 44
- 108 O. V.: Die Inline PET-Abfüllanlage. Modell und Praxis. Brauwelt 138 (1998), Nr. 35, S. 1570-1583
- 109 O. V.: Grünes Licht für PEN. Neue Verpackung 49 (1996), Nr. 5, S. 14

- 110 O. V.: PET – Perspektiven mit Pepp. Lebensmittelzeitung 52 (2001), Nr. 3, S. 13
- 111 O. V.: Sidel: neue PET-Flasche und –maschinen. Brauwelt 139 (1999), Nr. 33/34, S. 1534-1535
- 112 O. V.: Siegeszug von PET Verpackungen im Getränkemarkt kaum noch aufzuhalten. Lebensmittelzeitung 54 (2002), Nr. 38, S. 1
- 113 OEHLER, G.: PET-Flaschen volumetrisch Befüllen. ZFL 47 (1996), Nr. 4, S. 36-40
- 114 OZDEMIR, M.; YURTERI, C. U.; SADIKOGLU, H.: Surface Treatment of Food Packaging Polymers by Plasmas. Food Technology 53 (1999), No. 4, S. 54-58
- 115 PANAMETRICS: MAGNA MIKE® MODEL 8000 Instruction manual. 1994, Firmenschrift
- 116 PAPP, A.; WINNEWISSER, W.; GEIGER, E.: Influence of (+)-Catechin and Ferulic Acid on Beer Haze and Their Removal through different PVPP-Types. J. of the Inst. of Brewing, 107 (2001), Nr. 7, S. 55-60
- 117 PELLICONI: Verschlussache. Firmenschrift, 1999/2000
- 118 PIRINGER, O. G.: Verpackungen für Lebensmittel. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993
- 119 PIRINGER, OTTO G.; BANER, A. L. (eds.): Plastic Packaging Materials for Food. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 2000
- 120 REISCHMANN, M.: MHD: Eine Herausforderung an die Geschmacksstabilität des Bieres. Brauwelt 129 (1988), Nr.1/2, S. 14, 23
- 121 ROONY, M. L. (editor): ACTIVE FOOD PACKAGING. London, Glasgow: Chapman & Hall, 1995
- 122 SCHAPER, M.: Bier in Polyesterflaschen. Kompatibilität von Abfüllanlagen. Brauwelt 139 (1999), Nr. 42/42, S. 1874-1879
- 123 SCHAPER, M.: Reifeprüfung. Stand der Entwicklung und Zukunftsaspekte von PET-Mehrweg. Getränkeindustrie 54 (2000), Nr. 1, S. 8-9
- 124 SCHERB, P.: Glaskin und Seatica von Tetra Pak. Neue Barriere-Technologien für PET-Flaschen. LVT 45 (2000), Nr. 1, S. 33-35
- 125 SCHIEMANN, A.: Kennwertveränderungen von GFK durch korrosive Einflüsse. Universität-Gesamthochschule Kassel, Fachbereich Maschinenbau, Diss. 1989
- 126 SCHMIDT, G.: Zur Sauerstoffaufnahme des Bieres. Brauwelt 115 (1975), Nr. 16, S. 474-484
- 127 SERRANO, F.: The Clear Solution. Proceedings of the 6th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Europe 99. Skillman: Schotland Business Research, 1999
- 128 SHIRAKURA, A.: DLC Coating for High Barrier Plastic Bottles. Proceedings of the 5th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Americas 99. Skillman: Schotland Business Research, 1999
- 129 STEHLE, G.: Verpacken von Lebensmitteln. Hamburg: Behr, 1997
- 130 STEWART, M.: Barrier Developments for Polyester Packages. Proceedings of the 5th International Conference on Polyester Containers for Food and Beverages Nova-Pack Americas 99. Skillman: Schotland Business Research, 1999
- 131 STROHN, G.: Von der Glas- zur PET-Abfüllung. Anpassung muss sein. Neue Verpackung 54 (2001), Nr. 1, S. 16-17
- 132 TACKER, M.: Kunststoffe – Verpackungsmaterialien mit Zukunft? ZFL 48 (1997), Nr. 1/2, S. 48-51

- 133 THUM, B.; MIEDANER, H.; NARZISS, L.; BACK, W.: Bildung von Alterungscarbonylen – mögliche Mechanismen und Bedeutung bei der Bieralterung. Proceedings of the 25th Congress Brüssel 1995 of the European Brewery Convention. Oxford: Oxford University Press, S. 491-498
- 134 TNO NUTRITION AND FOOD RESEARCH (HRSG.): Code of Practice, Guidelines for an Industrial Code of Practice for Refillable PET Bottles. 1st Ed. Delft: TNO, 1994
- 135 UCHIDA, M.; ONO, M.: Improvement for Oxidativ Flavor Stability of Beer – Role of OH Radical in Beer Oxidation. J. of Am. Soc. Brew. Chem. 54 (1996), Nr. 4, S. 198-204
- 136 UTZ, H.: Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststofffolien. München, TU, Fak. für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diss., 1995
- 137 VALLÉE, D.-P.; SPANG, D.: Der Neue Verschluss Tapsid BO₂S. Brauwelt 140 (2000), Nr. 42/43, S. 1704-1705
- 138 VOGELPOHL, H.: Kunststoffflaschen für Bier? Der Weihenstephaner 65 (1997), Nr. 4, S. 186-189
- 139 WACKERBAUER, K.; HARDT, R.: Radikalreaktionen und die Geschmacksstabilität des Bieres. Brauwelt 136 (1996), Nr. 40/41, S. 1880-1889
- 140 WAGENSEIL, I.: PEN der Packstoff der Zukunft? Erste Verpackungen im Testmarkt in Japan und Uruguay. Neue Verpackung 48 (1995), Nr. 12, S. 26-28
- 141 WALTERS, M. T.; HEASMAN, A. P.; HUGHES, P. S.: Comparison of (+)-Catechin and Ferulic-Acid as Natural Antioxidants and Their Impact on Beer Flavor Stability. Part 1: Forced Aging. J. Am. Soc. Brew. Chem. 55 (1997), Nr. 2, S. 83-89
- 142 WALTERS, M. T.; HEASMAN, A. P.; HUGHES, P. S.: Comparison of (+)-Catechin and Ferulic-Acid as Natural Antioxidants and Their Impact on Beer Flavor Stability. Part 2: Extended Storage Trials. J. Am. Soc. Brew. Chem. 55 (1997), Nr. 3, S. 91-98
- 143 WARFFENIUS, A. T.: Barrierekunststoffe PET und PEN für den Getränkesektor. In: Dokumentation 8. Internationaler Verpackungskongresses, Juli 1995. Heusenstamm: Keppler Verlag, 1995
- 144 WEDLICH, B. L.; JOHNSON, M. K.: Gesamtschwefeldioxid (DTNB-Methode). Analyst 104 (1979), S. 694 – 696
- 145 WEISSER, H. (Hrsg.): Abfüll- und Verpackungstechnik 1. Skriptum zur Vorlesung. München, TU, 2001/2002
- 146 WEISSER, H. (Hrsg.): Skriptum zum verpackungstechnischen Praktikum des Lehrstuhls für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik, 2001
- 147 WILSON, J. H.: The Development of the PET bottle. The Brewer 70 (1984), Nr. 9, S. 364-368
- 148 WIRSIG, G.: PEN-Durchbruch absehbar? Neue Verpackung 47 (1994), Nr. 10, S. 30-34
- 149 WIRSIG, G.: PET-Flaschen. „Schimmelpilze gibt’s hier nicht“. Neue Verpackung 50 (1997), Nr. 7, S. 50
- 150 WIRSIG, G.: Stimmungsbarometer Nova Pack. Neue Verpackung 50 (1997), Nr. 4, S. 22-26

7 Anhang

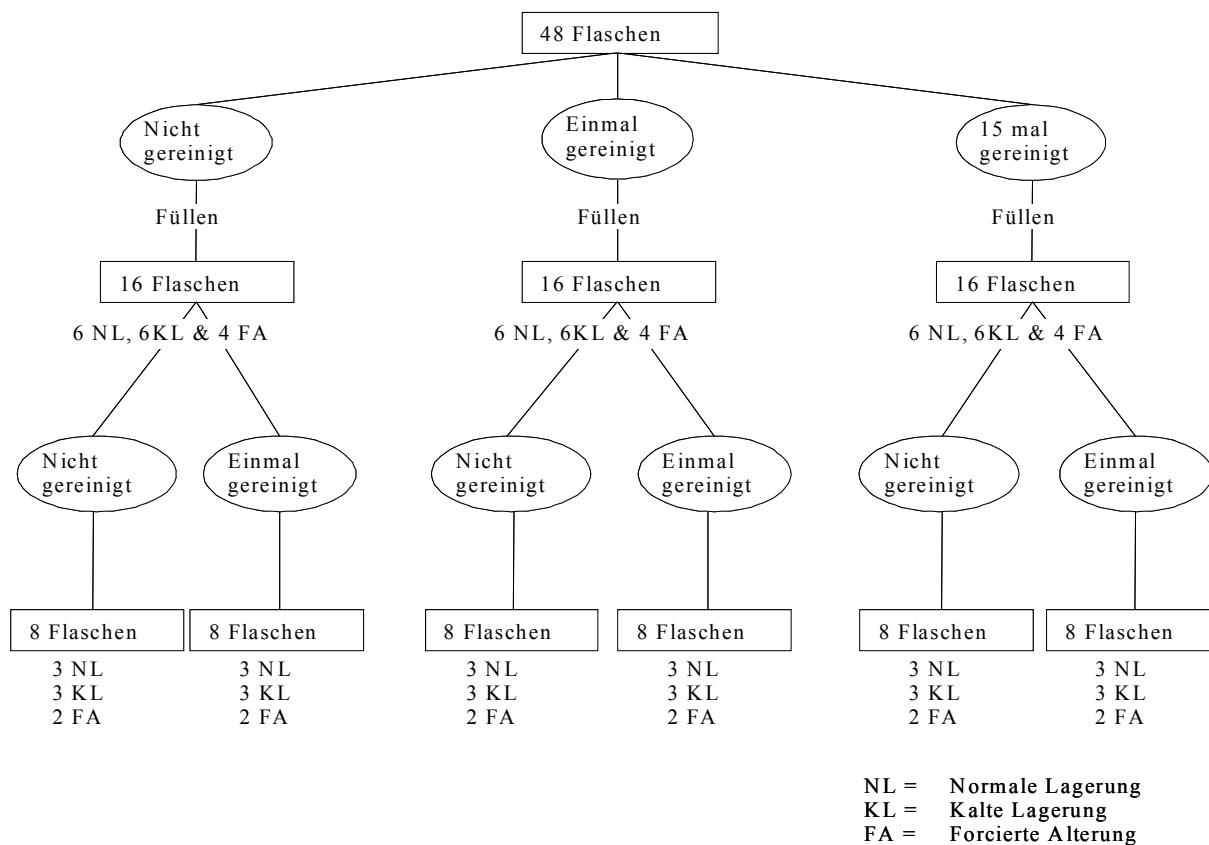
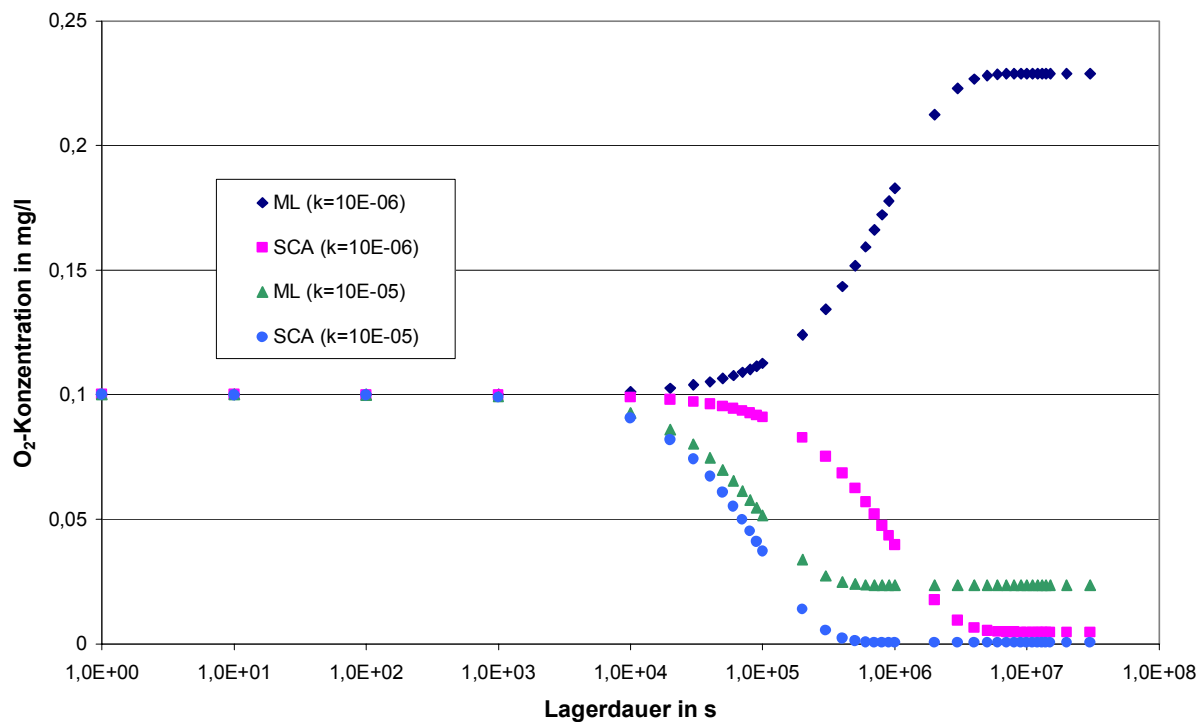


Bild 7.1. Ablaufschema der Versuchsdurchführung der Migrationsversuche

Bild 7.2. Berechnete O_2 -Konzentration in Bier in den Flaschentypen ML und SCA über der Zeit für verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstanten k (O_2 -Anfangskonzentration $c_{0,t} = 0,1$ mg/l)

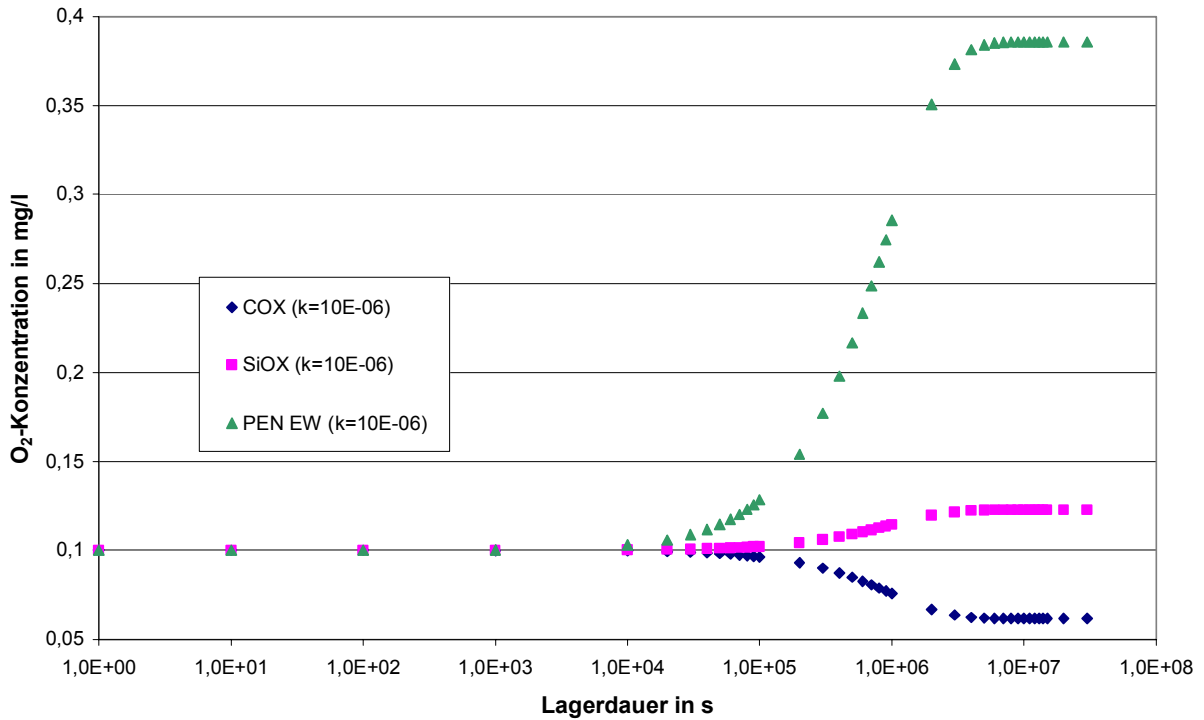


Bild 7.3. Berechnete O_2 -Konzentration in Bier in den Flaschentypen CO_X , SiO_X und PEN_{EW} über der Zeit für $k=10^{-6}$ (O_2 -Anfangskonzentration $c_{0,t}=0,1$ mg/l)

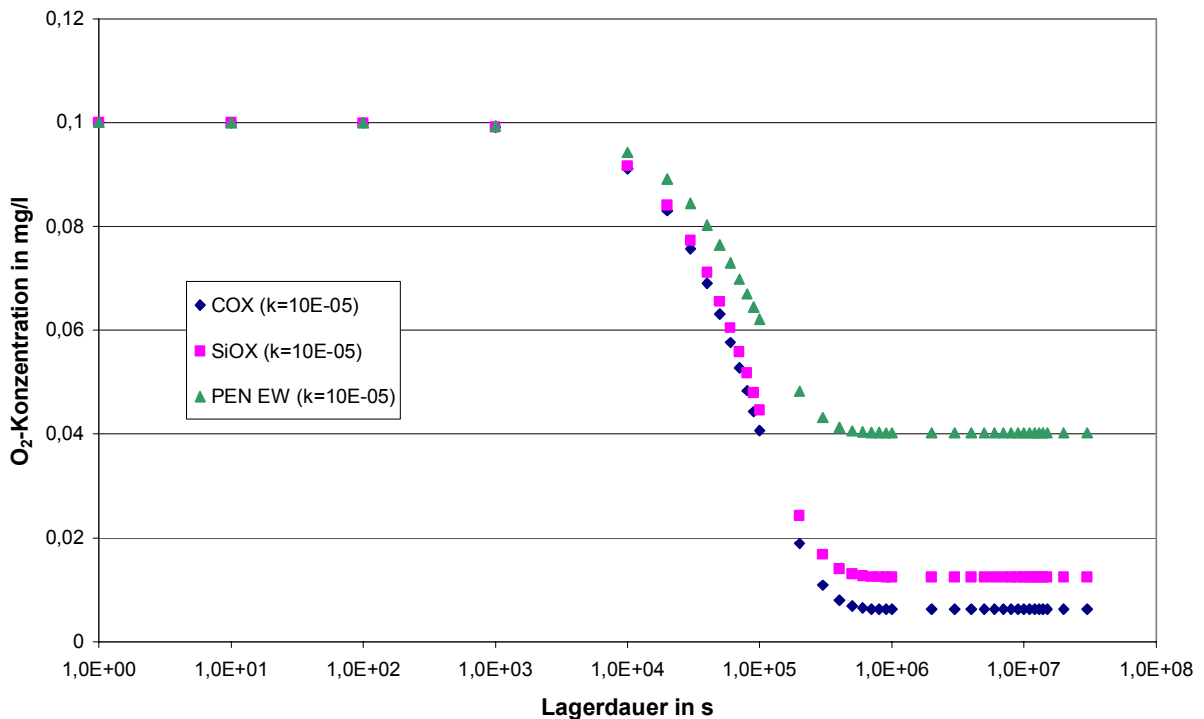


Bild 7.3. Berechnete O_2 -Konzentration in Bier in den Flaschentypen CO_X , SiO_X und PEN_{EW} über der Zeit für $k=10^{-5}$ (O_2 -Anfangskonzentration $c_{0,t}=0,1$ mg/l)

Tabelle 7.1 Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Kettengleitmitteln auf die Spannungsrisssbildung der PET-Flaschen

behandelt mit	Ergebnis	Differenz Durchmesser in cm	Differenz Höhe in cm	Zunahme Randvollvolumen in ml
Wasser	leichte Spannungsrisse	0,01	0,00	-2,39
K _{SH}	starke Spannungsrisse	0,02	0,00	-2,29
K _{SH}	starke Spannungsrisse	-0,01	0,00	-1,89
K _{SYN}	mittelstarke Spannungsrisse	-0,03	0,00	-1,95
K _{SYN}	mittelstarke Spannungsrisse	-0,04	0,00	-1,36

Tabelle 7.2. Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Kettengleitmitteln auf die Spannungsrisssbildung der PEN_G-Flaschen

behandelt mit	Ergebnis	Differenz Durchmesser in cm	Differenz Höhe in cm	Zunahme Randvollvolumen in ml
Wasser	geplatzt			
K _{SH}		-1,59	0,30	-144,28
K _{SH}		-1,56	0,30	-138,78
K _{SYN}		-1,72	0,30	-147,44
K _{SYN}	geplatzt			

Tabelle 7.3. Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Kettengleitmitteln auf die Spannungsrisssbildung der PEN-Flaschen

behandelt mit	Ergebnis	Differenz Durchmesser in cm	Differenz Höhe in cm	Zunahme Randvollvolumen in ml
Wasser	keine Spannungsrisse	0,01	0,00	-0,73
K _{SH}	keine Spannungsrisse	-0,01	0,00	-0,17
K _{SH}	keine Spannungsrisse	-0,02	0,00	-1,53
K _{SYN}	keine Spannungsrisse	0,02	0,00	-1,94
K _{SYN}	keine Spannungsrisse	-0,02	0,00	-1,61

Tabelle 7.4. Ergebnisse der Dreiecksverkostung Geschmacksstabilität unter Einfluss von Licht

Flaschenart/ Bestrahlungsdauer	falsch/richtig	Schlussfolgerung	Bevorzugung
ML 24 h	8/6	Keine Aussage möglich	--
SCA 24 h	5/6	Keine Aussage möglich	--
ML 36 h	7/11	Mit $\alpha = 0,01$ sign. Unterschied	Keine sign. Bevorzugung
SCA 36 h	4/10	Mit $\alpha = 0,01$ sign. Unterschied	Keine sign. Bevorzugung
ML 48 h	4/10	Mit $\alpha = 0,01$ sign. Unterschied	Keine sign. Bevorzugung
SCA 48 h	4/10	Mit $\alpha = 0,01$ sign. Unterschied	Keine sign. Bevorzugung