

1	ZUSAMMENFASSUNG	2
2	AUSGANGSSITUATION UND MOTIVATION	3
3	LÖSUNGSKONZEPT	3
3.1	ANGESTREBTE FORSCHUNGSERGEBNISSE	4
3.1.1	<i>Entwicklung einer Probenahme- und Messstrecke</i>	4
3.1.2	<i>Entwicklung eines online Messsystems zur spektroskopischen Jodprobe</i>	5
3.1.3	<i>Aufbau eines rheometrischen online Messsystems</i>	5
3.1.4	<i>Untersuchungen zur Beobachtbarkeit der Proteolyse</i>	6
3.1.5	<i>Entwicklung eines Messmodells zur Charakterisierung der Maischarbeit</i> ...	6
3.1.6	<i>Erarbeitung von Referenzverläufen</i>	7
3.2	ERZIELTE FORSCHUNGSERGEBNISSE	7
3.2.1	<i>Ergebnis 1 Messstrecke</i>	7
3.2.2	<i>Ergebnis 2 Jodprobe</i>	11
3.2.3	<i>Ergebnis 3 Rheometrie</i>	15
3.2.4	<i>Ergebnis 4 Proteolyse</i>	20
3.2.5	<i>Ergebnis 5 Messmodell</i>	21
3.2.6	<i>Ergebnis 6 Referenzverläufe</i>	34
4	WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG FÜR KLEINE UND MITTLERE UNTERNEHMEN	51
5	VERÖFFENTLICHUNGEN	51
6	FÖRDERUNG	52
7	BIBLIOGRAPHISCHE DATEN	52
7.1	AiF-MITGLIEDSVEREINIGUNG	52
7.2	DURCHFÜHRENDE FORSCHUNGSSTELLEN	52
8	LITERATURVERZEICHNIS	54

1 Zusammenfassung

Das Ziel des Forschungsprojekts war, ein System zu entwickeln, mit dem die Abbauvorgänge beim Maischen so beobachtet werden können, dass eine rückgekoppelte Prozessführung möglich wird. Die Schwerpunkte lagen im Einsatz verschiedener unspezifischer Sensoren in einem Array und in der Gewinnung der den Maischprozess beschreibenden Größen mittels multivariater oder kognitiver Verfahren sowie im Beschreiben eines datengetriebenen Messmodells zur Gewährleistung der Beobachtbarkeit der Teilprozesse.

Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Es wurde eine Probenahmestrecke entwickelt, die einfach in jedem Sudhaus angeschlossen werden kann. Die Prozessanbindung erfolgt über einen Filterhydrozyklon, durch den die Trägerflüssigkeit unter Abscheidung der groben Maischebestandteile gewonnen wird und die separierten festen Anteile dem Maischbottich wieder zugeführt werden. Über eine SPS werden die Daten der Messstrecke erfasst, in den angeschlossenen PC ausgelesen und dort verarbeitet und archiviert. Sowohl die Mess- als auch die Probenahmestrecke wurden in das CIP-System des Sudhauses integriert.
- Eine Referenzanalytik wurde erstellt und diese an Maischverfahren angewandt, um die dabei stattfindenden Abbauvorgänge technologisch zu bewerten. Mittels photometrischer und fluoreszenz-spektroskopischer Methoden sowie der Dichtebestimmung mittels Biegeschwinger ist es möglich, die Abbauvorgänge ex post als Änderung der technologischen Größen relativ schnell und kostengünstig zu erfassen.
- Die mit der Messstrecke ermittelten online-Datenmatrizen wurden chemometrisch in einer Korrelationsanalyse mit den technologischen offline-Referenzverläufen zu einem Messmodell für Cytolyse, Proteolyse und Amylolyse integriert. Parallel hierzu wurde die Aussagekraft der einzelnen Messgrößen abgeleitet.
- Die hinreichende Dauer einer Proteolyserast ist durch das Ansteigen der Leitfähigkeit über einen definierten Wert festzustellen. Die Amylolyse ist zum Einen durch eine Peakbildung im Verlauf der Viskosität erkennbar, die die Verkleisterung und Verflüssigung der Stärke anzeigt. Zum Anderen lassen sich der enzymatische Abbau der Stärke anhand ihrer Jod-Reaktion sowie der Grad der Malzausbeute über die Aufzeichnung der Flüssigkeitsdichte und der Schallgeschwindigkeit verfolgen.
- Eine Erfassung des cytolytischen Fortschritts beim Maischen war insgesamt möglich. Eine Einflussnahme, ausgelöst durch eine online-Messung während des Maischens, ist nur eingeschränkt möglich, da eine relevante Konzentration der Leitsubstanz an β -Glucan erst gemessen werden kann, wenn die abbauenden Enzyme schon denaturiert sind. Aber bereits beim nächstfolgenden Sud könnten in dessen Maischregime die Erkenntnisse eines vorangestellten Maischvorganges integriert werden.

Die Beobachtung der Abbauvorgänge als Basis einer aktiven Prozessführung ist damit möglich gemacht. Das Ziel des Vorhabens wurde somit erreicht.

2 Ausgangssituation und Motivation

Das Maischen stellt im Rahmen der Bierherstellung einen Schlüsselprozess dar. Der Prozess ist durch weitreichende Verflechtungen zu vorgeschalteten und nachgeschalteten Teilschritten bis hin zum Endprodukt gekennzeichnet. Einer klassischen technologischen Vorgabe folgend wird der Maischprozess in die Teilprozesse Amylyolyse (Abbau der Stärke), Proteolyse (Abbau von Proteinen) und Cytolyse (Abbau von Gerüstsubstanzen, β -Glucanen) untergliedert.

Mangels geeigneter Systeme zur Informationsgewinnung ist es nicht möglich, diese drei Schlüsselprozesse des Maischens prozesstechnisch so zu beobachten, dass Fehlbläufe erkannt und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können. Da keine prozesstaughlichen online Analysenverfahren zur Erfassung der Vorgänge zur Verfügung stehen, kann das Potential regelungstechnischer Optimierungsstrategien aus technologischer und ökonomischer Sicht noch nicht genutzt werden. Die Forschung konzentriert sich auf die technologische Charakterisierung und das Verständnis der beim Maischen ablaufenden Vorgänge sowie auf die Teilmodellierung der enzymatischen Abbauvorgänge, jeweils auf der Basis eines umfangreichen offline Analysenpools [1,2]. Die Ergebnisse dieser Forschungsarbeiten zeigen deutlich das ungenutzte Potential einer online Prozessbeobachtung und einer darauf aufbauenden Prozessführung auf.

Die Schaffung von Voraussetzungen zur prozesstechnischen Optimierung des Maischens im Brauprozess stellte daher die grundlegende Motivation des Forschungsantrages dar. Zentraler Bestandteil des Projekts ist die Entwicklung eines prozesstaughlichen Diagnosesystems zur Zustandsbeschreibung der genannten Teilprozesse als Basis für eine aktive Prozessführung.

3 Lösungskonzept

Zur Prozessdiagnose wird eine geeignete Probenahmestrecke entwickelt, die möglichst universell an allen Maischbottich-Systemen einsetzbar ist, unabhängig vom verwendeten Trennsystem (Maischefilter oder Läuterbottich). Die Anordnung des in diesem Forschungsprojekt zu entwickelnden Multisensor-Arrays erfolgt in einer Bypassleitung.

Ziel ist die Konzeption bzw. Adaption mehrerer online Messsysteme, zur Verfolgung der Fortschritte der Abbaureaktionen. Es ist vorgesehen, den Stärkeabbau anhand einer spektroskopischen Jodprobe zu quantifizieren. Dabei soll die Absorption des farbigen Produktes der Jod-Stärke-Reaktion ca. alle 3 Minuten bei mindestens zwei Wellenlängen gemessen werden. Die Verwendung mehrerer Wellenlängen soll einerseits Aufschluss über die Zusammensetzung der Dextrinfraktionen und andererseits die Möglichkeit zur Kompensation von Matrixeffekten geben. Als weiteres Messsystem wird ein online Rheometer an die Messaufgabe angepasst. Die Bestimmung der Viskosität und vor allem des Fließverhaltens erlaubt es, weitgehende Informationen über die Freisetzung und den Abbau der Polysaccharidfraktionen im Rahmen von Cytolyse und Amylyolyse zu gewinnen.

Es soll untersucht werden, ob die Proteolyse mit einfachen, nicht spezifischen und somit online realisierbaren Mitteln verfolgt werden kann. Insbesondere wird in diesem Zusammenhang die Eignung der pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung analysiert.

Zentraler Bestandteil des Projekts ist der Aufbau eines Messmodells, das die Charakterisierung der Maischarbeit anhand von mehreren unspezifischen Messgrößen zulässt. Der große Unterschied zu bereits bestehenden Arbeiten besteht darin, nicht einzelne Größen unabhängig voneinander zu betrachten, sondern gleichzeitig den Informationsgehalt aller Sensoren zur Charakterisierung der einzelnen Teilprozesse heranzuziehen, wobei eine Kalibrierung gegen Referenzwerte erfolgt.

3.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Zusammenfassend lässt sich das globale Forschungsziel folgendermaßen formulieren:

„Ist es möglich, die Amylolyse, die Proteolyse und die Cytolyse beim Maischen mit einem Multisensorsystem online so zu beobachten, dass eine rückgekoppelte Prozessführung zur technologischen und wirtschaftlichen Optimierung des Maischens möglich wird?“

Besondere Bedeutung kommt dem Einsatz verschiedener unspezifischer Sensoren in einem Array zu. Aus den statischen und dynamischen Messwerten, die durch diese Sensoren gewonnen werden, sollen mit multivariaten oder kognitiven Verfahren Größen zur Beschreibung der einzelnen Teilprozesse des Maischens extrahiert werden. Dazu muss anhand der linearen oder nichtlinearen Korrelationen der Messgrößen ein datengetriebenes Messmodell erstellt werden. Damit wird eine durchgängige Beobachtbarkeit der Teilprozesse gewährleistet, ohne teure, nicht online taugliche, spezifische Analysensysteme einsetzen zu müssen. Des Weiteren soll die Messstrecke auf komplizierte, nicht industrietauglich umsetzbare Probenkonditionierungseinrichtungen verzichten. Die Eliminierung von Matrixeffekten erfolgt einzig durch multivariate, mathematische Messwertverarbeitungsverfahren.

Ein break-down der globalen Zielsetzung ergibt folgende unterteilte Zielvereinbarungen:

3.1.1 Entwicklung einer Probenahme- und Messstrecke

Entwicklung einer geeigneten Probenahmestrecke, die möglichst universell an allen Maischbottich-Systemen, unabhängig vom verwendeten Trennsystem (Maischefilter oder Läuterbottich), einsetzbar ist. Partikel $> 100 \mu\text{m}$ Durchmesser sollen in einem einzigen Trennschritt entfernt werden. Die Anordnung des in diesem Forschungsantrag zu entwickelnden Multisensor-Arrays erfolgt in einer Bypassleitung, in die bereits vorhandene Sensoren für die Messung von Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit integriert werden. Darüber hinaus ist der Einsatz zusätzlicher Sensoren vorgesehen (siehe unten). Untersuchungen zur Repräsentativität der Probe an unterschiedlichen industriellen Maischbottichen, die beim Projektpartner (Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I) zur Verfügung stehen, sollen Aufschluss über die Position der Anbindung sowie steuerungstechnische Parameter wie Rührergeschwindigkeiten, Pumpenleistung und besonders über die notwendige Probenahmefrequenz geben. Das Messsystem muss sich prinzipiell in die CIP-Reinigung des Sudhauses integrieren lassen, bzw. über einen eigenen Anschluss an das CIP-System gereinigt werden können. Weiterhin muss eine Möglichkeit geschaffen werden, auf einfache Weise die Temperatur im Maischgefäß in die Datenerfassung des Messsystems einzuschließen. Es ist nicht vorgesehen, eine bereits abgeschlossene Industrieentwicklung vorzustellen. Vielmehr soll ein Vorschlag eines

derartigen Systems entwickelt werden, wobei jedoch sowohl das Potential als auch die Grenzen transparent abzuleiten sein sollen.

3.1.2 Entwicklung eines online Messsystems zur spektroskopischen Jodprobe

Der Stärkeabbau soll anhand der farbigen Jod-Stärke-Verbindungen im Abstand von je 3 min. gemessen werden können. Die Verwendung mehrerer (mindestens zwei) Wellenlängen soll Aufschluss über die Zusammensetzung der Dextrinfraktionen geben und weiterhin die Eliminierung von Matrix-Effekten ermöglichen. Auf die Messung absoluter Konzentrationen soll verzichtet werden, vielmehr soll die Abbaugeschwindigkeit der Amylose und des Amylopektins zu niedermolekularen Zuckern und Dextrinen erkannt werden. Die Messwerte sollen auf den Startwert bezogen werden. Auf diese Weise ist ein robustes Messsystem erstellbar. Durch den Verzicht auf eine absolute Messung können die Messfrequenz deutlich erhöht und die Investitionskosten deutlich gesenkt werden.

3.1.3 Aufbau eines rheometrischen online Messsystems

Aufbau bzw. Adaption eines online Rheometers, das die Bestimmung der Viskosität und des Fließverhaltens zulässt. Es sollen Untersuchungen zur Änderung der Fließeigenschaften der Maische bzw. der Maische-Trägerflüssigkeit bei unterschiedlichen Maische- bzw. Prozessparametern angestellt werden. Zur aussagekräftigen Ermittlung des Fließverhaltens ist es geplant, bei mindestens drei unterschiedlichen Scherraten die Viskosität zu ermitteln, um so detailliert Einsicht in das Verhalten der Trägerflüssigkeit zu gewinnen. Denn durch die enzymatischen Vorgänge während des Maischprozesses werden die hochmolekularen Inhaltsstoffe des Malzes in Lösung gebracht und in kleinere Untereinheiten gespalten. Betrachtet man die gelöste Stärke und die Abbauprodukte der Gerüst- und Stützsubstanzen, der Hemicellulosen, als rheologisch maßgebliche Stoffe, dann ergibt sich aus den Kenntnissen über wässrige Polymerlösungen der Hinweis, dass die wässrige Phase der Maische strukturviskoses, das heißt scherverdünnendes Verhalten aufweisen müsste. Dieses rheologische Verhalten kann im interessierenden Scherratenbereich \dot{g} (z.B. im Rührkessel $50 \text{ 1/s} < \dot{g} < 500 \text{ 1/s}$) durch das Potenzgesetz nach Ostwald-deWaele beschrieben werden:

$$h = K \cdot \dot{g}^{m-1}$$

Die Viskosität h ist eine Funktion der Scherrate \dot{g} . Die Größen K und m heißen Konsistenzfaktor und Fließindex. Fließindices $m < 1$ bedeuten scherverdünnendes Fließverhalten. Für $m = 1$ ergibt sich das bekannte newtonsche Fließgesetz, bei dem die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist. Die Veränderung der rheologischen Größe „Viskosität“ wird durch die Inhaltsstoffe der Lösung verursacht. Dass es sich hierbei durchaus um sehr ausgeprägte Änderungen handelt, wird gerade in der Bezeichnung „Verkleisterung der Stärke“ dokumentiert. Um das nicht-newtonsche Fließverhalten zu beschreiben, sind daher verschiedene Scherraten \dot{g} einzustellen. Die Kenntnis der Rheologie von Maische basiert auf der Rheologie der Trägerflüssigkeit der Maischesuspension und ist von großer Bedeutung für die Prozessführung im Maischebotich, weil z.B. die Wärmeübertragung in die Maische strömungsmechanisch durch die Rheologie beeinflusst wird. Andererseits sind in der Rheologie der Trägerflüssigkeit der Zustand und der Fortschritt der enzymatischen Reaktionen enthalten.

So wird erwartet, dass der Stärkeabbau nach der Verkleisterung sich in einer deutlich verringerten Viskosität äußert, gekennzeichnet durch kleiner werdende Konsistenzfaktoren K und steigende $m \rightarrow 1$.

Die Betrachtung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ bestätigt die Aussage, derzufolge in der Viskositätsinformation eine Information über den Fortschritt der enzymatischen Reaktionen enthalten ist.

Die Definitionsgleichung der intrinsischen Viskosität lautet mit der Konzentration S eines gelösten Stoffes:

$$[\eta] = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{\tilde{h} - h_{LM}}{S \cdot h_{LM}}$$

Dabei ist h_{LM} die Viskosität des Lösungsmittels, \tilde{h} die Viskosität der Lösung. Wie gezeigt wurde, kann mit dieser Definitionsgleichung auf die Konzentration des gelösten Stoffes S oder auf die rheologischen Parameter K und m geschlossen werden. Vergleicht man nun mit der folgenden Gleichung aus der Literatur, dann erkennt man sofort, dass in den rheologischen Parametern, die von der intrinsischen Viskosität abhängig sind, über die mittlere Molmasse \tilde{M} der Grad des enzymatischen Abbaus verfolgt werden kann. Es gilt:

$$[\eta] = a \cdot \tilde{M}^b$$

mit stoffsystemabhängigen empirischen Parametern a und b .

Durch die Integration von technologischem Wissen und theoretischen Kenntnissen über Fließvorgänge sollen aus dem Summenparameter Viskosität unter Berücksichtigung der zeitlichen Änderungen und der enzymkinetischen Randbedingungen (Einfluss der Temperatur auf Umsetzungsgeschwindigkeit und Inaktivierung) sowohl Informationen über den β -Glucan-abbau als auch über den Stärkeabbau gewonnen werden.

3.1.4 Untersuchungen zur Beobachtbarkeit der Proteolyse

Untersuchungen, ob die Proteolyse mit einfachen, nicht spezifischen und somit online realisierbaren Mitteln verfolgt werden kann. Insbesondere sollen in diesem Zusammenhang die Messung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit auf ihre Eignung untersucht werden. Beim hydrolytischen Abbau der polymeren Saccharide Stärke und β -Glucan ist im Hauptweg der Reaktionen nicht mit einer Änderung der genannten Größen zu rechnen. Der Abbau von Proteinen hingegen erzeugt je nach Primärstruktur der Proteine verschiedene ionische Aminosäuren, die je nach Aktivität sowohl den pH-Wert als auch die Leitfähigkeit ändern. Die schon beschriebenen Parameter Viskosität und Jodwert müssen aber auch bei der Untersuchung der Proteolyse zur Kompensation von Matrixeffekten, wie der Änderung der Ionenbeweglichkeit usw., Eingang finden.

3.1.5 Entwicklung eines Messmodells zur Charakterisierung der Maischarbeit

Zentraler Bestandteil des Antrages ist der Aufbau eines Messmodells, das die Charakterisierung des Maischens zulässt. Der große Unterschied zu bereits bestehenden Arbeiten besteht darin, nicht einzelne Größen unabhängig voneinander zu betrachten, sondern gleichzeitig den Informationsgehalt aller Sensoren zur Charakterisierung der einzelnen Teilprozesse anhand von Referenzwerten heranzuziehen. Aus den linearen oder

gegebenenfalls auch nicht-linearen Korrelationsmodellen müssen die notwendigen Rückschlüsse auf den Fortschritt der drei Teilprozesse Amylyolyse, Proteolyse und Cytolyse bzw., wenn realisierbar, auch auf die Auswirkungen der Maischequalität auf folgende Prozessschritte gezogen werden können.

3.1.6 Erarbeitung von Referenzverläufen

Es ist vorgesehen, einen von Technologen vorgegebenen Referenzverlauf für die drei Teilprozesse als Zielvereinbarung zu formulieren, nach dem die Vorgänge bewertet werden. Durch Prozessvariationen soll das Messmodell auf eine breite Datenbasis gestellt werden. Voraussetzung für die Abdeckung einer weiten Variation an Prozesszuständen und für die Kongruenz ist jedoch die Existenz bzw. Durchführung umfangreicher offline Analysen während der Erstellung des Messmodells und die Integration von technologischem Wissen. Der Umfang der Analysen muss die technologisch gewollten Schwankungsbreiten der zu beobachtenden Maischprogramme umfassen, damit die notwendige Robustheit des Messmodells gewährleistet werden kann, ohne aufwendige und ungenaue Extrapolationsmethoden integrieren zu müssen. Eine erfolgreiche Bearbeitung dieses Arbeitspunktes – insbesondere im Hinblick auf die Bewertung der Prozessabläufe hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit Zielverläufen - kann Grundlage für weitere Forschungsarbeiten sein, die eine automatische Prozessgeführte Steuerung und online Optimierung des Maischprozesses zum Inhalt haben. Die Implementierung eines Leitsystems soll nicht konkretes Ziel dieses Vorhabens sein. Es sollen lediglich vorbereitende Ergebnisse erzielt werden, die in ein Fortsetzungsprojekt münden könnten. Hier muss wiederum die technologisch begründete Bewertung der resultierenden Würze neben den wirtschaftlichen Optimierungszielen Ausbeute und Dauer in die Betrachtungen eingeflochten werden.

3.2 *Erzielte Forschungsergebnisse*

Im folgenden werden die erzielten Ergebnisse, nach den oben genannten Teilzielen gegliedert, dargestellt.

3.2.1 Ergebnis 1 Messstrecke

Aus den Hauptkomponenten Pumpe, Hydrozyklon und Bypass-Leitung wurde eine Probenahmestrecke entwickelt, um die online-Sensoren kontinuierlich mit Trägerflüssigkeit zu versorgen. Die hierbei verwendeten Anschlüsse der Strecke an den Maischbottich bestehen in im Brauereibereich standardmäßig verwendeten Milchrohrverschraubungen. Für die Bypass-Leitung wurden lebensmittelechte Druckschläuche oder VA-Rohrleitungen eingesetzt.

Bei der Wahl der Pumpe waren die Auswahlkriterien: schonende Produktförderung, pulsationsfreie Strömung und zur Verbraucherkennlinie des Hydrozyklons passende Pumpenkennlinie. Gerade die Schonförderung stellte ein ausschlaggebendes Kriterium dar, da jedes Maischepartikel aufgrund des kleinen Reaktionsvolumens der Pilotsudanlage die Pumpe mehrfach pro Stunde passiert. In Hinblick auf die Verwendung eines Hydrozyklons für den Praxiseinsatz des Messsystems innerhalb großtechnischer Produktionen müssen die Auswirkungen der damit einhergehenden Scherbelastung auf die Maische detektierbar sein und somit alle weiteren Einflussgrößen des Systems weitestgehend unterdrückt werden.

Die Exzentrerschneckenpumpe erweist sich daher als geeigneter Pumpentyp, da diese in der Lage ist, Flüssigkeiten mit hoher Feststofffracht schonend und nicht pulsierend zu fördern. Außerdem können nach dem Verdrängerprinzip konstante Volumenströme über einen weiten Druckbereich geliefert werden, was Fliehkraftpumpen nicht leisten. Damit ergibt sich in der Praxis ein größerer Arbeitsbereich. Die verwendete Exzentrerschneckenpumpe der Firma Delasco liefert unabhängig vom Druckverlust einen maximalen Volumenstrom bis zu $2,4 \text{ m}^3/\text{h}$. Mit Hilfe eines integrierten Frequenzumformers können die Drehzahl und damit der Volumenstrom variiert werden.

Zur Abtrennung der Feststoffe aus der Maische und damit zur Gewinnung der Trägerflüssigkeit wurde der Einsatz eines Hydrozyklons bevorzugt, da aus diesem nicht nur der geklärte Volumenstrom aus der Oberlaufdüse, sondern auch der mit der abgeschiedenen Feststofffracht beladene Unterlauf in die Maischpfanne zurückgeführt werden kann. Innerhalb des Zyklonkörpers erfolgt die Trennung des Aufgabeguts aufgrund der Strömungsverhältnisse. Der tangential Zulauf bedingt einen abwärtsgerichteten Axialwirbel an der Innenwand des Zyklons und einen sekundären aufwärtsgerichteten Axialwirbel zwischen dem Primärwirbel und dem Gaskern. Aufgrund der Stauwirkung der Unterlaufdüse kommt es zur Umkehrung der Fließrichtung im Sekundärwirbel. Die trennende Wirkung des Hydrozyklon beruht auf der Differenz aus der an einem Partikel angreifenden Tangentialbeschleunigungskraft und dem Strömungswiderstand, den dieser Partikel der zwischen den Axialwirbeln ausgetauschten Flüssigkeit bietet.

Deublein [3] beschrieb ein Berechnungsverfahren zur Auslegung von Hydrozyklonen für einen kontinuierlichen Läuterprozess von Pulverschrotmaischen. In der praktischen Umsetzung mit Maischen aus Läuterbottichschrot zeigte sich allerdings, dass die Trennwirkung eines einzelnen Hydrozyklons nicht zur anforderungsgemäßen Klärung der Trägerflüssigkeit ausreichte. Zum einen wurden, durch die hohe Feststoffkonzentration bedingt, Partikel größeren Durchmessers in den Oberlauf getragen und zum anderen, aufgrund ihrer geringen Dichte, die gut ausgemahlene Spelzen nicht abgeschieden und somit im Oberlauf belassen. Zur besseren Partikelabscheidung wäre ein zweiter Trennschritt erforderlich gewesen, was aber der geforderten einstufigen Trennung widersprochen hätte. Aus diesem Grund wurde die Idee eines Filterhydrozyklons [4] aus der Literatur adaptiert. Dieser wurde aus dem Hydrozyklon entwickelt, indem ein Teil des Konus als Filterfläche ausgeführt wird (siehe Abbildung 1). Über die Filterfläche fließt, bedingt durch die Trennwirkung des Zyklons, Flüssigkeit mit den größeren Partikeln der Feststofffracht. Der verwendete Filtereinsatz besteht aus einem Drahtgewebe mit einer Maschenweite von $60 \mu\text{m}$, welche den Grenzdurchmesser der verbleibenden Partikel festlegt. Das Filtrat wird aus einer Kammer hinter dieser Filterfläche abgezogen. Durch die hohen Umfangsgeschwindigkeiten, die im Inneren des Zyklons herrschen, kann sich an der Filteroberfläche kein Filterkuchen ausbilden, so dass über den Maischverlauf kontinuierlich geklärte Flüssigkeit zur Verfügung steht.

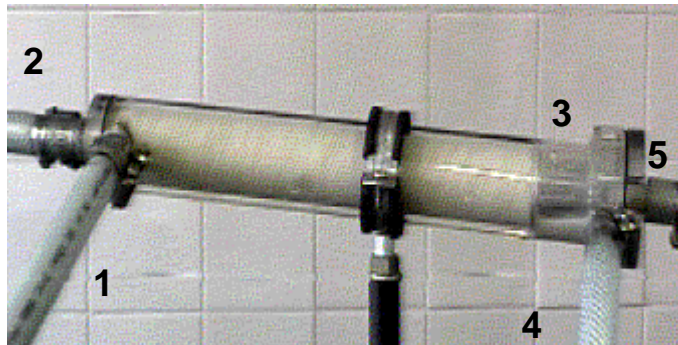


Abbildung 1: Aufbau des Filterhydrozyklons: 1) tangentialer Einlauf; 2) Oberlauf; 3) Filtereinsatz; 4) Filtratauslauf; 5) Unterlauf;

Weitere Elemente der Messstrecke sind die pH- und die Leitfähigkeitssensoren der Firma Mettler Toledo. Da die Angebote der unterschiedlichen Hersteller nur preislich in geringem Rahmen variierten, beschränkten sich die Auswahlkriterien auf die Einbautiefe der Sensoren, um das Volumen der Messstrecke und somit der Bypassleitung möglichst gering zu halten. Trotz der Auswahl der jeweiligen Sensormodelle mit der geringsten Einbautiefe musste die Bypassleitung zur Aufnahme der Sensoren partiell auf 80 mm Innendurchmesser erweitert werden.

Als Dichtemessgerät wird ein am Lehrstuhl bereits vorhandener Prozessbiegeschwinger von der Firma Bopp & Reuther verwendet. Die Temperaturmessung innerhalb der Messstrecke übernimmt das in den Biegeschwinger integrierte Pt100-Widerstandsthermometer. Ein weiterer Pt100-Sensor dient der Erfassung der Bottichtemperatur, so dass zur Auswertung der Maischversuche sowohl die aktuelle Prozesstemperatur als auch die für die Messwerte relevante Temperatur in der Strecke vorliegen.

Neben den analytischen Sensoren wurde ein magnetisch-induktiver Durchflussmesser der Fa. Krohne angeschafft. Dieser Bestandteil der Messstrecke dient dazu, die fortlaufende Versorgung der Sensoren mit Probenflüssigkeit aus dem Filterhydrozyklon zu überwachen. Außerdem wurde ein Messgerät von der Firma Anton Paar kostenlos zur Verfügung gestellt, mit dem sowohl die Dichte als auch die Schallgeschwindigkeit gemessen werden kann. Mit der Schallgeschwindigkeit steht damit ein weiterer Eingangsparameter zur Verfügung.

Für die Messwernerfassung wurde eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) der Firma Siemens gewählt, die mit einem PC verbunden ist. Die Sensoren sind an die SPS angeschlossen, in der die 4 - 20 mA-Signale erfasst werden. Auf der PC-Ebene erfolgt dann die Aufbereitung dieser Messwerte, ihre Visualisierung und die Speicherung. Die Maischversuche wurden mit Hilfe der Messstrecke und Datenerfassung analysiert und dokumentiert.

Die Messstrecke mit einem durch die Einbautiefe der Sensoren bedingten Innendurchmesser von maximal 80 mm nimmt alle Messfühler auf. Die Probe aus dem Hydrozyklon durchfließt die Messstrecke. Bei den ablaufenden Vorgängen des Probenahmesystems ist keine Blasenentwicklung zu beobachten, da der Gaskern innerhalb des Hydrozyklons lediglich mit dem Ober- und Unterlauf in Verbindung steht, nicht aber

mit der Öffnung des Probenauslaufs. Die Messstrecke wurde so ausgestaltet, dass eine automatisierte Reinigung erfolgen kann. Über die Probenahmestrecke ist die Messstrecke in die CIP-Reinigung des Sudhauses integriert.

Als Einbauort für die Messanlage standen die Pilotsudanlage und das Sudhaus der Versuchs- und Lehrbrauerei des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I (Forschungsstelle 2) zur Alternative. Auswahlkriterien waren die Größe der Anlage und die Möglichkeiten, Versuche mit unterschiedlichen Malzqualitäten, verschiedenen Maischprogrammen oder für variierende Biersorten durchzuführen. Zusätzlich ergab sich, was zum Zeitpunkt der Antragstellung noch nicht bekannt war, dass die Versuchsbrauerei bedingt durch eine Umstrukturierung ab dem 2. Quartal 2001 stillgelegt wurde. Die genannten Rahmenbedingungen legten als Schluss die Entscheidung für die Pilotsudanlage des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I nahe. Als Nebenbedingung für die Entwicklung der Messstrecke war damit das relativ kleine Reaktionsvolumen von 50 l zu berücksichtigen. Hierdurch ist es unvermeidlich, die Maische im Verlauf des Prozesses mehrmals umzuwälzen. Dies erfordert wiederum, die Belastung der Maische auf Grund der Messanlage zu minimieren. Wichtige Entwicklungsziele bei der Konstruktion der Anlage waren somit, die Förderung so schonend wie möglich durchzuführen und die Messanordnung möglichst kleinvolumig zu gestalten.

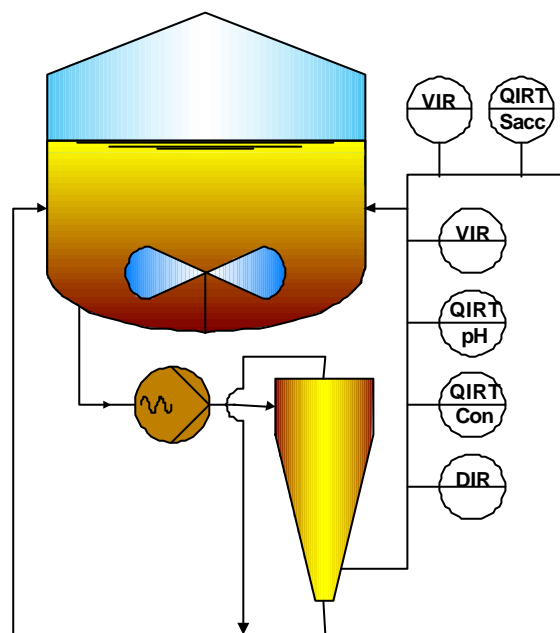


Abbildung 2: R & I-Schema der Messanlage,

In Abbildung 2 ist die Anlage schematisch dargestellt. Über die Pumpe wird die Maische dem Hydrozyklon zugeführt. Oberlauf und Unterlauf werden direkt in den Maischbehälter zurückgeführt. Die filtrierte Trägerflüssigkeit wird hinter der Filterfläche seitlich abgezogen und der Messstrecke zugeführt, in die die Sensoren integriert sind. Auch die Trägerflüssigkeit wird fast vollständig in den Maischbottich zurückgeführt, lediglich für die Messung des Jodwerts und für die zweite Viskositätsmessung ist eine verlorene Probenahme im ml-Bereich erforderlich.

3.2.2 Ergebnis 2 Jodprobe

Der Amylose-Jod-Komplex hat eine maximale Extinktion im Wellenlängenbereich zwischen 620-640 nm, der Amylopektin-Jod-Komplex im Bereich 530-570 nm. Untersuchungen zum Analysenprinzip zeigten die beste Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Modellösungen bei einem pH-Wert von 3,5. Bei Analysen nach der MEBAK-Methode [5] konnte allerdings im Spektrum zwischen 450 und 700 nm kein Peak festgestellt werden, weder in der direkten Messung der mit Jod versetzten Lösung, noch im Verlauf der berechneten Extinktionsdifferenzen. Diese Differenzen bestehen aus den um die beiden Nullwerte von Jod- und Probenlösung korrigierten Extinktionswerten der Probe nach der Reaktion mit Jod.

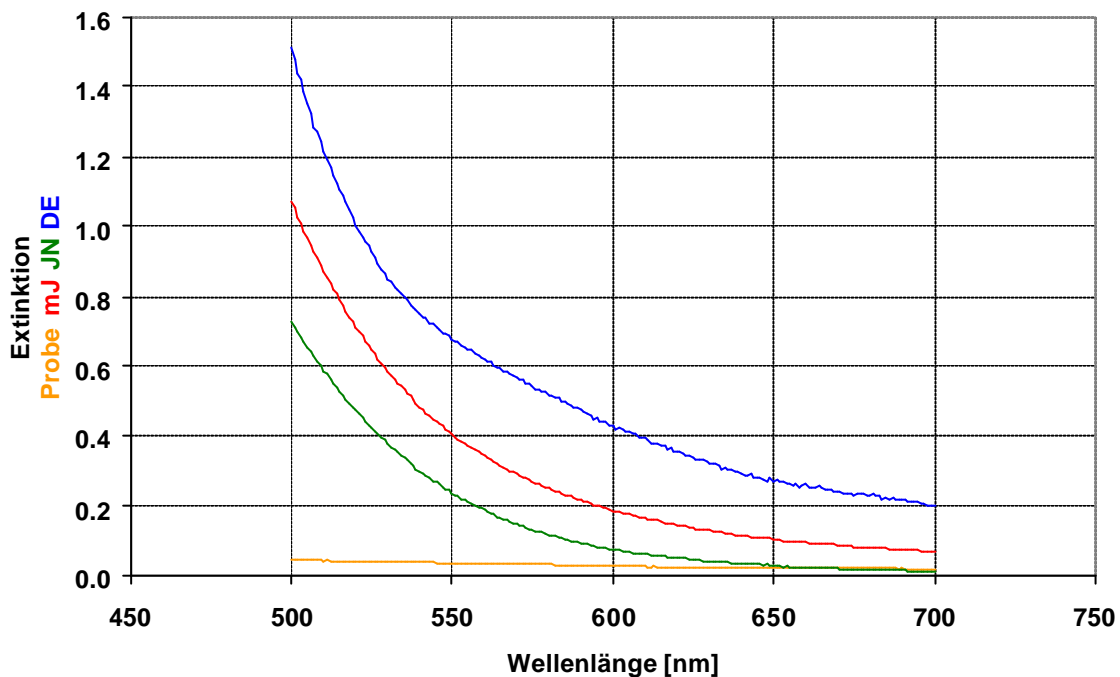


Abbildung 3: Extinktionen einer Würzprobe nach der Mebak-Methode; **Probe**: Nullwert der reinen Würzprobe ohne Jodzugabe; **mJ**: Probe nach der Reaktion mit Jodlösung; **JN**: Nullwert der reinen Jodlösung; **DE**: aus Probe, mJ und JN berechnete Extinktionsdifferenz

Abbildung 3 zeigt die innerhalb der Mebak-Analyse auftretenden Spektren einer Würzprobe. Die Unterschiede in den Messkurven der Probe nach Reaktion mit der Jodlösung **mJ** und der reinen Jodlösung **JN** sind gering, die berechnete Extinktionsdifferenz **DE** zeigt einen ähnlichen Verlauf. Auffallend ist weiterhin das Fehlen eines Extinktionspeaks im Bereich der maximalen Extinktionen von Amylose und Amylopektin. Diese und weitere Messungen von Würzproben mit verkürzter oder ohne Probenaufbreitung ergaben ebenso gleichartige Kurvenverläufe für die mit Jod versetzte Probe, den Jodnullwert und die errechnete Extinktionsdifferenz, die im Sinne einer Informationsgewinnung aus dem Maischprozess aber nicht aussagekräftig waren. Folgende Matrixeffekte, die die Intensität der Extinktion beeinflussen, finden sich in der Literatur: 1) die Reaktion von Proteinen mit Jod [6], 2) das Vorliegen unpolarer Moleküle oder Molekülseitenketten, die zusammen mit der Stärke Chlatriate bilden [7, 8] und 3) das Vorhandensein von Störsubstanzen allgemein, welche die Messung beeinflussen [9]. Im

ersten Fall steht für die Ausbildung des farbigen Jod-Stärke-Komplexes weniger Jod zur Verfügung, im zweiten Fall kann sich das Jod nicht mehr in die Helix einlagern, da diese von anderen Molekülen bereits belegt ist. Für den dritten Fall zeigte sich, dass ein Volumenanteil Würze den Extinktionspeak des gleichen Volumens löslicher Stärke mit einer Konzentration von 10g/l vollständig unterdrücken kann. Diese Sachverhalte verlangen die Trennung der Messsubstanz α -Glucane von begleitenden Störsubstanzen. Ein weiterer Grund für das Nichtvorhandensein eines Extinktionspeaks im relevanten Wellenlängenbereich kann in der Konzentration der gelösten α -Glucane liegen [10]. Infolgedessen müssten für eine stichhaltige Analyse die in der Probe enthaltenen Kohlenhydrate aufkonzentriert werden, um die Extinktion der Jod-Stärke-Komplexe direkt messen zu können.

Alle Probenaufbereitungs- und -konzentrierungsverfahren mussten den Ansprüchen einer Fließinjektionsanalysenprozedur genügen, apparative Lösungen waren deshalb nur eingeschränkt anwendbar. Die verkürzten Verfahren zur Ausfällung störender Begleitsubstanzen mit Alkohol, Lauge und Säure zeigten in Maischversuchen keine Unterschiede in den Kurvenverläufen, vielmehr waren die Differenzen der Messungen auf einen unterschiedlichen Offset der Messkurven beschränkt. Über die gesamte Maischdauer betrachtet variierten diese Offsets und standen aber in keinem systematischen Zusammenhang mit dem Maischfortschritt. Somit kann der Maischverlauf weder aus der Kurvenform noch aus der Extinktionsstärke der Würzeproben nachvollzogen werden.

In vollständigen Maischeproben, nicht über einen Feinfilter aufbereitet, kann Stärke anhand der Blaufärbung durch Zugabe von Jodlösung nachgewiesen werden. Der entstehende Jod-Stärke-Komplex besitzt maximale Extinktion im Wellenlängenbereich zwischen 550 und 620 nm. In Abhängigkeit vom Fortschritt der Maischarbeit verändern sich bei diesen Proben nicht nur die Höhe des Extinktionspeaks sondern auch der Offset der Einzelmessungen.

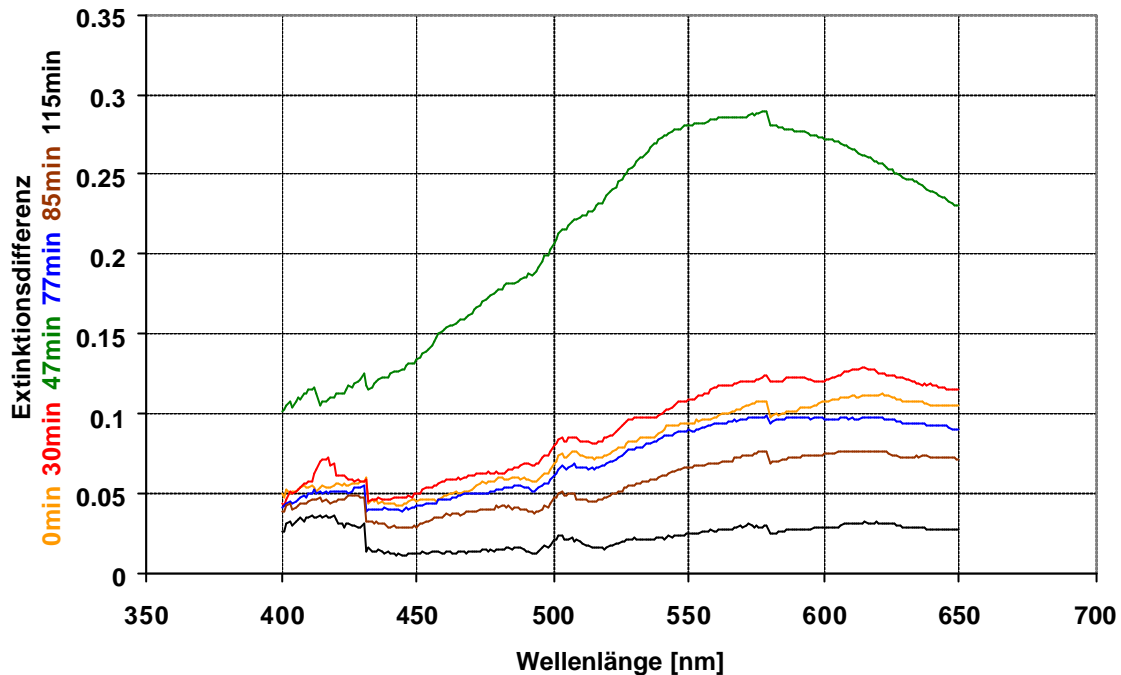


Abbildung 4: Spektren der Extinktionsdifferenz von Maischproben eines Eyben-Maischverfahrens: **0 min** zu Beginn und **30 min** am Ende der 45°C-Rast, **47 min** zu Beginn und **77 min** am Ende der 62°C-Rast, **85 min** zu Beginn und **115 min** am Ende der 70°C-Rast;

Abbildung 4 verdeutlicht die Unterschiede in den Spektren von Maischproben, die parallel zum Maischfortschritt entnommen wurden. Die dargestellte Extinktionsdifferenz ergibt sich analog zu der Berechnung nach der Mebak-Methode. Während des Einmaischens und zu Beginn des Maischprogramms gehen die in der Mälzerei gelösten Stoffe in die Trägerflüssigkeit über, der Großteil der Malzstärke verbleibt aber in der Kornstruktur und kann daher vom Hauptguss nur schlecht durchdrungen werden. Die Unterschiede in den Verläufen der Proben **0 min** und **30 min** sind hauptsächlich auf diese Lösung und die verbesserte Zugänglichkeit der Stärke durch die eiweißabbauende Wirkung der Proteasen zurückzuführen. Erst mit der Verkleisterung findet ein mechanischer Aufbruch der Kornstruktur statt, die gesamte Stärke wird dadurch fein in der Maische dispergiert und zugänglich gegenüber der Flüssigkeit. Zum Zeitpunkt **47 min** waren im dargestellten Maischverfahren sowohl die Amylose als auch das Amylopektin vollständig verkleistert und damit für den Angriff der Amylasen zugänglich, ein Großteil hiervon wurde bereits bis zum Ende der 62°C-Rast nach **77 min** enzymatisch gespalten. Unter der weiteren Wirkung der Amylasen verringert sich mit der Abnahme der Einlagerungsmöglichkeiten die Jod-Reaktion der Proben **85 min** am Anfang und **115 min** am Ende der 70°C-Rast). Über den gesamten Verlauf der Maischarbeit ergibt sich hieraus ein charakteristischer Kurvenverlauf für die Wellenlängen der maximalen Absorption.

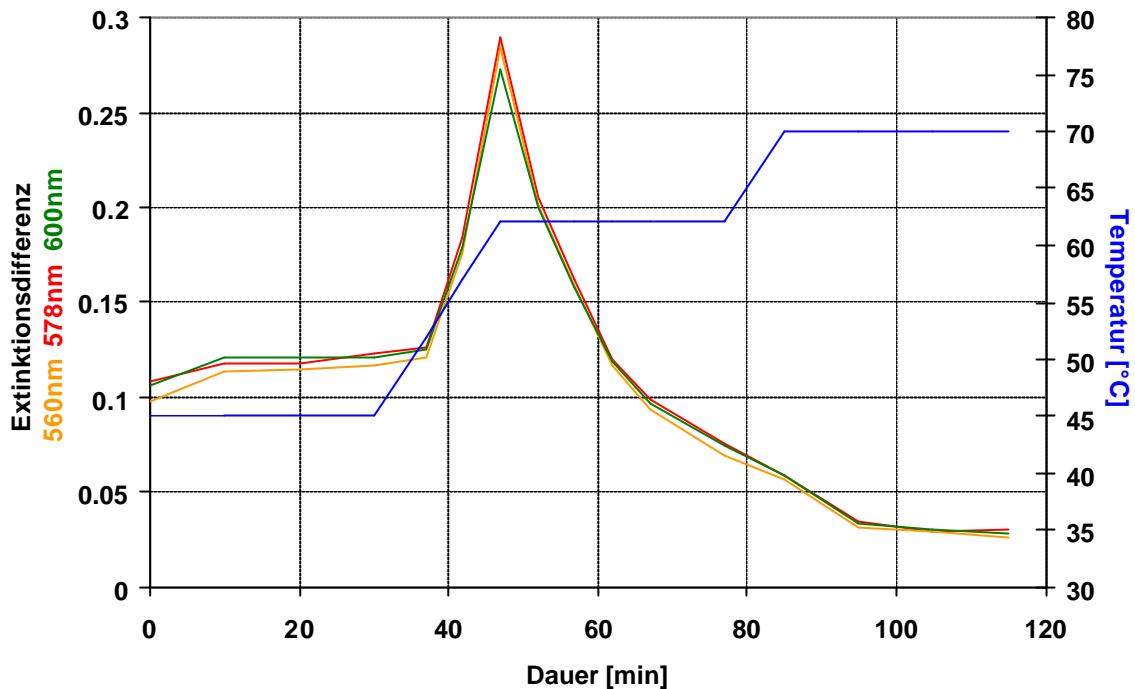


Abbildung 5: zeitlicher Verlauf der Extinktionsdifferenz während eines Eyben-Maischverfahrens; beispielhaft für den Wellenlängenbereich der maximalen Extinktion von Amylose und Amylopektin die Verläufe bei 560 nm, 578 nm und 600 nm;

Dieser wird dadurch geprägt, dass die Extinktion in der Zeit nach der Verkleisterung der Stärke schnell abnimmt und schließlich weder eine Blaufärbung noch eine damit verbundene Extinktionsspitze im Spektrum erkennbar sind (siehe Abbildung 5). In der trüben Maischeträgerflüssigkeit können somit die α -Glucane direkt bestimmt werden, ohne dass eine zeitraubende Probenaufbereitung erforderlich wäre.

Beim Aufbau der Anlage konnte zum größten Teil auf eine bereits am Lehrstuhl existierende FIA-Anlage (Fließ-Injektions-Analyse) zurückgegriffen werden. Die Vorteile der FIA-Analyse bestehen in der geringen Probenmenge und in der automatisierten Probenaufbereitung im Vorfeld der Analyse. Insbesondere die geringe Probenmenge stellt einen Vorteil dar, da auf Grund der Reagenzienzugabe eine verlorene Probenahme erfolgen muss. Wesentliche Bestandteile des Fließinjektionssystems sind ein Pumpensystem, ein Detektor, eine Durchflusszelle, mehrere Ventile, ein PC mit entsprechenden Interface-Karten und eine Bedien- und Anzeigeeinheit. Für das Pumpensystem kommt eine Hubkolbenpumpe zum Einsatz. Die Aufgaben der Steuerung und Analysenauswertung übernimmt ein PC. Zur Extinktionsbestimmung des blauen Jod-Stärke-Komplexes wurde für die Anlage ein Spektralphotometer als Detektor beschafft. Da die konvektive Verdünnung im Hinblick auf die photometrische Messung ungenügend ausfiel, wurde die Anpassung an das trübe Medium Maischeträgerflüssigkeit mit einem statischen Mischer im Vorfeld des Detektors realisiert. Hiermit ließen sich die für die FIA-Auswertung erwünschten Verdünnungen erzielen und typische Kurvenverläufe bewerkstelligen.

Aussagen über die Anteile der verschiedenen Dextrinfraktionen innerhalb der gesamten mit Jod anfärbaren α -Glucane (im gemessenen Bereich zwischen 400 und 650 nm) lassen sich anhand der Verschiebung der Wellenlänge des Peakmaximums nicht machen. Diese verschiebt sich zwar im Lauf der Maisarbeit (siehe Abbildung 4), vom höheren Wellenlängenbereich in den niedrigeren und wieder zurück, zeigt darin aber keinen Zusammenhang zu der Zusammensetzung der α -Glucane. Maische stellt keine Lösung einer Stärke bestimmter Kettenlänge dar, sondern eine Mischung unterschiedlicher Polymerisationsgrade. Weiterhin handelt es sich nicht um eine Reinslösung, es sind noch weitere Licht absorbierende Stoffe oder solche, die mit Jodlösung Reaktionen eingehen können enthalten. In derartigen Lösungen besteht der logarithmische Zusammenhang zwischen Peakwellenlänge und durchschnittlicher Kettenlänge der Polymere nicht zwangsläufig. Die Extinktionskraft bleibt aber weiterhin von der Gesamtkonzentration der unverzuckerten Stärke abhängig. Die Verwendung mehrerer Wellenlängen ergibt daher keine zusätzliche Information. Zur Überprüfung wurde mit den Spektren auch ein Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Es zeigte sich, dass die erste Hauptkomponente 98% der Varianz erklärt. In Abbildung 6 sind die Loadings der Wellenlängen für die erste Hauptkomponente dargestellt. Wie man leicht erkennen kann, gehen die Wellenlängen ab 450 nm annähernd mit dem gleichen Faktor ein. Daraus kann man schließen, dass die Verläufe für diese Wellenlänge weitgehend kollinear sind.

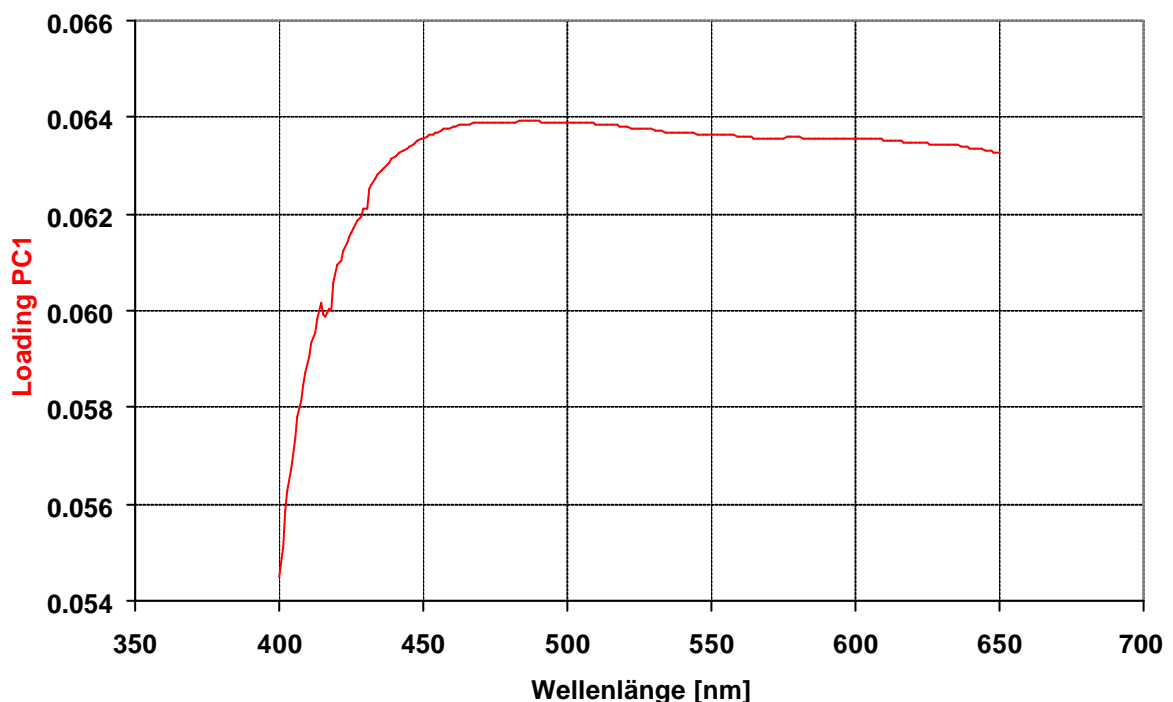


Abbildung 6: Loadings der Wellenlängen im untersuchten Spektrum der Extinktionsdifferenzen der Maischversuche; die erste Hauptkomponente erklärt 98% der Varianz, das Vorliegen weiterer Informationen kann daher ausgeschlossen werden.

3.2.3 Ergebnis 3 Rheometrie

Für das Arbeitspaket 3 war ursprünglich vorgesehen, ein Prozessrotationsviskosimeter als zentrales Bauelement zu verwenden. Die Spezifikationen des ausgewählten Viskosimeters

zur Zeit der Antragstellung versprochen eine problemlose Adaption des Geräts für die hier geforderten Zwecke. Erste Messungen der Viskosität von filtrierter Maische mit einem Laborrotationsviskosimeter ergaben Werte von 2-6 mPas bei 20 °C abhängig von der Prozesszeit. Bei Prozesstemperatur sind Werte von 1-2 mPas zu erwarten. Für diesen Viskositätsbereich steht mit der Kapillarviskosimetrie ein bewährtes Messverfahren zur Verfügung. Es zeigte sich, dass ein Prozesstaugliches und erschwingliches Kapillarviskosimeter erhältlich ist, das zur Zeit der Antragstellung noch nicht auf dem Markt vorhanden waren. Bei der AiF wurde daraufhin ein Antrag auf Änderung des Finanzierungsplans gestellt, dem im Juni 2001 stattgegeben wurde. Im Anschluss wurde das beantragte Viskosimeter KV100-25 der Firma Rheotec erworben. Mit diesem Gerät können Viskositäten bis 3 mPas gemessen werden. Die Scherrate beträgt dabei ca. 20000 1/s.

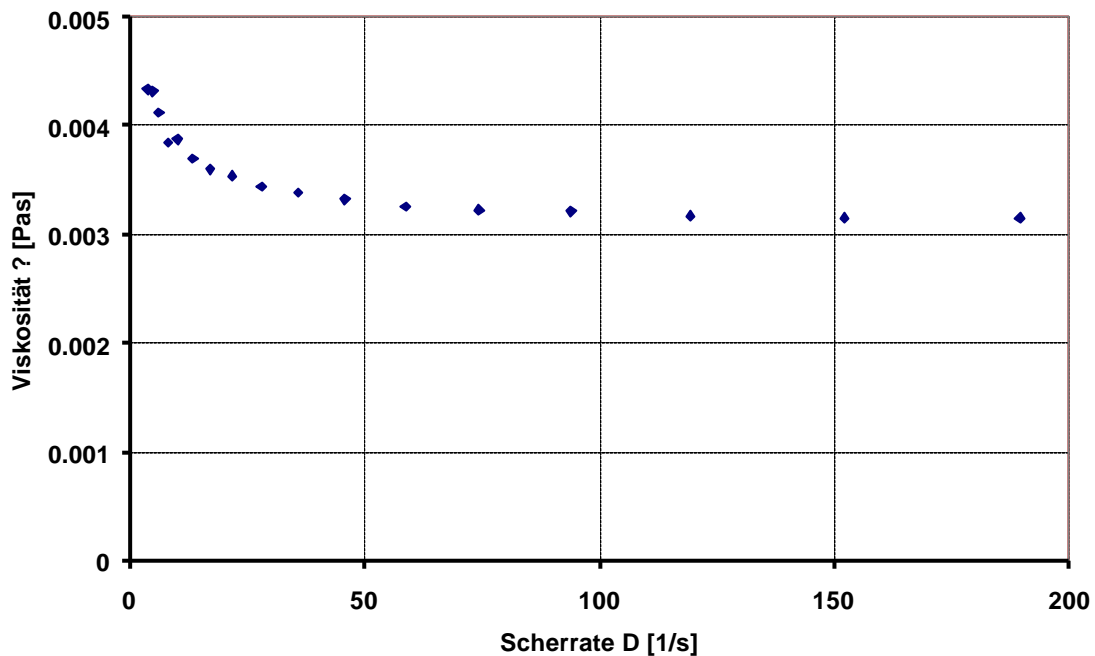


Abbildung 7: Fließkurve von Maischeträgerflüssigkeit nach 1 Stunde Maischdauer

Versuche mit einem Laborrheometer haben ergeben, dass die Trägerflüssigkeit von Maische im Laufe des Maischprozesses phasenweise nicht-newtonsches Verhalten annimmt [vgl. Abbildung 7]. Die Viskosität ist über die Scherrate aufgetragen dann nicht konstant, sondern lässt bei der vermessenen Trägerflüssigkeit zwei Niveaus, den 1. und den 2. Newtonschen Bereich vermuten. Der erste Newtonsche Bereich bei sehr niedrigen Scherraten kann mit dem verwendeten Laborrotationsrheometer nicht aufgelöst werden. Nach einem Übergangsbereich, in dem die Viskosität absinkt, beginnt bei etwa 100 1/s der 2. Newtonsche Bereich, in dem die Viskosität auf einem niedrigeren Niveau relativ konstant bleibt. Prozessviskosimeter können diesen Verlauf für niedrigviskose Fluide nicht darstellen, da sie bei hohen Scherraten messen (> 1000 1/s). Untersuchungen an Maische im Labor bestätigten die vorhergesagte Veränderung des Fließverhaltens der

Trägerflüssigkeit im Verlauf der Maisarbeit [vgl. Abbildung 8]. Ein Fließindex, der vom Wert 1 differiert, beschreibt im Potenzgesetz von Ostwald-de Waele [11] die Abweichung des Fließverhaltens gegenüber dem newtonschen Fluid. Es ist zu erkennen das Maische nach der Verkleisterung der Stärke durch die in der Flüssigkeit vermehrt vorhandenen höhermolekularen Stoffe leicht nicht-newtonsches Verhalten annimmt.

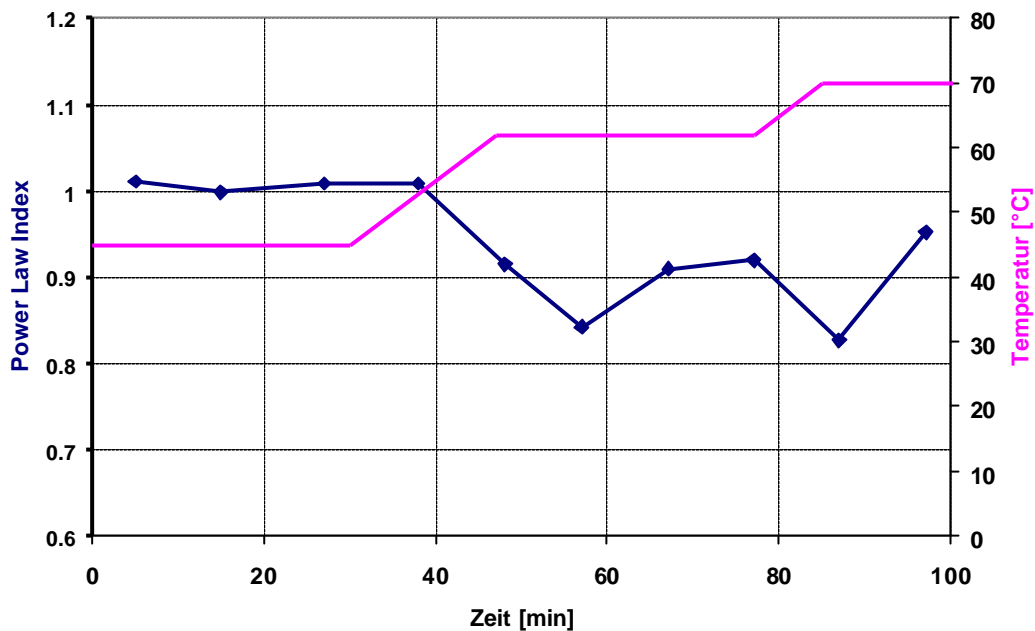


Abbildung 8: Entwicklung des Fließindex (durchgezeichnet) während eines Eyben-Maischverfahrens; die Verbindung der Messpunkte dient lediglich der Verbesserung der Darstellbarkeit; alle Messungen erfolgten bei 20 °C;

Um diese Prozessinformation nicht zu verlieren, wurde ein einfach aufgebautes Kapillarviskosimeter entwickelt, das bei einer Scherrate von 5 1/s messen kann [vgl. Abbildung 9]. Eine solche Scherrate ist nur bei sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten darzustellen. Da die Flüssigkeit, in der gemessen wird, wie oben erwähnt eine niedrige Viskosität besitzt, treten bei dieser Scherrate auch nur sehr kleine Kräfte auf. Die verwendeten Bauteile mussten also eine hohe Präzision aufweisen. Kommerzielle Viskosimeter können in der Regel in diesem Bereich allenfalls nur ungenau messen.

Das Viskosimeter wird mit einer Spritzenpumpe (Fa. Kloehn, Las Vegas) betrieben, die sehr kleine Volumenströme darstellen kann (Spritzenvolumen 1,25 ml bei einer maximalen Entleerungszeit von 20 min). Sie wurde am Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation bereits mehrfach erfolgreich im Bereich der Fließinjektionsanalyse verwendet [12]. Der Druckabfall entlang der Kapillare wird mit einem Differenzdrucksensor der Fa. Druck gemessen, der einen Messbereich von lediglich 0-5 mbar hat. Die Kapillare besteht aus Teflon, hat einen Durchmesser von 1,5 mm und ist 1 m lang. Wie in Abbildung 9 angedeutet, ist die Kapillare aus Platzgründen zu einer Spirale gewickelt. Der daraus resultierende Messfehler kann korrigiert werden, ist bei den niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten aber zu vernachlässigen. Aus dem Druckabfall kann dann nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille die Viskosität berechnet werden.

Das Viskosimeter ist in ein Gehäuse integriert und ist über eine Windowsapplikation steuerbar. Mit Hilfe einer XML-Konfigurationsdatei können Schrittketten für eine automatisierte Messung programmiert und parametrierbar werden.

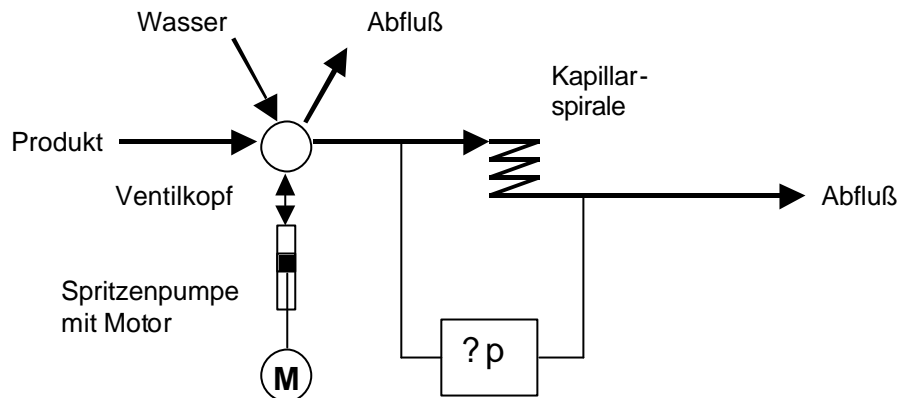


Abbildung 9: Skizze des Viskosimeterselbstbaus

Für eine Messung sind folgende Schritte notwendig. Die Messflüssigkeit wird von der Spritzenpumpe mit hoher Geschwindigkeit angesaugt. Danach wird das Ventil auf die Messkapillare umgestellt, und die Kapillare wird mit der Flüssigkeit gefüllt. Für die eigentliche Messung wird die Messflüssigkeit dann mit sehr kleiner Geschwindigkeit (ein voller Hub der Pumpe würde ca. 1000s dauern) durch die Kapillare gedrückt. Dabei wird die gewünschte Scherrate von 5 1/s dargestellt. Nach ca. 1 Minute haben sich konstante Strömungsverhältnisse und ein konstanter Differenzdruck eingestellt. Nach der Messung kann die Kapillare mit neuer Messflüssigkeit beschickt werden. Eine Messung dauert auf diese Art und Weise 2-3 Minuten.

Die Ergebnisse von Messungen während des Maischens zeigen Abbildung 10 und Abbildung 11. Es wurde immer mit der Trägerflüssigkeit, die aus dem Filterhydrozyklon stammt, gemessen.

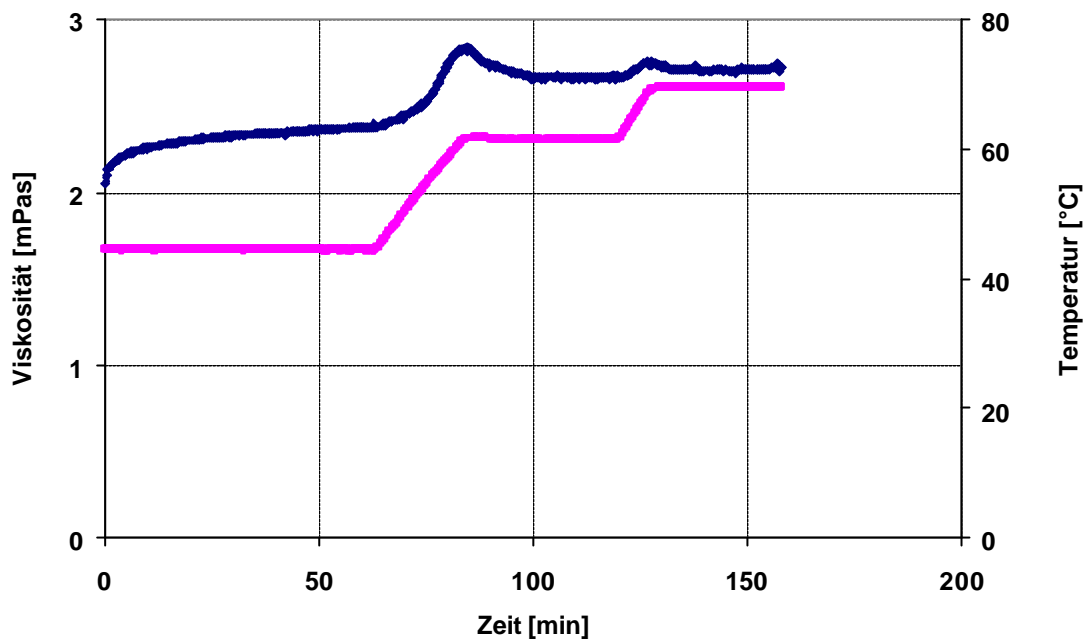


Abbildung 10: Viskosität während des Maischverlaufs gemessen mit Prozessviskosimeter temperaturkorrigiert auf 60°C.

Abbildung 10 zeigt die Messungen mit dem Prozessviskosimeter. Während der Eiweißrast steigt die Viskosität leicht an. Dies ist wahrscheinlich weniger mit der Lösung der Proteinen zu erklären, als vielmehr mit dem allgemeinen Lösen von Feststoffen. Deutlich ist danach zu erkennen, dass die Viskosität während der Verkleisterung stark ansteigt, um dann bei der Verzuckerung auf ein höheres Niveau abzufallen. Dabei wird relativ schnell ein konstanter Wert erreicht. Beim Aufheizen auf 70°C entsteht ein weiterer Buckel, die Viskosität ändert sich dann aber nicht mehr stark. In Abbildung 11 ist zum Vergleich die Messung bei einer Schergeschwindigkeit von 5 1/s dargestellt. Einschränkend muss erwähnt werden, dass die Messungen aus praktischen Gründen bei 20°C stattfinden mussten. Dennoch lassen sich wichtige Aussagen ableiten. Man sieht, dass die Kurve vom Verlauf her ähnlich ist. Im Bereich der Verkleisterung steigt die Viskosität allerdings deutlich stärker an, was darauf hinweist, dass die Trägerflüssigkeit während der Verkleisterung scherverdünnendes Verhalten annimmt, also bei niedrigen Scherraten eine höhere Viskosität besitzt. Das ist dann der Fall, wenn hochmolekulare Stoffe in der Messflüssigkeit vorhanden sind. Diese können bei niedrigen Schergeschwindigkeiten der Verformung widerstehen und erhöhen die Viskosität. Bei höheren Geschwindigkeit richten sich die Stoffen in Strömungsrichtung aus, so dass die Viskosität sinkt. Da die Konzentration an Polymeren in der Maischeträgerflüssigkeit relativ niedrig ist, kann dieses Phänomen nur bei sehr kleinen Scherraten beobachtet werden. Mit dem enzymatischen Abbau der Polymere verschwindet auch das scherverdünnende Verhalten. Durch diese Viskositätsdoppelbestimmung kann also ein Rückschluss auf den enzymatischen Abbau der Stärke gezogen werden.

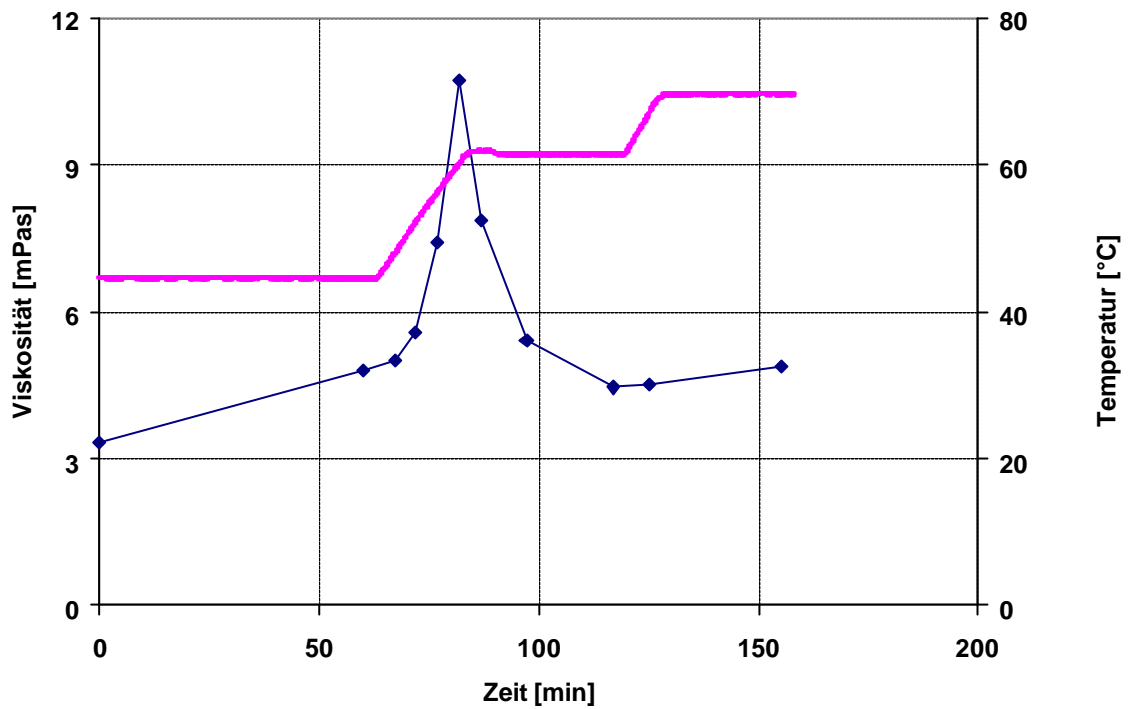


Abbildung 11: Viskosität während des Maischverlaufs gemessen mit dem selbstgebauten Viskosimeter bei einer Scherrate von 5 1/s und bei einer Temperatur von 20°C.

3.2.4 Ergebnis 4 Proteolyse

Untersuchungen, ob die Proteolyse mittels Aufnahme der Leitfähigkeit beobachtet werden kann, zeigten die Wichtigkeit dieser Methode zur Verfolgung der Stickstofflösung in der Trägerflüssigkeit. Abbildung 12 demonstriert, dass die Konzentrationsänderungen des löslichen Stickstoffs durch die Zunahme der Leitfähigkeit qualitativ charakterisiert werden.

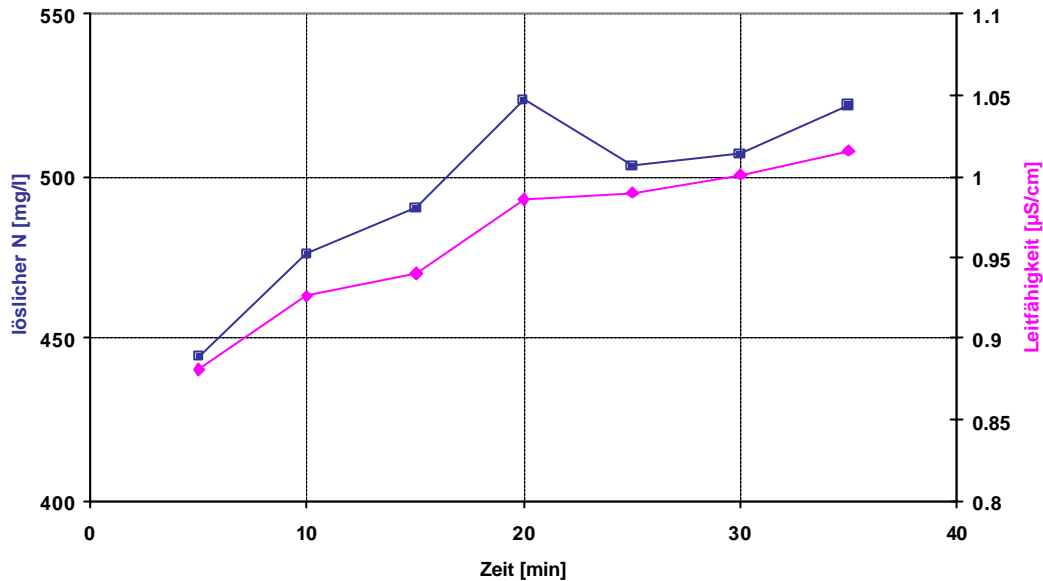


Abbildung 12: Zunahme des löslichen Stickstoffs (blau) und der Leitfähigkeit (violett) während eines Eyben-Maischverfahrens; die lineare Verbindung der Messpunkte dient lediglich der Verbesserung der Darstellbarkeit; alle Messungen der Leitfähigkeit erfolgten bei 20 °C;

Auch bei der Hauptkomponentenanalyse zeigte sich, dass die Leitfähigkeit insbesondere bei der Eiweißrast einen wichtigen Beitrag zur online-Bestimmung des Stickstoffgehalts liefert.

Die Möglichkeiten, die Proteolyse zu verfolgen, werden ausführlicher im Kapitel 3.2.5 erörtert.

3.2.5 Ergebnis 5 Messmodell

Im Pilotsudwerk des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei 1 konnten im Projektzeitraum die Maischversuche durchgeführt werden. Teilweise wurde der Brauprozess bis zum fertigen Bier fortgesetzt. Neben den online Messungen in der Messstrecke wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen, die im Labor analysiert wurden. So konnte ein umfangreicher offline Referenzwertdatenpool gebildet werden, der zur technologischen Bewertung des Maischens und als Zielgrößen für die Korrelationsanalyse mit den online Werten diente.

Temperaturkorrektur

Die in die Messstrecke integrierten Sensoren lieferten zeitkontinuierliche Messsignale, die vom mit der SPS verbundenen Computer alle zehn Sekunden in einer Textdatei abgespeichert wurden. Diese Rohdaten waren zunächst nicht temperaturkorrigiert, so dass es während der Aufheizphasen zu Sprüngen im Signal kam. Ein Beispiel für die teilweise starken Temperaturabhängigkeiten zeigt Abbildung 13.

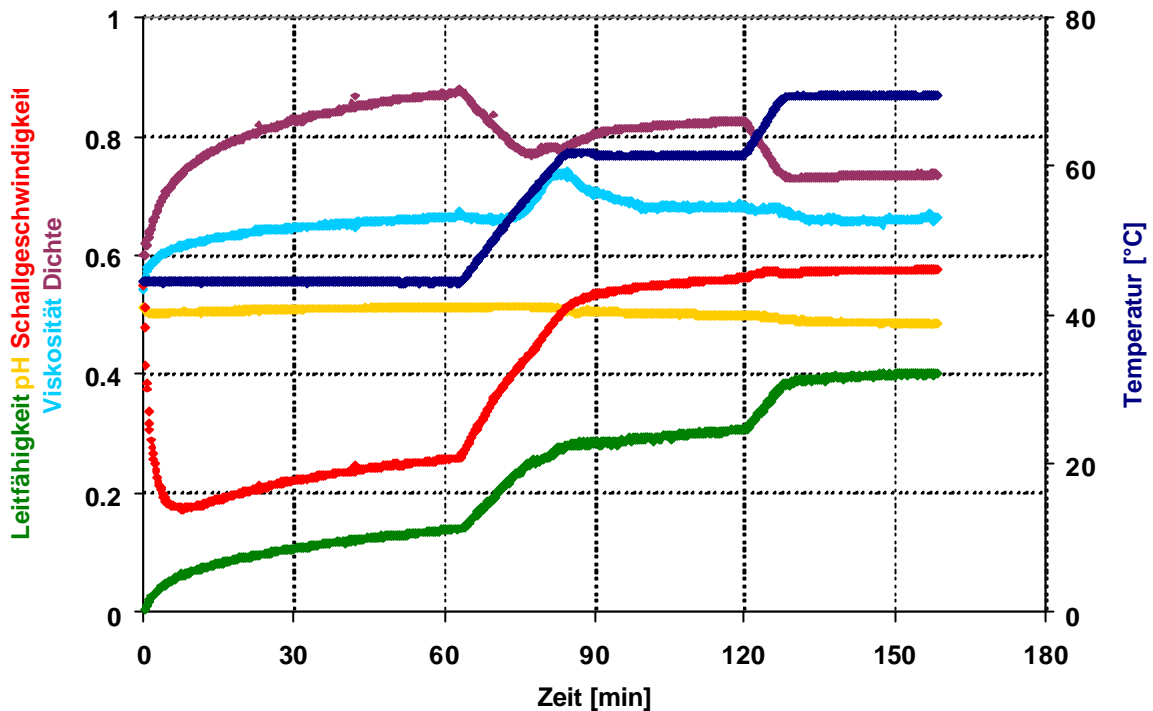


Abbildung 13: Verlauf der online gemessenen nicht temperaturkorrigierten Rohdaten während des Maischens. Die Werte sind zur besseren Darstellung skaliert.
 Leitfähigkeit: Faktor 5, Offset 2; Einheit mS/cm
 pH: Faktor 6, Offset 3; Einheit
 Schallgeschwindigkeit: Faktor 60, Offset 1560; Einheit m/s
 Viskosität: Faktor 3, Offset 0,6; Einheit mPas
 Dichte: Faktor 50, Offset 1000; Einheit kg/m³

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde Maische nach Ende eines Versuchs auf 80° C aufgeheizt und auf 40°C abgekühlt. Aus dieser Temperaturrampe konnten Gleichungen zur Kompensation entwickelt werden. Es zeigte sich, dass diese Gleichungen, die mit Hilfe von fertiger Maische aufgestellt wurden, unabhängig von der Prozesszeit gültig waren und auch am Anfang des Maischprozesses angewendet werden konnten. Als Bezugstemperatur wurde 60° C gewählt. Dies ist die mittlere Prozesstemperatur, so dass Ungenauigkeiten bei der Korrektur kleinstmögliche Auswirkungen haben. Die Korrektur erfolgte allgemein nach folgender Gleichung:

$$M_{60} = M \cdot (k_0 + k_1 \cdot J + k_2 \cdot J^2)$$

- mit M_{60} : Messwert bezogen auf 60° C,
 M : zu korrigierender Messwert,
 k_0, k_1, k_2 : Konstanten
 J : Temperatur in °C

Die Konstanten für die einzelnen Messgrößen sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Messgröße	k_0	k_1	k_2
Dichte	9.76660E-01	1.86422E-04 1/J	3.37580E-06 1/J ²
Leitfähigkeit	2.53300E+00	-3.78349E-02 1/J	2.04400E-04 1/J ²
Schall	1.06235E+00	-1.91823E-03 1/J	1.46444E-05 1/J ²
Viskosität	6.77799E-01	5.36608E-03 1/J	0 1/J ²

Für den pH-Wert war keine über die sensoreigene hinausgehende Temperaturkorrektur notwendig. Die Jodwertmessung und die zweite Viskositätsmessung erfolgten bei 20° C. Die Werte aus Abbildung 13 sind temperaturkorrigiert in Abbildung 14 dargestellt.

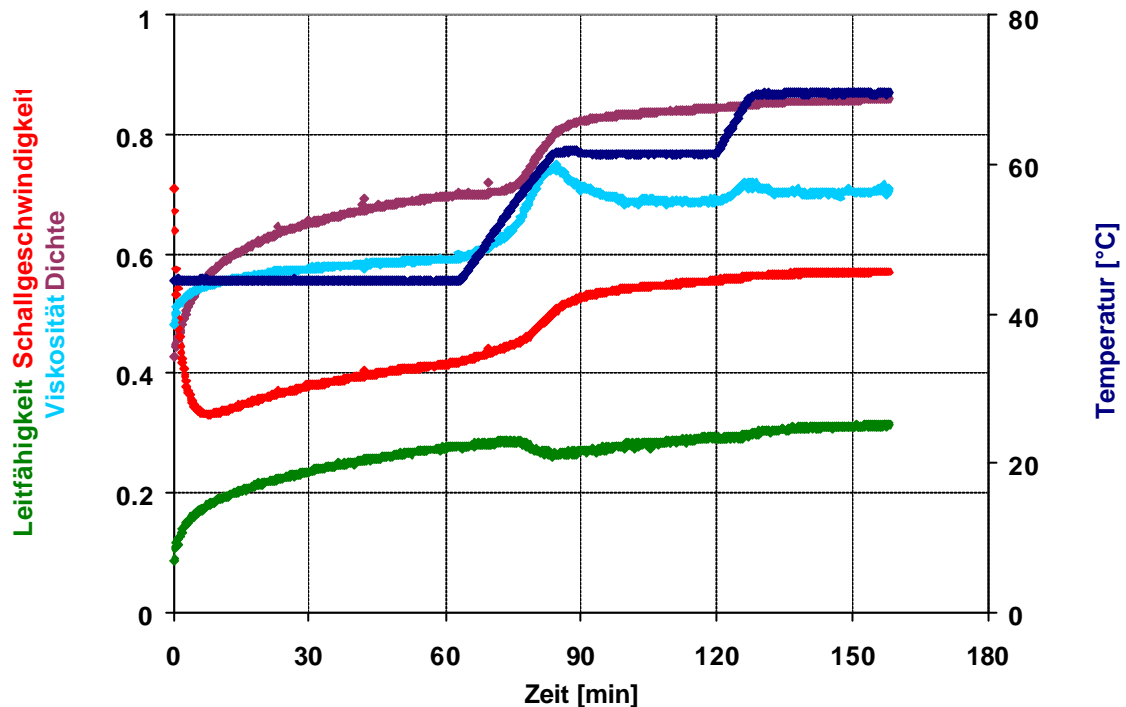


Abbildung 14: Verlauf der online gemessenen temperaturkorrigierten Daten während des Maischens. Die Werte sind zur besseren Darstellung skaliert.

Leitfähigkeit: Faktor 5, Offset 2; Einheit mS/cm
 Schallgeschwindigkeit: Faktor 60, Offset 1560; Einheit m/s
 Viskosität: Faktor 3, Offset 0,6; Einheit mPas
 Dichte: Faktor 50, Offset 1000; Einheit kg/m³

Technologische Bewertung gewonnener online-Daten

Während der oben beschriebenen Maischprozesse wurden kontinuierlich im Abstand von 10 s physikalisch messbare Daten aufgenommen. Zur brautechnologischen Interpretation sollen davon

- Leitfähigkeit
- Schallgeschwindigkeit
- Dichte
- Viskosität

kommen. Hierbei kann die Leitfähigkeit, angegeben in mS/cm, Schlüsse auf den Gehalt an FAN zulassen, da Aminosäuren aufgrund ihrer amphoterer Eigenschaften die Leitfähigkeit einer Lösung erhöhen sollten. Die Schallgeschwindigkeit in der Lösung, gemessen in m/s, sollte ebenso wie die Dichte, angegeben in g/l, von Stoffen, die gelöst sind, beeinflusst werden. Die Viskosität, die im folgenden in mPas angegeben wird, sollte innerhalb der Amylyse die Verflüssigung der Stärke anzeigen.

Die folgende Abbildung 15 zeigt den Vergleich der Mittelwerte des FAN und der Leitfähigkeit von 5 Versuchstagen.

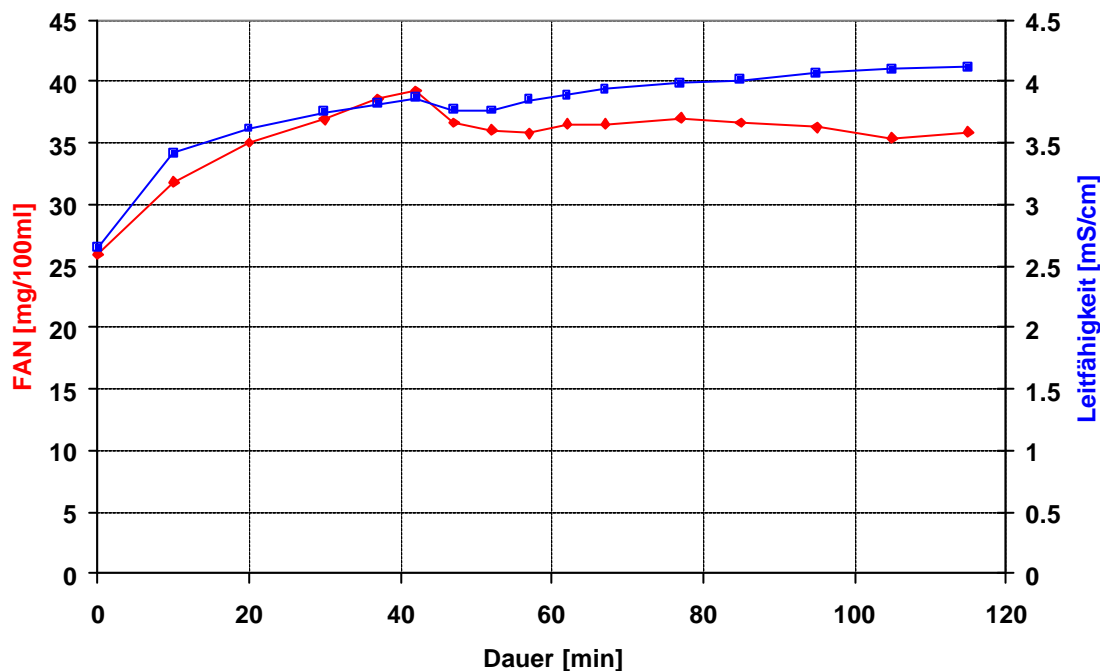


Abbildung 15: Verläufe der Mittelwerte von FAN und Leitfähigkeit über 5 Versuchstage

Im Bereich der proteolytisch relevanten Rast (bis zur 40. min) ist eine gute Übereinstimmung der Kurven feststellbar. Offensichtlich ist der FAN bis zum Eintrag des größten Extraktteiles bei ca. 60 °C, hier also bei der 45. min der maßgeblich die Leitfähigkeit bestimmende Parameter. Der Gehalt an FAN während der proteolytisch

relevanten Rast kann also sehr gut online mittels der Messung der Leitfähigkeit erfasst werden, eine online Beurteilung und damit Steuerung der Proteolyse ist also möglich.

Als zur Beurteilung der Amylyolyse heranzuziehende, weil in Relation zur Extraktlösung stehende Parameter, sollen zunächst die online gemessene Dichte und die Schallgeschwindigkeit in der Maische betrachtet werden. Abbildung 16 zeigt eine Aufstellung der Mittelwerte des offline gemessenen Extraktes und der online gemessenen Dichte.

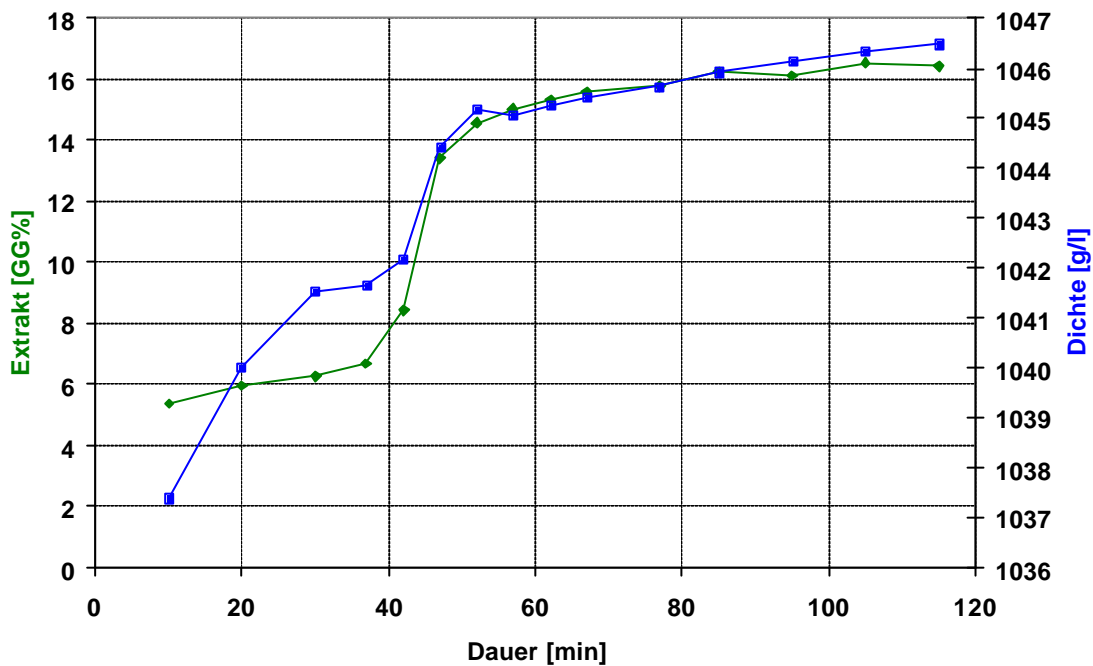


Abbildung 16: Vergleich der Mittelwerte von Extrakt (offline) und Dichte (online) über 5 Versuchstage

Im Gegensatz zur oben festgestellten Kongruenz von FAN und Leitfähigkeit vor der Verkleisterung sind die Kurven von online gemessener Dichte und offline bestimmtem Extraktgehalt erst nach der Verkleisterung (ca. 45. min) nahezu deckungsgleich, obwohl beide Werte mittels Biegeschwinger ermittelt wurden. Bei der offline-Messung des Extraktes ist jedoch eine Klärung durch einen Papierfaltenfilter dazwischengeschaltet. Die Stärkekörner beeinflussen also vor der Verkleisterung bereits die Dichte der Lösung, ohne aufgequollen und physikalisch gelöst zu sein. Dies geschieht erst mit der Verkleisterung. Etwas bessere Kongruenz unterhalb des Verkleisterungsbereiches zeigt sich im Kurvenverlauf des Vergleichs des Extraktes und der Schallgeschwindigkeit, dargestellt in Abbildung 17.

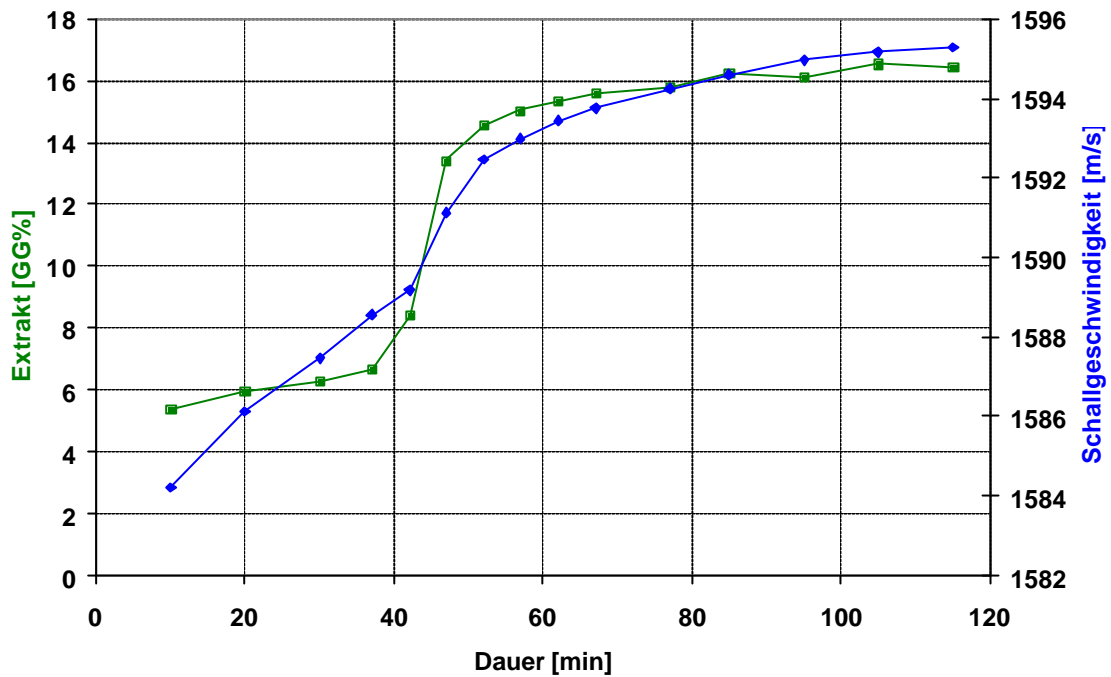


Abbildung 17: Vergleich der Mittelwerte von Extrakt (offline) und Schallgeschwindigkeit (online) über 5 Versuchstage

Der Verlauf der beiden Kurven ist unterhalb des Verkleisterungsbereiches stärker, über dem Bereich schwächer übereinstimmend als bei der Dichte (Abbildung 16). Generell sollte sich aber der Fortschritt der Lösung auch über die Erfassung der Schallgeschwindigkeit in der Maische deuten lassen.

Als weiterer online gemessener Parameter, der Aufschluss über die Stärkelösung geben soll, wird nun die Viskosität der Maischen betrachtet. Eine komplette Verfolgung der Viskosität mit allen Messwerten war nur bei zwei der fünf Sude möglich. Der Verlauf des Mittelwerts dieser zwei Versuche ist in Abbildung 18 dargestellt.

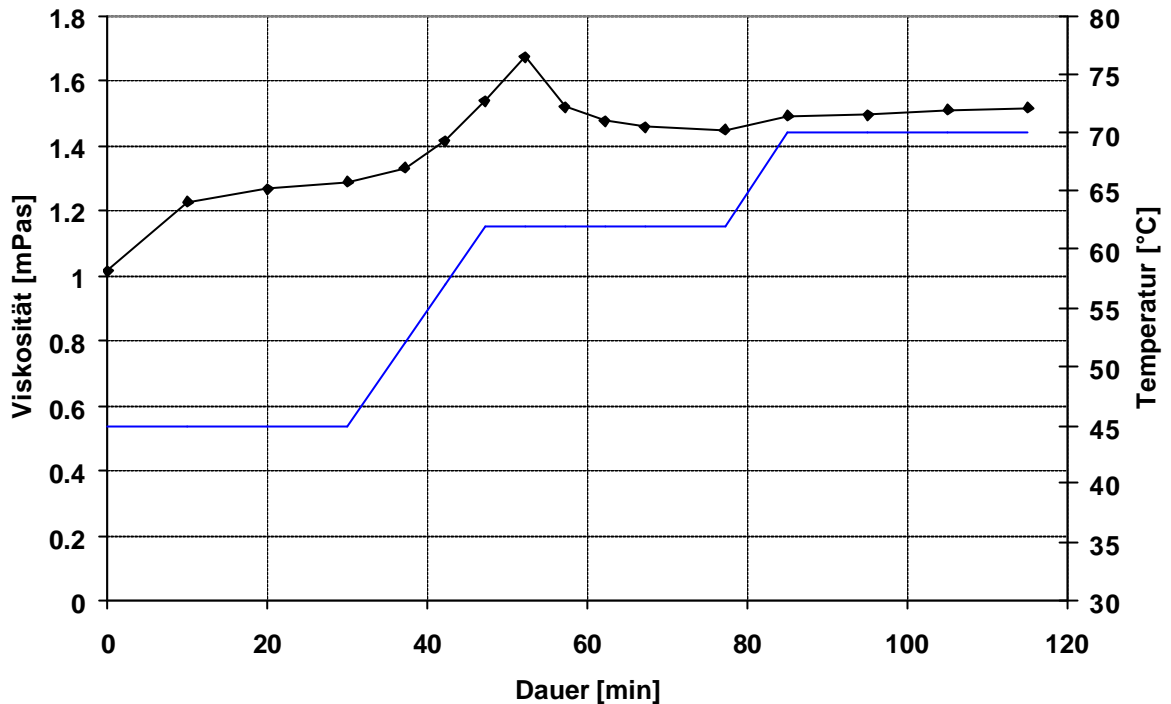


Abbildung 18: Verlauf des Mittelwertes der Viskosität der Maischen von 2 Versuchen

Die Kurve der Viskosität zeigt einen Peak am Anfang der 60 °C-Rast. Die Viskosität steigt beim Verkleistern der Stärke stark an, bei der Verflüssigung fällt sie jedoch schnell ab. Während der anderen Rasten zeigt die Viskosität kein aussagekräftiges Verhalten, bis auf ein leichtes Ansteigen während der 70 °C-Rast mit steigendem Extraktgehalt der Maische. Das leichte Ansteigen der Viskosität nach dem Durchlaufen eines Peaks zeigt also an, dass die Stärke physikalisch in Lösung gegangen ist und nun durch die Enzyme abgebaut wird.

Zusammenfassend ist zur technologischen Interpretation der online gewonnenen Daten festzustellen, dass sie den Vorgang der Proteolyse (durch die Leitfähigkeit) und den Vorgang der Amylyse (durch die Viskosität und wahlweise Schallgeschwindigkeit oder Dichte) gut erfassen. Speziell die drei klassischen Rasten beim Maischen, die „Eiweißrast“ bei ca. 50 °C, die „Maltoserast“ bei ca. 60 °C und die „Verzuckerungsrast“ bei ca. 70 °C sind durch die Erfassung der genannten physikalischen Analysen auf ihre ausreichende Dauer gut zu beurteilen. Das hinreichende Halten der Eiweißrast wird durch das Ansteigen der Leitfähigkeit über einen festzusetzenden Wert (genügender FAN-Gehalt) angezeigt. Die Maltoserast bei 60 °C ist ausreichend gehalten, wenn die Viskosität nach Durchlaufen eines Peaks konstant ist oder wieder leicht ansteigt (die Verkleisterung der Stärke ist überwunden, sie wird enzymatisch degradiert). Die Verzuckerungsrast bei 70 °C bringt keinen zusätzlichen Extraktgewinn mehr, wenn die Schallgeschwindigkeit in der Maische bzw. die Dichte nicht mehr steigt. Der Maischprozess ist somit durch die online Erfassung physikalische Eigenschaften der Würze in Bezug auf Proteolyse und Amylyse steuerbar.

Multivariate Regressionsanalyse

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt wurde, können bereits die einzelnen online-Messungen technologisch sinnvoll gedeutet werden. Mit einer multivariaten Datenauswertung sollte nun versucht werden, die Konzentrationen wichtiger Leitkomponenten online zu schätzen.

Grundlage der multivariaten Datenanalyse ist die Hauptkomponentenanalyse. Dabei wird eine Matrix X nach der Vorschrift

$$X = U \Lambda V^T$$

zerlegt, wobei U eine $n \times r$ spaltenorthonormale Matrix, V eine $p \times r$ spaltenorthonormale Matrix und Λ eine $r \times r$ Diagonalmatrix sind. r kann maximal den kleineren Wert von p oder n annehmen. Die Matrix $T = U \Lambda$ wird Scorematrix genannt. In ihr befinden sich in den Spalten die Hauptkomponenten. Die Matrix $P = V$ Loadingmatrix genannt. In ihr stehen die Gewichtungen, mit denen die p Größen in die Berechnung der r Hauptkomponenten eingehen. Da es sich bei V um eine orthonormale Matrix handelt, kann die o.a. Gleichung damit auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$\underset{n \times p}{X} \underset{p \times r}{P} = \underset{n \times r}{T}$$

Mit der aus einer Kalibrierung erhaltenen Matrix P können damit für unbekannte neue Datensätze die Scores berechnet werden.

Durch die Hauptkomponentenanalyse erhält man mit der Matrix T einen Satz von r neuen Variablen, sogenannte latente Variablen. Sie erklären mit abnehmender Bedeutung die Varianz in den ursprünglichen Messdaten, so dass durch eine passende Wahl der latenten Variablen die erklärbare Varianz in den Daten von der stochastischen getrennt werden kann.

Da die latenten Variablen ein neues Koordinatensystem bilden, in dem die Achsen alle senkrecht aufeinander stehen (U ist orthonormal), kann mit ihnen eine Multiple Lineare Regression (MLR) durchgeführt werden, ohne dass Probleme durch Kollinearitäten entstehen können.

Für die Auswertung der Messwerte wurde eine lineare multivariate Hauptkomponentenanalyse verwendet. Es wurde eine Datenmatrix X der Dimension $[n \times p]$ mit n Messungen von p Größen aufgebaut. Die Daten stammen aus neun repräsentativen Maischversuchen mit variierenden Malzqualitäten und Maischprogrammen. Dabei wurden solche online Datensätze verwendet, die zeitgleich zu den offline Referenzanalysen waren. Die betrachteten Messgrößen waren Viskosität, Dichte, Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, pH-Wert, Volumenstrom in der Messstrecke und der FIA-Jodwert. Alles in allem ergab sich damit eine Messwertmatrix mit 117 Zeilen und 7 Spalten. Um Skaleneffekte zu vermeiden, wurde die Matrix nach der folgenden Beziehung in den Spalten standardisiert:

$$z_{ij} = \frac{(x_{ij} - m_j)}{d_j} \quad \text{mit } i = 1, \dots, n \text{ und } j = 1, \dots, p$$

sowie

$$m_j = \frac{1}{n} \sum_i^n x_{ij}$$

und

$$d_j^2 = \frac{1}{n} \sum_i^n (x_{ij} - m_j)^2$$

Ergebnis der PCA

Mit der standardisierten Datenmatrix wurde wie oben beschrieben eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Die ersten zwei Hauptkomponenten standen für 61.2 %, die ersten vier für 94% der Varianz. Betrachtet man die Loadings der ersten zwei Hauptkomponenten (Abbildung 19), erkennt man, dass die erste Hauptkomponente hauptsächlich durch Größen beeinflusst wird, die Aussagen über die Konzentration der gelösten Stoffe machen (Dichte, Leitwert, Schallgeschwindigkeit). Die zweite Hauptkomponenten dagegen wird hauptsächlich von Größen bestimmt, auf die sich die Verkleisterung auswirkte.

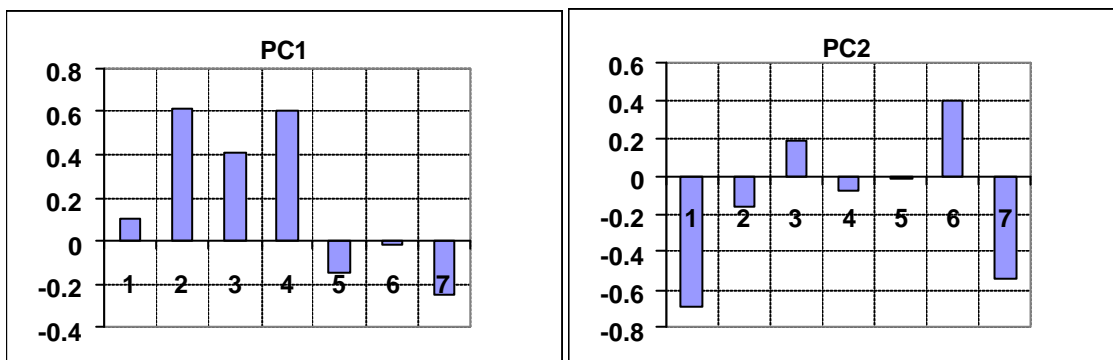


Abbildung 19: Loadings der Messgrößen für die ersten beiden Hauptkomponenten. 1. Viskosität, 2. Dichte, 3. Leitfähigkeit, 4. Schallgeschwindigkeit, 5. pH-Wert, 6. Volumenstrom, 7. Jodwert.

Deutlich wird das auch im Scoreplot der ersten beiden Hauptkomponenten (Abbildung 20). Die blaue Kurve zeigt einen Maischversuch, bei dem von 45°C auf 62°C mit einer Heizrate von nur 0,5°C/min aufgeheizt wurde, wodurch sich die Verkleisterung verzögert hat. In den Rohwerten sind dadurch die Verkleisterungspeaks deutlich schwächer ausgefallen. Im Scoreplot zeigt der Verlauf daher im Gegensatz zu den anderen Maischversuchen (als Vergleich ist ein Versuch mit einer Heizraten von 1°C/min violett eingezeichnet) keinen Ausschlag in Richtung der zweiten Hauptkomponente.

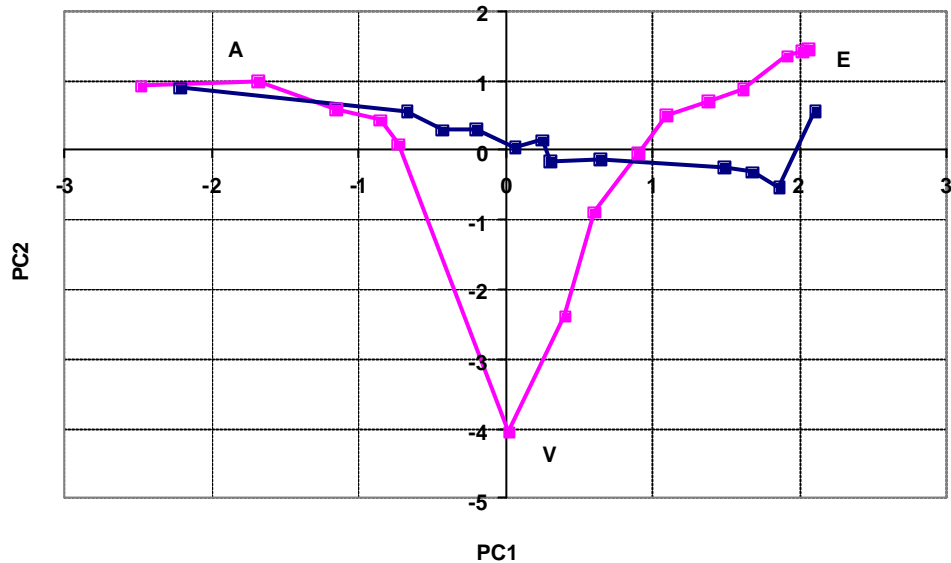


Abbildung 20: Scoreplot mit den Verläufen von Hauptkomponenten 1 und 2 (PC1 und PC2). Zeitlich beginnen die Maischverläufe bei A. Die violette Kurve zeigt einen deutlichen Verkleisterungspeak bei V. Die blaue Kurve dagegen zeigt einen Maischversuch, bei dem durch langsames Aufheizen von 45°C auf 62°C die Verkleisterung nur langsam stattgefunden hat. Deutlich ist zu erkennen, dass bei diesem Versuch kein Ausschlag in Richtung V zu sehen ist. Gegen Ende des Maischens treffen sich die Kurven wieder bei E.

Die dritte und vierte Hauptkomponente ließen sich nicht eindeutig technologisch interpretieren. Sie repräsentieren aber ca. 33% der Varianz und tragen zu mehr Kontrast in den Werten bei.

Mit den ersten vier Hauptkomponenten wurde eine multiple lineare Regressionsanalyse (MLR) auf die drei wichtigsten Referenzgrößen (Dichte, β -Glucan, FAN) durchgeführt. Das war auch für die Dichte notwendig, da aufgrund der Anwesenheit von Partikeln in der online Messflüssigkeit, online und offline Dichte im Verlauf stark voneinander abwichen. In Abbildung 21 bis Abbildung 23 sind für einen Maischversuch die Ergebnisse der Regression auf die drei Leitgrößen dargestellt.

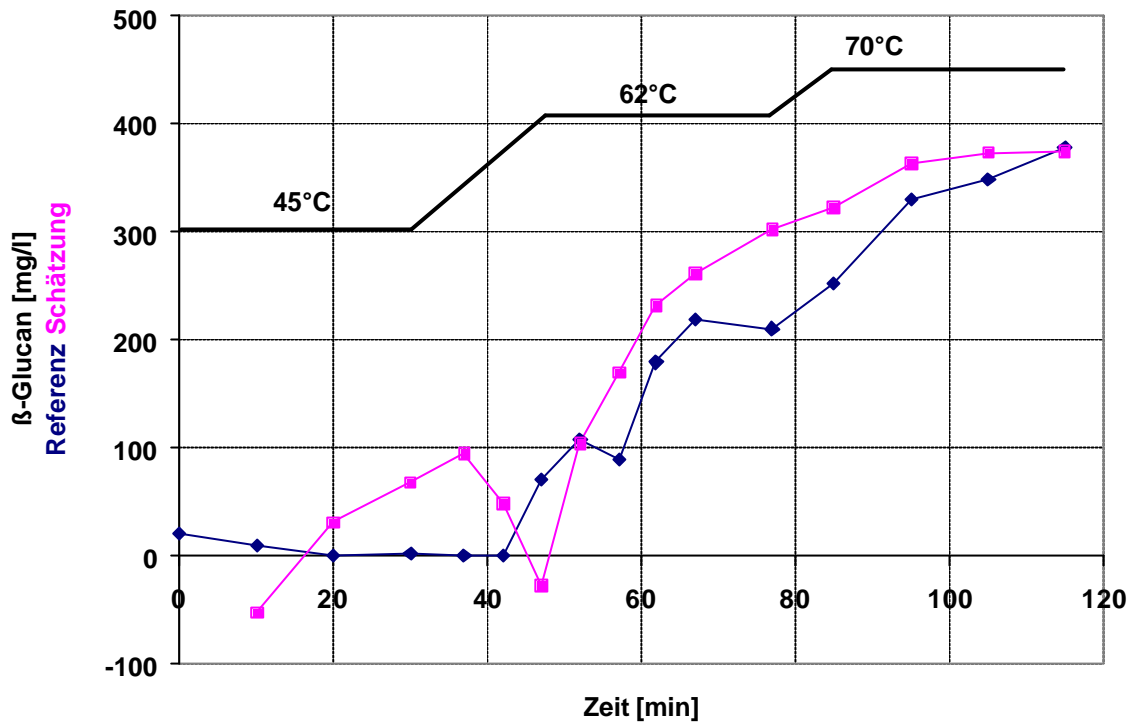


Abbildung 21: β -Glucan-Verlauf eines Maischversuchs. Die Labormessung ist blau dargestellt. Die violette Kurve zeigt die Schätzung mit Hilfe des Regressionsmodells.

Die sehr niedrigen β -Glucan Werte der ersten Rast können vom Regressionsmodell nur ungenau dargestellt werden. Die berechneten Konzentrationen schwanken um den Nullpunkt und nehmen auch negative Werte an. Dieser Fehler lässt sich aber mit einer Plausibilitätskontrolle leicht herausfiltern. Der Anstieg nach der Verkleisterung dagegen wird sehr gut getroffen. Damit kann der β -Glucan-Gehalt der Maische erstmals online geschätzt werden.

Jedoch kann im Falle des β -Glucans nicht mehr korrigierend in den Prozess eingegriffen werden. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Konzentration des β -Glucans signifikante Werte annimmt, ist die β -Glucan abbauende Rast bei 45°C bereits abgeschlossen. In jedem Fall erhält man aber Informationen für nachgeschaltete Prozessschritte (läutern, filtrieren). Es ist außerdem möglich, bei folgenden Suden die geschätzte β -Glucan-Konzentration zu berücksichtigen und gegebenenfalls die Rast bei 45° C zu verlängern.

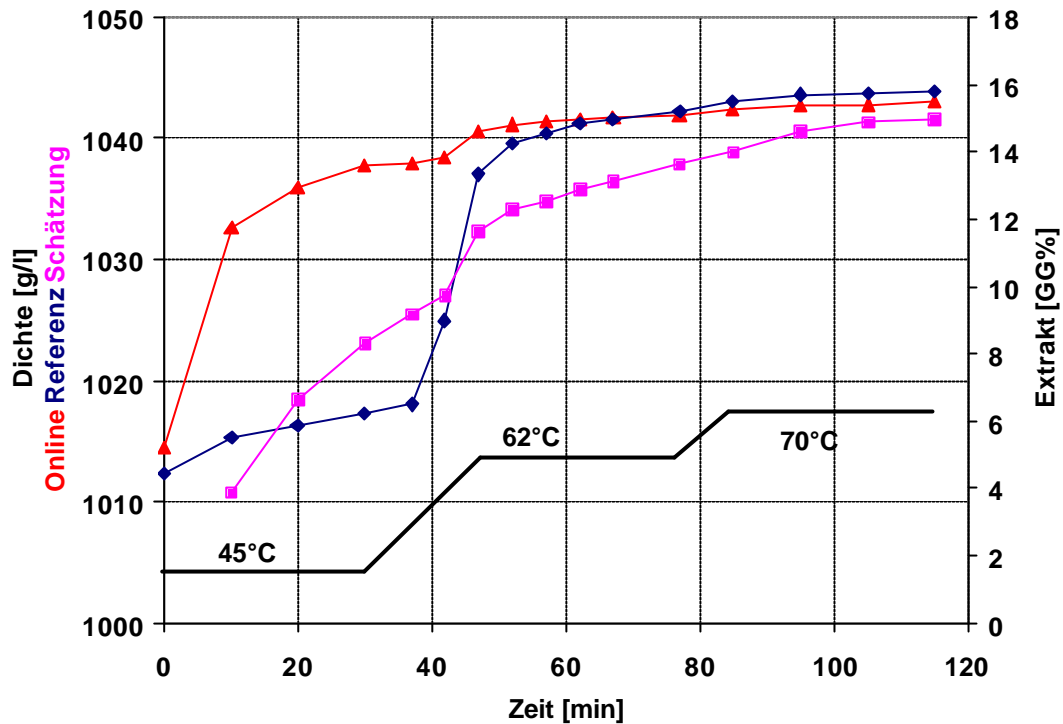


Abbildung 22: Dichte-Verläufe während eines Maischversuchs. Online-Dichtemessung (rot) und Labormessung (blau) weichen deutlich voneinander ab. Der berechnete Extrakt (violett) stellt eine Verbesserung dar, kann den Sprung während der Verkleisterung aber auch nicht vollständig nachzeichnen.

Abbildung 22 zeigt drei Dichteverläufe, die online-Dichtemessung mit dem Prozessbiegeschwinger, die Referenzdichtemessung und die berechnete Dichte. Da in der Flüssigkeit, die die Messstrecke durchfließt, noch Partikel $<60 \mu\text{m}$ vorhanden sind, weicht die online-Dichtemessung stark von der Labormessung ab. Letztere wird von der Verkleisterung, bei der große Mengen an Extrakt in Lösung gehen, geprägt. Der berechnete Extrakt kann den Laborverlauf relativ gut nachzeichnen, der große Sprung während der Verkleisterung kann aber nicht vollständig getroffen werden.

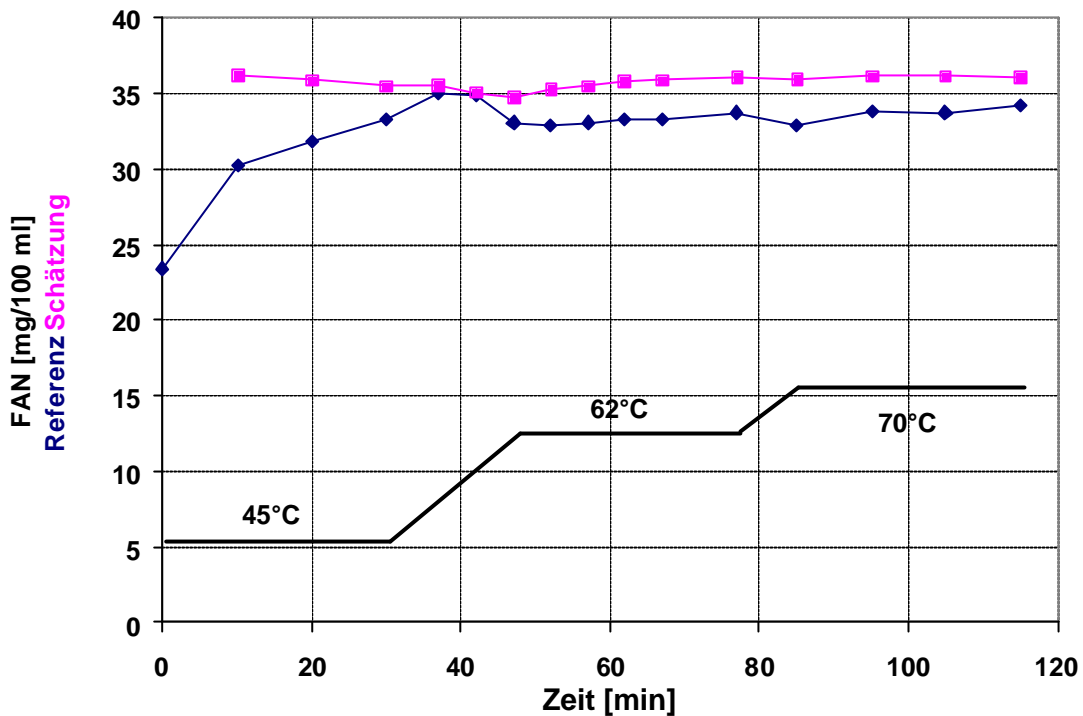


Abbildung 23: FAN-Verlauf eines Maischversuchs. Vergleich von Labormessung und Schätzung mit online Werten.

Abbildung 23 zeigt die Schätzung des FANs. Die Schätzung durch das Regressionsmodell kann insbesondere den wichtigen ersten Teil (Eiweißrast) nicht darstellen. Offensichtlich wird bei einer Regression über den ganzen Maischverlauf die Schätzung des FAN hauptsächlich von den weitgehend konstanten Werten nach der Verkleisterung bestimmt. Die Anstieg zu Beginn des Maischens wird völlig überdeckt.

Aus diesem Grund wurde eine verfeinerte Analyse durchgeführt, die lediglich den relevanten ersten Teil berücksichtigt. Die Schätzung für den gleichen Maischversuch ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Genauigkeit hat sich wesentlich verbessert, der FAN-Gehalt kann gut geschätzt werden

Die Regression der Hauptkomponenten auf die Leitgrößen Dichte, FAN und β -Glucan liefert gute Ergebnisse. Es ist gezeigt worden, dass die online Messung mit einer multivariaten Datenauswertung in der Lage ist, den Prozesszustand so zu beschreiben, dass ein zielgerichteter Eingriff in den Prozess möglich wird.

Bei allen drei Leitgrößen hat sich herausgestellt, dass die Verkleisterung messtechnisch einen Einschnitt beim Maischen darstellt. Wie im Fall des FANs schon gezeigt wurde, lassen sich die Ergebnisse verbessern, wenn das Maischen in mindestens zwei Phasen aufteilt, die durch die Verkleisterung getrennt sind. Ebenfalls ist denkbar, hybride Modelle aufzubauen und technologisches Wissen für eine Filterung der Daten im Sinne einer Plausibilitätskontrolle zu integrieren.

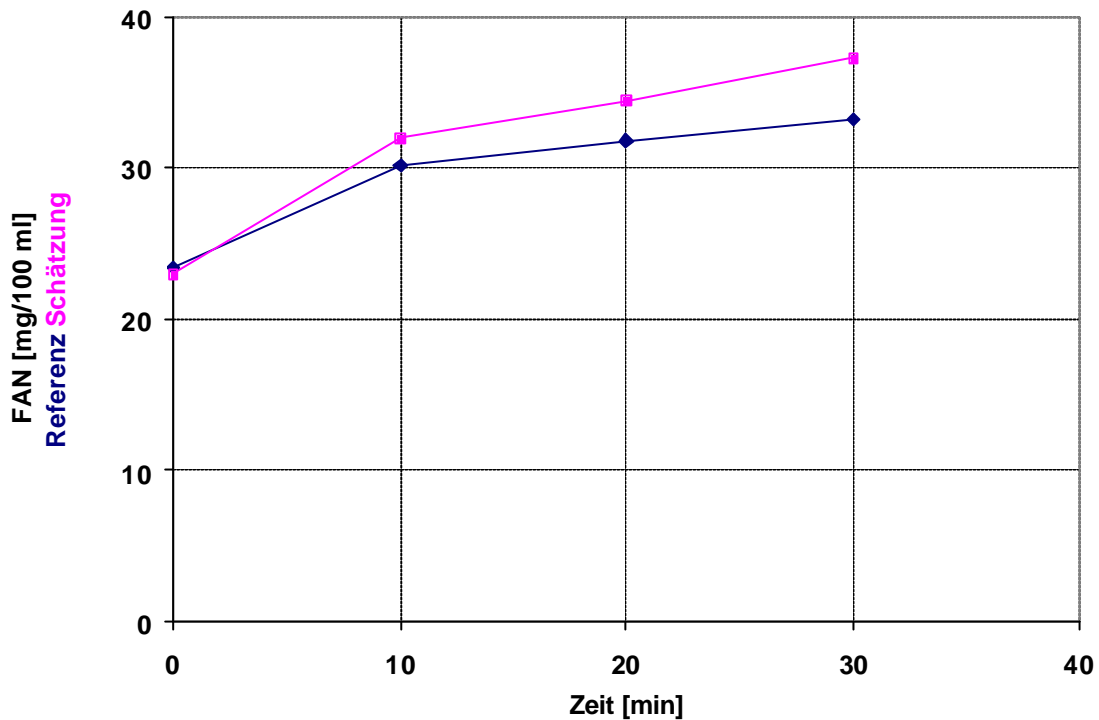


Abbildung 24: Gegenüberstellung von berechneten und gemessenen FAN-Werten. Das Regressionsmodell wurde nicht mit Werten des ganzen Maischprozesses aufgestellt, sondern nur mit Daten aus der Eiweißfrast.

3.2.6 Ergebnis 6 Referenzverläufe

Über die drei hauptsächlichen Lösungsvorgänge beim Maischen wird in der Literatur dargestellt, dass sie im Einzelnen durch folgende Enzyme mit ihren jeweiligen Temperaturoptima bewerkstelligt bzw. beeinflusst werden:

- Zytolyse:

Endo- β -1,4-Glucanase: 40-45 °C

Endo- β -1,3-Glucanase: 60 °C

β -Glucan-Solubilase: 62 °C

- Proteolyse:

Endopeptidase: 45-50 °C

Carboxypeptidase: 50 °C

Aminopeptidase: 45 °C

Dipeptidase: 45 °C

- Amylolyse:

β -Amylase: 60-65 °C

α -Amylase: 70-75 °C [13]

Diese Lösungsvorgänge können beim Maischen, aber auch beim Mälzen beeinflusst werden und schlagen sich im Unfiltrat wie auch im fertigen Bier in unterschiedlichen Qualitätsmerkmalen nieder. Die Zellwände bestehen zum großen Teil aus β -Glucanen und Pentosanen, also β -glykosidisch gebundenen Kohlenhydrat-Makromolekülen, welche in der Würze und im Bier durch Erhöhung der Viskosität die Filtrierbarkeit herabsetzen können. Die Eiweißkörper werden während des Mälzens und Maischens zum einen in ihre Einzelbausteine, die Aminosäuren, zerlegt. Diese sind zur Hefeernährung wichtig und haben Einfluss auf Farbe und Geschmacksstabilität des Bieres. Das Eiweiß bleibt zum anderen aber auch als Polypeptide erhalten, die schaumpositiv wirken und die kolloidale Stabilität des Bieres beeinflussen. Die Eiweißlösung muss also stattfinden, darf aber nicht zu weit reichen. Die Stärke, α -glykosidisch gebundene Kohlenhydrat-Makromoleküle, machen den allergrößten Teil des gelösten Extraktes aus, beeinflussen also den Geschmack und die Vollmundigkeit des Bieres nachhaltig [14].

Zur Wirkungsweise der Enzyme der Zytolyse bleibt zu erläutern, dass die Endo- β -Glucanasen hochmolekulares β -Glucan hydrolysieren, während die β -Glucan-Solubilase eben dieses aus der Zellwandmatrix herauslöst. Problematisch hierbei ist, dass das Temperaturoptimum der β -Glucan-Solubilase höher liegt als diejenigen der Endo- β -Glucanasen. Im Wirkungsbereich ersterer ist die Endo- β -1,4-Glucanase bereits inaktiviert, so dass freigesetzte Makromoleküle nicht mehr von ihr abgebaut werden können.

Entwicklung einer Referenzanalytik

Am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I werden in den verschiedenen Labors (Malzlabor, Bierlabor) routinemäßig folgende Kennzahlen für die Ausprägung der jeweiligen Lösungsvorgänge in Würze ermittelt:

- Zytolyse:
 - Viskosität der Würze (Kugelfallviskosimeter nach MEBAK)
 - β -Glucangehalt der Würze (Floureszenzsmethode nach MEBAK)
- Proteolyse:
 - Löslicher Stickstoff (Methode Kjeldahl nach MEBAK)
 - Freier Amino-Stickstoff (FAN, photometrisch nach MEBAK)

- Amylolyse:
 - Extraktgehalt (Biegeschwinger nach MEBAK)
 - Photometrische Jodprobe (nach MEBAK)
 - Endvergärungsgrad (EBC-Methode nach MEBAK, Dichtebestimmung mittels Biegeschwinger) [15]

Die Analysen sollen den Fortschritt der Lösungsvorgänge beschreiben. Daher müssen in regelmäßigen Abständen während des gesamten Maischvorganges Proben zur Analyse genommen werden. Für einen Maischprozess von 120 min Dauer, bei welchem im Abstand von 10 min Probenahmen stattfinden, ergibt sich die Probenanzahl 12. Diese 12 Proben müssen nun auf 3 Lösungsvorgänge untersucht werden, was eine Analysenanzahl von 36 ergibt. Diese Umstände stellen an die Referenzanalytik die Forderungen, dass sie schnell durchzuführen ist, wenig giftige Reagenzien benötigt und möglichst geringe Kosten verursacht. Außerdem muss sie hinreichend genau im Ergebnis und in der Reproduzierbarkeit sein. Erfüllt werden diese Forderungen durch photometrische Methoden, die wenig Probenaufbereitung und keine scharfen Reagenzien benötigen. Auch die Methoden der Dichtebestimmung mittels Biegeschwinger und der Viskositätsbestimmung mittels Kugelfallviskosimeter kommen diesen Forderungen nach.

Die Bestimmung des löslichen Stickstoffs nach Kjeldahl jedoch ist zeit- und energieaufwendig. Des weiteren benötigt sie Chemikalien wie Schwefelsäure, Borsäure, Natronlauge und Katalysatoren. Als Alternative hierzu wurde die Bestimmung des löslichen Stickstoffs nach der Methode Analytica-EBC 4.9.2 [16] auf ihre Anwendbarkeit im Rahmen dieses Projektes überprüft. Diese Methode beruht auf der Bildung der Differenz der Extinktionen einer verdünnten Probe bei 215 und 225 nm, welche mit parallel erfolgten Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl kalibriert wird. Diese Methode erfüllt die Forderungen nach geringem Zeit-, Energie- und Reagenzienaufwand. Allerdings konnte keine ausreichende Genauigkeit und Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Dies ist in Abbildung 25 dargestellt, welche die Bestimmung der Extinktionsdifferenz in Korrelation mit den Messungen des löslichen Stickstoffs in Kongressmaischen nach Kjeldahl setzt, welcher wiederum mit dem Freien Amino-Stickstoff (FAN) in gleich geführten Maischen korreliert [17].

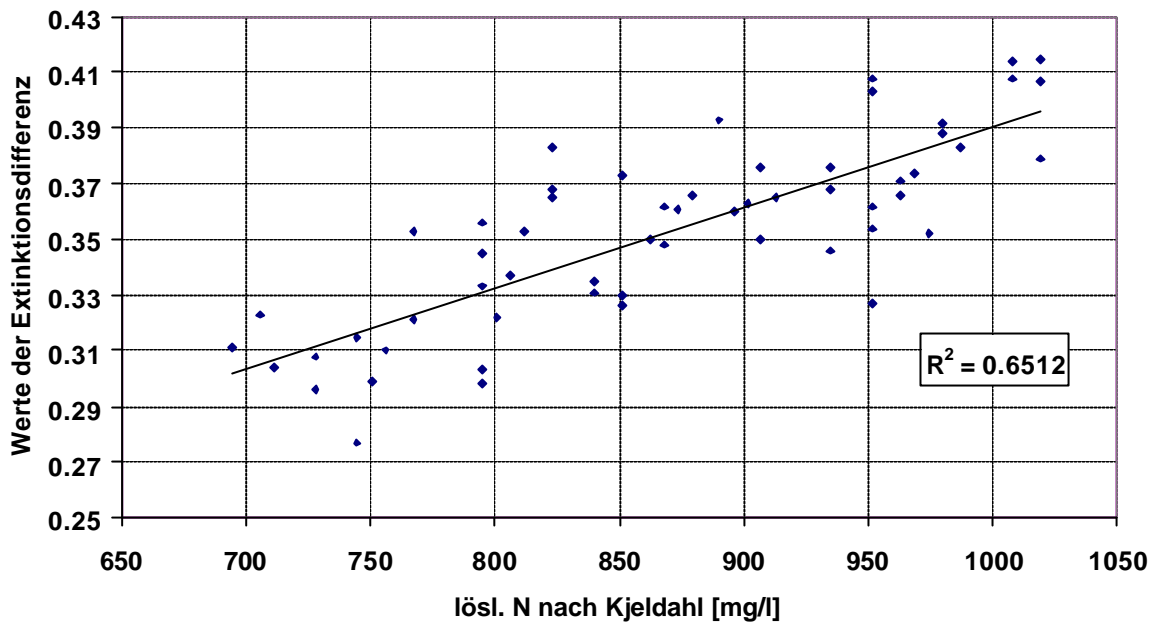


Abbildung 25: Korrelation der proteolytischen Kennzahlen Extinktionsdifferenz 215 nm-225 nm (löslicher Stickstoff nach Analytica-EBC 4.9.2) und löslicher Stickstoff nach Kjeldahl

Weiterhin ist in Abbildung 25 das aus dieser Gegenüberstellung errechnete Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben, welches bei linearen Zusammenhängen den Wert 1 annimmt. Dies ist hier mit $R^2 = 0,65$ nicht annäherungsweise der Fall. Als alleinige relevante proteolytische Kennzahl bleibt mit den zur Verfügung stehenden Mitteln für die stetige Untersuchung des enzymatischen Fortschritts also die Analyse des FAN.

Zur Untersuchung der Zytolyse bietet sich die Bestimmung des β -Glucangehalts der Maische an, welche mittels Messautomaten im Labor am Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I durchgeführt wird. Sie kommt mit wenig Probenvolumen aus und benötigt keine giftigen Chemikalien. Die Viskosität der Würze zeigt sich als weniger geeignete zytolytische Kennzahl, da sich diese mit steigendem Extraktgehalt und Temperatur der Würze sowie mit einsetzender Verkleisterung der Stärke beim Maischen unabhängig vom zytolytischen Progress stark ändert [18].

Die Untersuchung des amylolytischen Fortschritts ist mit den drei oben aufgeführten Analysen „giftfrei“ zu bewerkstelligen, allerdings ist die Durchführungsdauer der Bestimmung des Endvergärungsgrades mit 3 Tagen sehr lang. Vorzugsweise sollten also die photometrische Jodprobe und der Extraktgehalt der Maische als amylolytische Kennzahlen zur Verwendung kommen.

Technologische Bewertung gewonnener offline-Daten

Verfolgung der Enzymarbeit in Labormaischen

Um den Fortschritt der enzymatischen Vorgänge in Maischverfahren mittels der vorgestellten Analysen zu verfolgen, wurden Maischen im Labormaßstab angesetzt. Diese wurden nach Laborverfahren temperaturgeführt und alle 10 min einer Probenahme unterzogen. Die Maischverfahren (Kongressmaisverfahren und Eybenmaisverfahren) sind in der Abbildung 26 dargestellt.

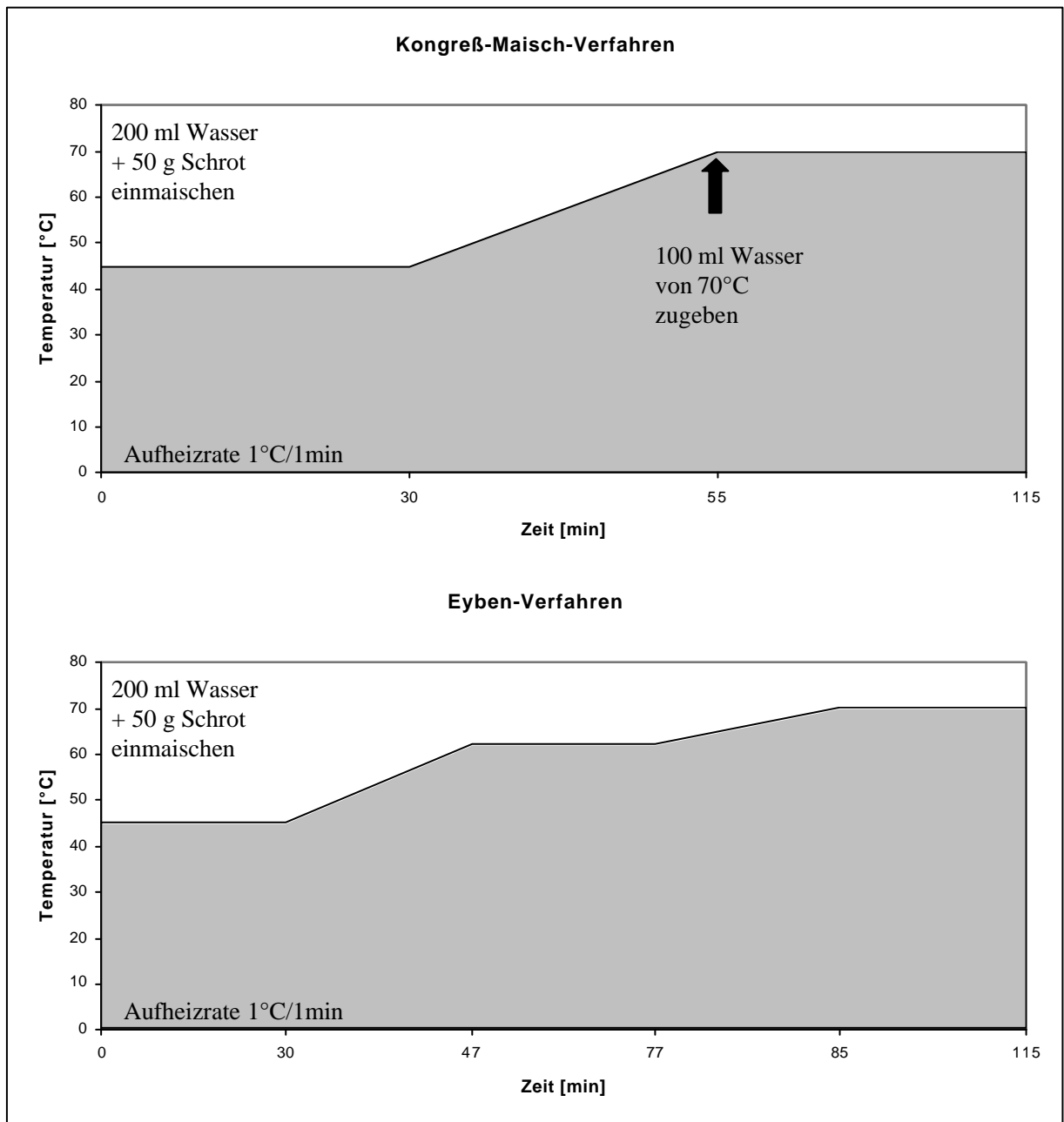


Abbildung 26: Temperatur-Zeit-Diagramme von Labormaischverfahren

Am Anfang beider Verfahren werden 50 g Feinschrot mit 200 ml dest. Wasser eingemaischt. Am Schluss wird bei beiden Verfahren schnellstmöglich (innerhalb von 5 min) auf 20 °C abgekühlt und mit dest. Wasser auf 450 g aufgewogen.

Bei kontinuierlicher Erfassung der Lösungsvorgänge wurden der Probenanzahl entsprechend viele Maischbecher angesetzt. Zum Probenahmezeitpunkt wurde mit dem ganzen Becher verfahren wie bei Abschluss des Maischverfahrens (Abkühlen, Aufwiegen), danach der Becherinhalt bei Raumtemperatur filtriert und zur Analyse überführt.

In Abbildung 27 sind die Verläufe der Analysenergebnisse eines Labormaischverfahrens beispielhaft dargestellt. Die Werte der Analysen sind zum Teil, wie in den weiteren Diagrammen, zur besseren Visualisierung mit Konstanten multipliziert bzw. durch solche dividiert. Bei den Zeitpunkten 70 min und 80 min sind Analysenfehler aufgetreten. Diese Punkte sind daher nicht dargestellt.

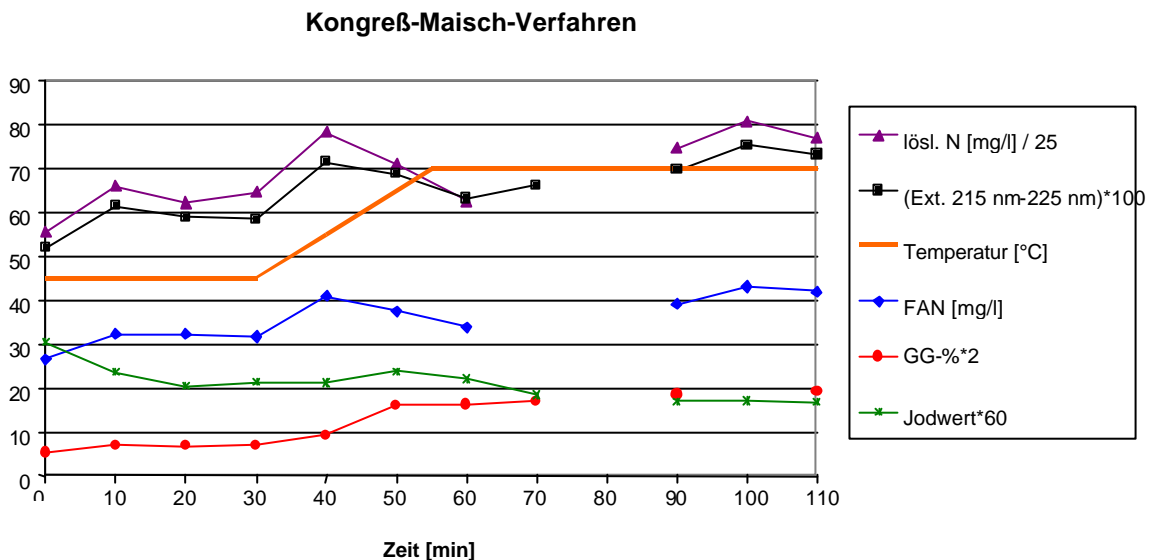


Abbildung 27: Verlauf der Analysenergebnisse über ein Labormaischverfahren (Kongressmaische)

Es ist in Abbildung 27 zu erkennen, dass die Kurven der proteolytischen Kennzahlen (FAN, Extinktionsdifferenz und löslicher Stickstoff - lösl. N) gleichmäßig laufen bzw. den gleichen Verlauf zeigen. Dieses Verhalten gilt für alle mit Labormaischen gemachten Versuche. Die Analyse des FAN kann somit als repräsentativ für die proteolytischen Kennzahlen gelten.

Der Verlauf der photometrischen Jodprobe (hier Jodwert genannt) zeigt bis zum Zeitpunkt 30 min eine Gegenläufigkeit zur Extraktkurve (GG%). Zwischen den Zeitpunkten 40 min bis 70 min bildet sie einen „Hügel“ aus, um dann auf niedrigerem Niveau leicht sinkend zu bleiben. Die Extraktkurve bleibt bis zur Minute 30 nach kurzem Anstieg auf gleichem Niveau, um sich bei Minute 50 höher leicht steigend einzupendeln. Dies lässt sich als Fortschritt der Amylyolyse folgendermaßen interpretieren: Zunächst lösen sich aus dem Malz relativ wenige, durch die Mälzung vorgelöste Makromoleküle, die eine starke

Extinktion zusammen mit Jod hervorrufen. Bei Erreichen der Temperaturoptima der amyolytischen Enzyme bzw. der Verkleisterungstemperatur werden erst viele weitere Makromoleküle gelöst. Dies wird durch das Ansteigen der Jodprobenwerte und des Extraktgehalts angezeigt. Anschließend werden diese Makromoleküle enzymatisch hydrolysiert, was dem Abfall der Jodprobenwerte bei gleichzeitig konstantem Verlauf des Extraktgehalts entspricht. Die gleichzeitige Erfassung der photometrischen Jodprobe und des Extraktgehalts repräsentiert also gut den amyolytischen Fortschritt beim Maischen.

Gleiches Verhalten der Abläufe, sowohl die der amyolytischen wie auch der proteolytischen Kennzahlen, zeigt Abbildung 28. Des weiteren ist in Abbildung 28 der Verlauf des β -Glucangehalts über die Zeit aufgetragen. Bei Betrachtung dieser Kurve wird deutlich, dass der β -Glucangehalt der Maische bei Temperaturen nahe am Optimum der β -Glucanasen (45 °C) nicht zunimmt, obwohl der Extraktgehalt der Maische steigt. Bei Verlassen dieser Temperatur steigt der β -Glucangehalt deutlich an. Dies zeigt, dass hochmolekulares β -Glucan, welches mit dem Extrakt in Lösung geht, degradiert wird, solange bei niedrigen Temperaturen gemaischt wird. Mit der thermisch bedingten Inaktivierung der hydrolysierenden Enzyme und dem Durchlaufen des Temperaturoptimums der β -Glucan-Solubilase steigt der Gehalt der Maische an β -Glucanen stark an. Die Analysenergebnisse entsprechen also dem, was die Theorie für zytolytische Vorgänge beim Maischen vorgibt. Aus der Abbildung 28 ist auch erkennbar, dass die Messgenauigkeit des Fluoreszenzspektrometers bei Werten über 30 mg/100 ml sehr stark nachlässt. Vergleichsmessungen mit anderen Geräten gleicher Bauart haben eine gute Messgenauigkeit unterhalb dieses Wertes gezeigt, so dass die in Abbildung 28 dargestellten Werte vor dem Messpunkt 40 min als hinreichend genau gelten können und die Messwerte ab 40 min als über 30 mg/100 ml anzusehen sind. Ab Februar 2002 ist dieses Gerät zur β -Glucanbestimmung im Bierlabor des Lehrstuhls durch ein anderes ersetzt worden, so dass die in den weiteren Abbildungen dargestellten Messungen hoher β -Glucanwerte genauer sind.

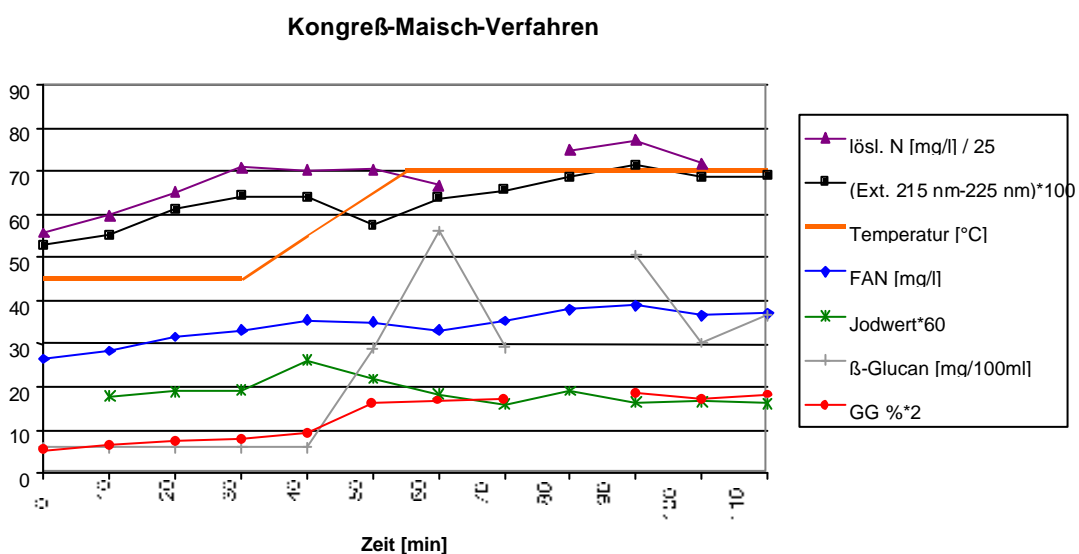


Abbildung 28: Verlauf der Analysenergebnisse über ein Labormaischverfahren (Kongressmaische); nicht eingetragene Werte wiesen Analysenfehler auf

Verfolgung der Enzymarbeit in Betriebsmaischen

Gleiche Untersuchungen wie an den Labormaischverfahren wurden auch an mit der lehrstuhleigenen Pilotsudanlage (50 l) hergestellten Betriebsmaischen durchgeführt. Die Betriebsmaischen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Größe von Labormaischen, sondern auch in der Schrotung und der Schüttung. Während Schrot für Labormaischen in sehr genau einstellbaren Labormöhlen hergestellt wird, steht für Betriebsschrote eine Mühle zur Verfügung, die eine sehr viel höhere Mahlleistung bringt und weniger genau zu justieren ist. Die Schüttung beträgt bei Labormaischen nach dem Abmaischen 50 g Feststoffe auf 450 g Gesamtmaische. Bei Betriebsmaischen im Pilotsudwerk werden 10 kg Schrot in 40 l Wasser eingemischt, was eine Gesamtmaischemasse von ca. 50 kg ergibt. Die Betriebsmaischen werden nach dem Maischprozess nicht aufgewogen. Beim anschließenden Läutern erfolgen Nachgüsse, welche variabel sein können. Nachdem die Proben im Pilotsudwerk aus dem Maischbottich im laufenden Prozess entnommen wurden, erfolgte eine Filtration durch Faltenfilter ohne die in der Messstrecke abgetrennten Spelzen und anschließend die Analyse. Die daraus gewonnenen Werte differieren zu Werten aus Labormaischen also aufgrund der unterschiedlichen Behandlung.

In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind Betriebsmaischen dargestellt, die mit dem gleichen Malz, aber unterschiedlicher Zeitführung hergestellt wurden.

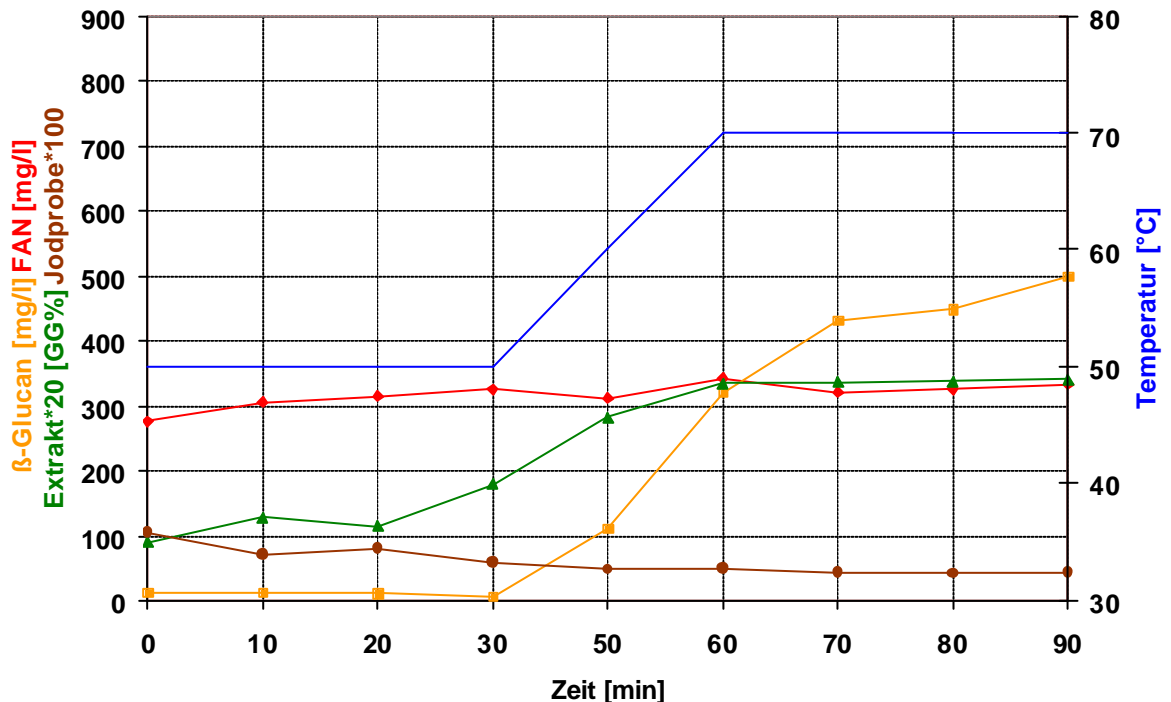


Abbildung 29: Verlauf der Analysenergebnisse eines Betriebsmaischverfahrens (90 min)

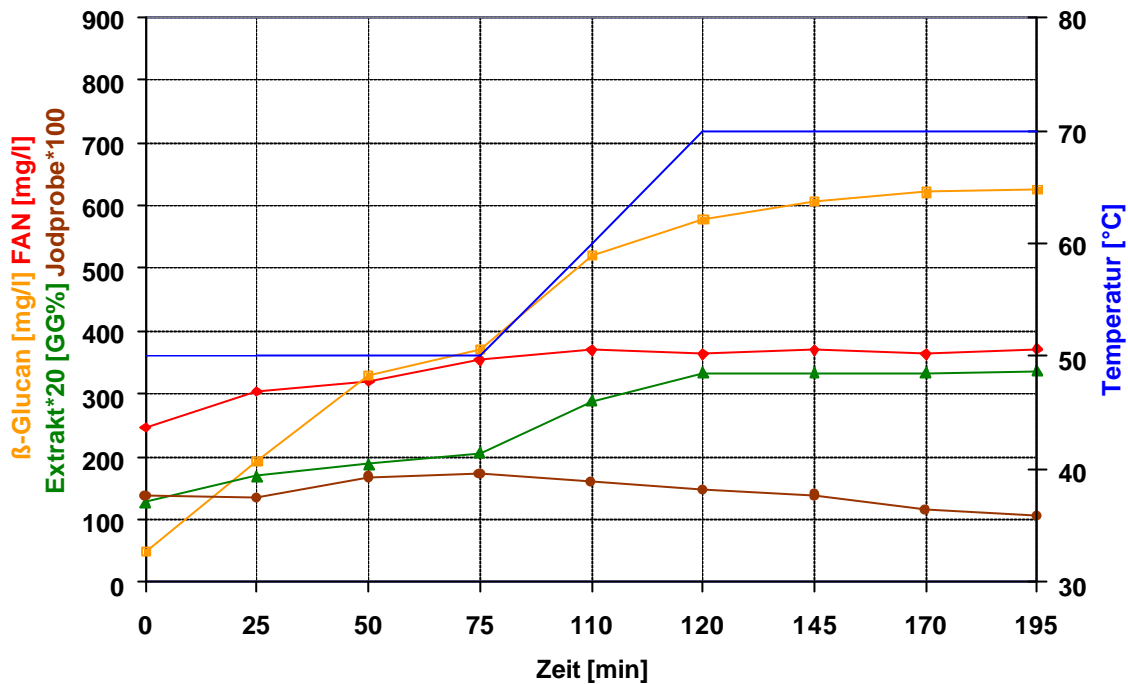


Abbildung 30: Verlauf der Analysenergebnisse eines Betriebsmaisverfahrens (195 min)

Während das kurz gehaltene Maischverfahren (90 min, Abbildung 29) bezüglich des β -Glucangehalts Ähnlichkeit mit den Labormaischverfahren aufweist, findet im verlängerten Verfahren offensichtlich trotz der niedrig belassenen Temperatur ein deutlich stärkeres in-Lösung-gehen der Zellwandbestandteile statt, wobei die am Ende des Maischprozesses erreichten Werte nicht so stark differieren (ca. 500 zu ca. 600 mg/l), wie dies zunächst angezeigt scheint.

Deutlich zeigt sich eine stärkere Steigerung des FAN-Gehalts im längeren Maischverfahren längerer „Eiweißrast“ (50 °C). Das längere Wirken der proteolytischen Enzyme ist analytisch nachzuvollziehen. Um einen erhöhten Gehalt an Eiweißbestandteilen zu erhalten, muss die Rast bei 50 °C allerdings erheblich verlängert werden.

Eine Betrachtung des Verlaufs der Jodprobenwerte in beiden Diagrammen macht deutlich, dass kein „Verkleisterungshügel“ wie bei den Labormaischen zu erkennen ist. Die höhere Konzentration der gelösten Stoffe einer Betriebsmaische gegenüber einer Labormaische (ca. 17 GG% gegenüber ca. 9 GG%) verhindert offensichtlich die Ausbildung eines solchen Werteverlaufs. Das Verhältnis der Jodprobenwerte zu den Extraktgehalten ergibt allerdings für beide Maischverfahren bei Abschluss der Verzuckerung (weitgehende Hydrolyse der Stärkemakromoleküle) nahezu gleiche Werte. Der Fortschritt der Amylolyse ist also in Betriebsmaischen unter Zuhilfenahme beider Kennzahlen nachzuvollziehen. Ein Vergleich beider Betriebsmaischen untereinander zeigt jedoch, dass eine sehr viel länger gehaltene Temperaturrast bei 70 °C nicht bedeutend mehr Stärkelösung mit sich bringt.

Um den Einfluss unterschiedlicher Malze auf den Verlauf der enzymatischen Lösung während des Maischens zu überprüfen, wurden weiterhin Maischen mit schlechter gelöstem Malz angesetzt. Eine Betrachtung der Malzanalysen in der Tabelle 1 (gut gelöstes Malz, verwendet für die oben beschriebenen Maischversuche) und der Tabelle 2 (schlecht gelöstes Malz, verwendet für den im weiteren beschriebenen Versuch) macht die unterschiedliche Lösung deutlich.

Tabelle 1: Auszug aus der Malzanalyse des gut gelösten Malzes (Malz 1)

Extrakt wfr.	82,3 %
Mehl-Schrot-Differenz EBC	1,2 %
Viskosität (bez. a. 8,6 %)	1,475 mPas
Friabilimeterwert (Mürbigkeit)	86,1 %
Verzuckerungszeit	< 10 min
Endvergärungsgrad scheinbar	78,3 %
Ablaufzeit 300 ml Grobschrotwürze	50 min
Farbe	2,6 EBC
pH	5,97
löslicher Stickstoff	725 mg/100 g MTrS
Eiweißlösungsgrad	44,8 %

Tabelle 2: Auszug aus der Analyse des schlecht gelösten Malzes (Malz 2)

Extrakt wfr.	82,6 %
Mehl-Schrot-Differenz EBC	1,2 %
Viskosität (bez. a. 8,6 %)	1,529 mPas
Friabilimeterwert (Mürbigkeit)	89,3 %
Verzuckerungszeit	< 10 min
Endvergärungsgrad scheinbar	81,8 %
Ablaufzeit 300 ml Grobschrotwürze	50 min
Farbe	2,5 EBC
pH	5,89
löslicher Stickstoff	498 mg/100 g MTrS
Eiweißlösungsgrad	33,7 %

Der Vergleich der zytolytischen Kennzahlen der Malzanalyse (Mehl-Schrot-Differenz, Viskosität der Kongresswürze und Friabilimeterwert) zeigt, dass Malz 1 eine geringfügig stärker ausgeprägte Zellwandlösung vorweist als Malz 2. Die Eiweißlösung jedoch, charakterisiert durch löslichen Stickstoff und Eiweißlösungsgrad, ist bei Malz 1 deutlich höher. Amylytisch sind beide Malze fast auf gleichem Niveau, wie die Kennzahlen

Verzuckerungszeit und Ablaufzeit deutlich machen. Lediglich der Endvergärungsgrad der Kongresswürze des Malzes 2 liegt etwas höher.

Dieses schlechter gelöste Malz 2 wurde im Pilotsudwerk des Lehrstuhls unter gleichen Bedingungen (Schrotung, Schüttung, Brauwasserqualität, Art der Probenahme) vermaischt und vergleichend analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind über die Maischzeit in Abbildung 31 dargestellt.

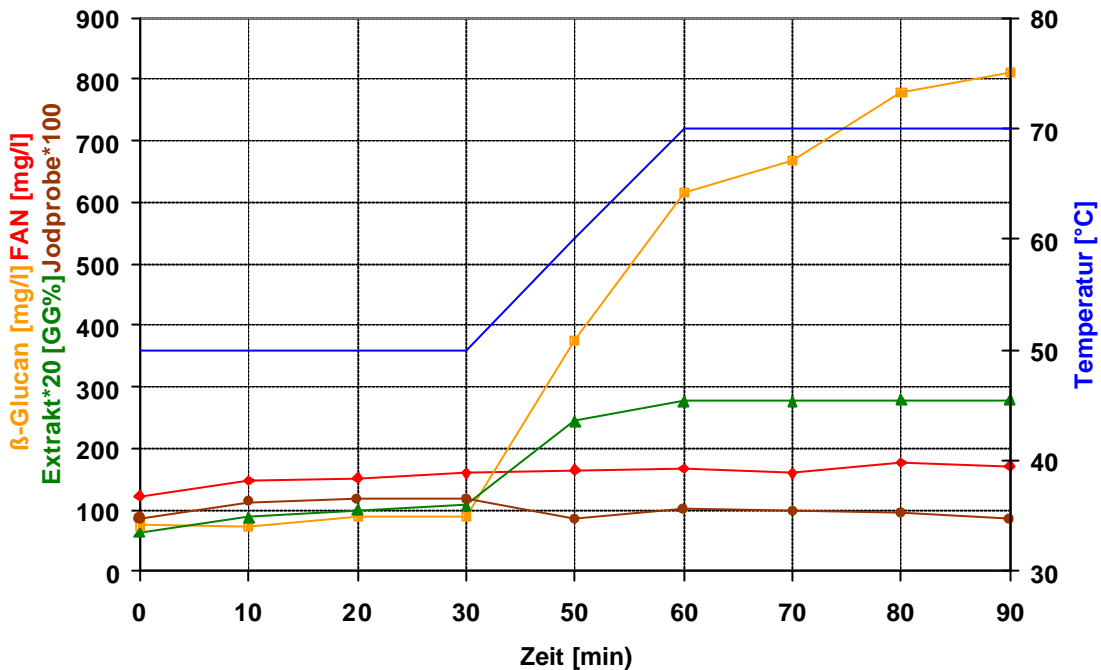


Abbildung 31: Verlauf der Analysenergebnisse über ein Betriebsmaisverfahren (Malz 2)

Die Betrachtung des β -Glucangehalts der Maische im Vergleich zum β -Glucangehalt der in Abbildung 29 dargestellten Maische des gut gelösten Malzes zeigt, dass der Wert bei Maischbeginn mit 76 mg/l zu 14 mg/l höher ist. Diese β -Glucangehalte erhöhen sich zum Abmaischen hin noch deutlich (811 mg/l zu 500 mg/l).

Der Vergleich des Verlaufes der FAN-Kurve zeigt einen wesentlich geringeren Anfangswert beim knapp gelösten Malz (123 mg/l zu 277 mg/l). Bis zum Abmaischen hin erhöht sich dieser Wert nicht stark. Ein Erreichen des geforderten Wertes von ca. 220 mg/l in der Anstellwürze¹⁹ ist nicht möglich, da die Maische beim Läutervorgang durch die Nachgüsse noch verdünnt wird.

Die photometrische Jodprobe und der Extraktgehalt verhalten sich, wie der Vergleich der Malzanalysen erwarten lässt, sehr ähnlich.

Die aus dieser Maische gewonnene Würze sollte eine schlechte Filtrierbarkeit aufgrund des hohen β -Glucangehalts und eine schlechte Vergärung sowie Geschmacksfehler durch eiweißseitige Unterernährung der Hefe hervorrufen. Diese Mängel weist die Maische, die aus Malz 1 bei gleichem Maischverfahren gewonnen wurde, nicht auf. Der Einfluss der Mälzung auf die Würze- und Bierqualität ist also ganz erheblich und nur extrem verlängerte Rasten beim Maischen auszugleichen.

Um die Reproduzierbarkeit der Analysen zu überprüfen, wurden sechs Sude mit gleicher Mischung aus zwei Malzen, gleicher Schrotung, gleichem Maischverfahren und gleicher Probenahme gefahren. Die Qualität der Malze 3 und 4 ist in Tabelle 3 und Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 3: Auszug aus der Analyse eines Pilsner Handelsmalzes (Malz 3)

Wasser- und Extraktwerte:

Wassergehalt:	4,0	[%]
Extrakt lufttrocken:	79,2	[%]
Extrakt wasserfrei:	82,6	[%]
MS-Differenz:	1,4	[%]

Würzefarben

Farbe (Hellige):	3,0	[EBC]
Farbe (Photometer):	3,0	[EBC]
Kochfarbe:	5,1	[EBC]

pH-Wert , VZ 45°C,

pH:	5,89	
VZ45°C:	38,2	[%]
Verzuckerungszeit:	10-15	[min]

Stickstoffverhältnisse

Eiweiß:	10,6	[%]
löslicher N:	698	[mg/l]
ELG°:	41,0	[%]

optische u. mechanische Eigenschaften:

Geruch:	normal
Aussehen:	klar
Ablauf:	normal
Friabilität:	84,3 [%]
Ganzglasige:	1,9 [%]
Ausputz:	 [%]

Viskosität :

Viskosität ber. 8,6 %:	1,49 [m Pa s]
Viskosität ber. 12,0 %:	1,77 [m Pa s]

Tabelle 4: Auszug aus der Analyse eines Spitzmalzes (sehr knapp gelöst - Malz 4)

Wasser- und Extraktwerte:

Wassergehalt:	7,0	[%]
Extrakt lufttrocken:	76,1	[%]
Extrakt wasserfrei:	81,9	[%]
MS-Differenz:	5,6	[%]

optische u. mechanische Eigenschaften:

Geruch:	normal
Aussehen:	klar
Ablauf:	normal

Würzefarben

Farbe (Hellige):	2,5	[EBC]
Farbe (Photometer):	2,5	[EBC]
Kochfarbe:		[EBC]

pH-Wert, VZ 45°C,

pH:	6,12	
VZ45°C:	28,2	[%]
Verzuckerungszeit:	10-15	[min]

Viskosität :

Viskosität ber. 8,6 %:	2,00	[m Pa s]
Viskosität ber. 12,0 %:	2,72	[m Pa s]

Stickstoffverhältnisse

Eiweiß:	11,6	[%]
löslicher N:	579	[mg/l]
ELG°:	31,2	[%]

Die Schüttung setzte sich zusammen aus 70 % normal gelöstem (siehe Tabelle 3) Pilsner Malz und 30 % Spitzmalz, welches sowohl zytolytisch wie auch proteolytisch stark unterlöst ist, wie aus der Analyse in Tabelle 4 erkennbar ist. Als weitere Parameter wurden das Maischverfahren verändert und die Probenahme auf 16 Proben erhöht wie in Abbildung 32 dargestellt, um eine genauere Verfolgung der enzymatischen Veränderungen zu ermöglichen.

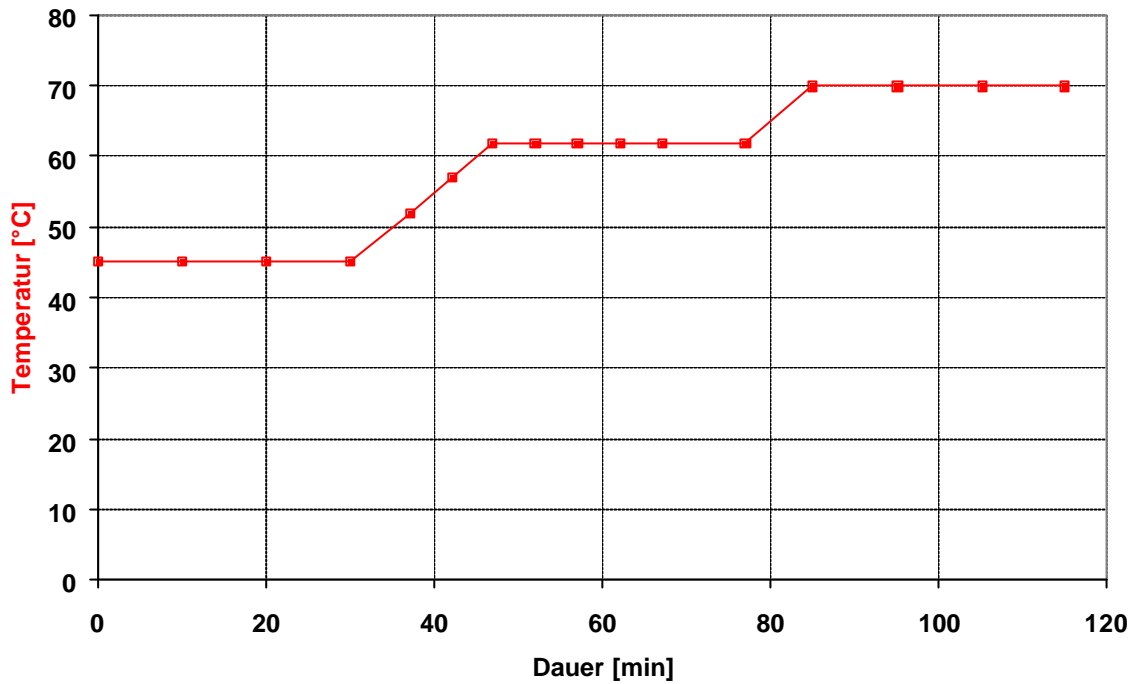


Abbildung 32: Maischverfahren und Probenahme

Die Reproduzierbarkeit der Messung des β -Glucangehalts zur Beurteilung des zytolytischen Fortschritts ist in Abbildung 33 dadurch dargestellt, dass der Mittelwert der sechs Versuchsreihen mit Konfidenzintervallen (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$) eingetragen ist.

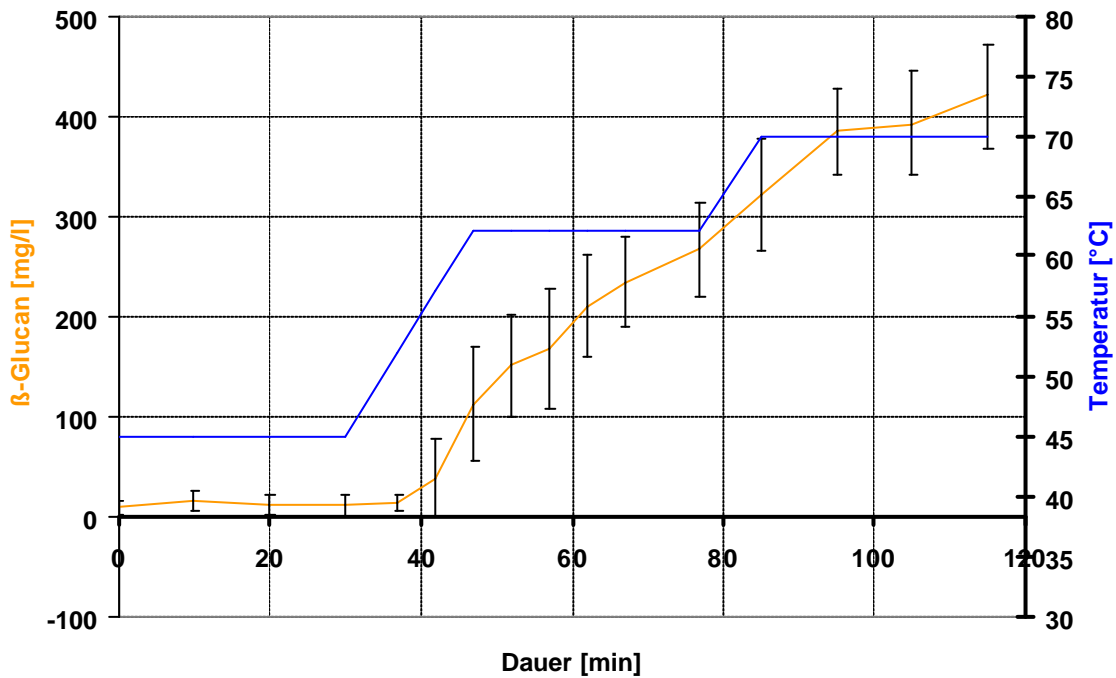


Abbildung 33: Mittelwert des β -Glucangehalts über 6 Versuche

Eine Abgrenzung der β -Glucangehalte der einzelnen Rasten ist deutlich, die Fehlerbalken überschneiden sich von Rast zu Rast nicht. Eine Verfolgung der Zytolyse beim Maischen ist also durch die Messung des β -Glucangehalts gut möglich. Eine Beeinflussung durch die Rast im Bereich des Temperaturoptimums der β -Glucanasen jedoch ist schwer möglich, da, wie die vorhergehenden Versuche schon gezeigt haben, ein Großteil des β -Glucans erst in Temperaturbereichen gelöst wird, in welchen die degradierenden Enzyme schon inaktiviert sind.

Diese sechs Sude wurden auch proteolytisch verfolgt, indem die genommenen Proben auf ihren Gehalt an freiem Amino-Stickstoff untersucht wurden. Abbildung 34 zeigt wiederum eine Darstellung des Verlaufs der Mittelwerte mit eingezeichneten Konfidenzintervallen ($\alpha = 0,05$)

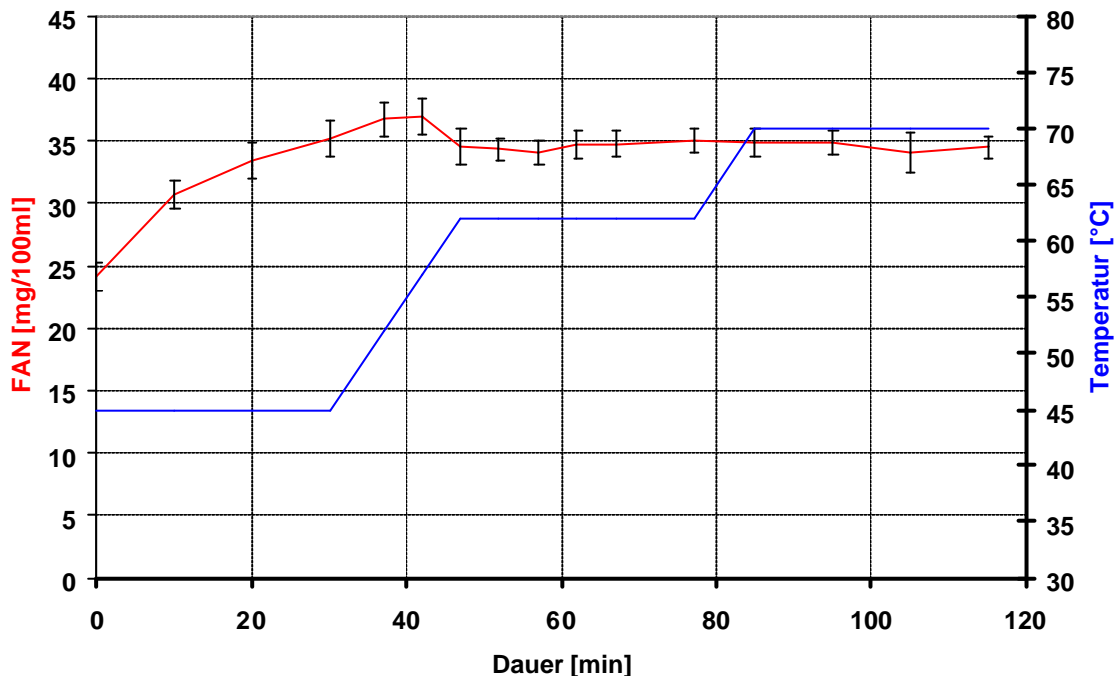


Abbildung 34: Mittelwert des FAN-Gehalts über 6 Versuche

Wie in den vorhergehenden Versuchen erhöht sich der FAN-Gehalt während der proteolytisch optimalen Rast signifikant, die anderen Rasten berühren den Gehalt an FAN nicht. Die Steuerung der Proteolyse ist also im Optimalbereich der proteolytischen Enzyme möglich. Die Fehlerbalken fallen sehr kurz aus, was für eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche und der Analyse spricht. Dies gilt auch für die Messung des Extraktgehalts, dargestellt in Abbildung 35.

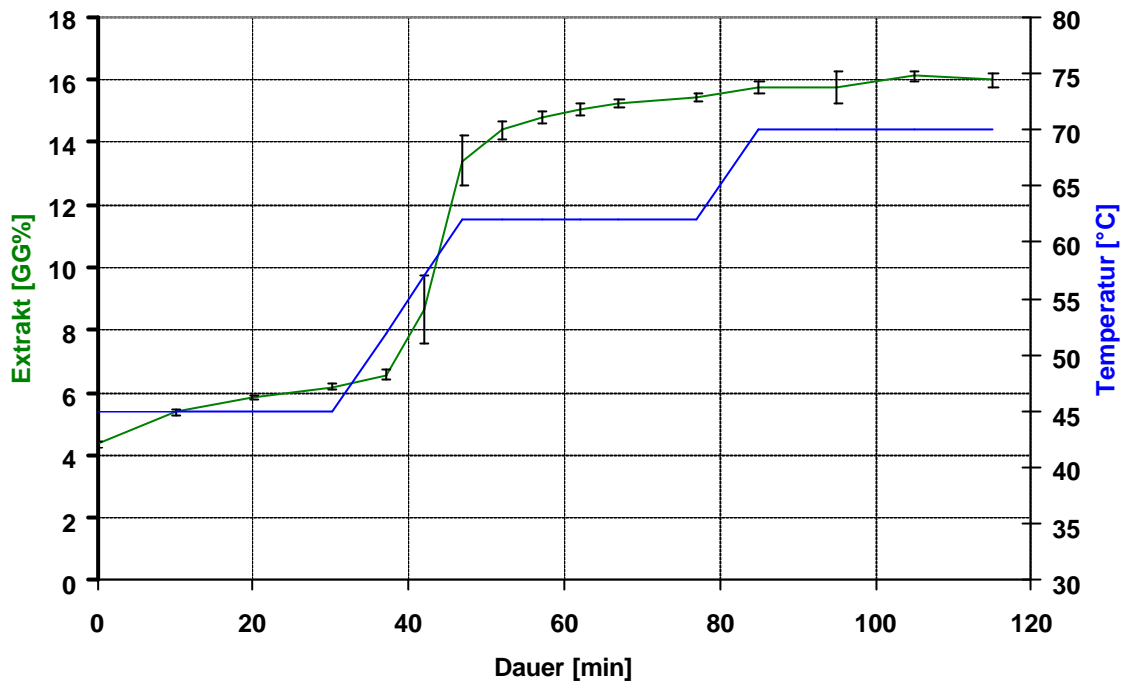


Abbildung 35: Mittelwert des Extraktgehalts über 6 Versuche

Auch hier sind die Konfidenzintervalle mit der Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$ eingezeichnet. Die Kurve bestätigt den Verlauf der bisherigen Versuche, der Großteil des Extraktes geht mit der Verkleisterung ab ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Lösung, im Bereich der Verzuckerungsrast bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird nicht mehr viel Extrakt gelöst. Außer der Beobachtung des Extraktgehaltes sollte zur Beurteilung des amylolytischen Fortschritts auch der Verlauf der photometrischen Jodprobe beurteilt werden, er ist in Abbildung 36 auch als Verlauf der Mittelwerte dargestellt. Für eine komplette Rechnung und Darstellung standen allerdings nur die Werte von 4 Versuchen zur Verfügung.

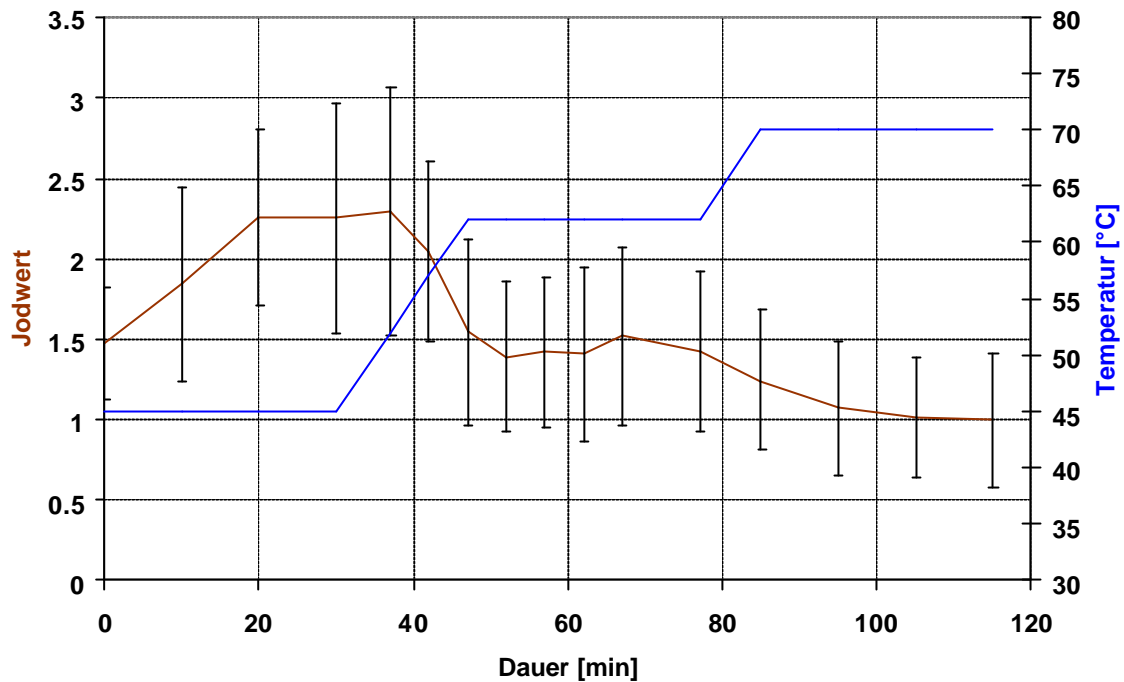


Abbildung 36: Mittelwert der photometrischen Jodprobe über 4 Versuche

Obwohl der qualitative Verlauf der Kurven immer ähnlich war und sich im Verlauf der Mittelwertskurve spiegelt, ist die Kurve über die Versuche nach oben bzw. unten verschoben, so dass sich große Fehlerbalken ergeben. Absolutwerte der photometrischen Jodprobe können also nicht allein zur Beurteilung der Amylolyse herangezogen werden, sie müssen zusammen mit dem gesamten Kurvenverlauf und dem Verlauf des Extraktgehaltes betrachtet werden. Der Verlauf dieser Kurven liefert allerdings Aufschluss über den amylytischen Fortschritt. Mit Abschluss der Verkleisterung sinkt der Wert der Jodprobe über mehrere Versuche reproduzierbar stark ab, ein leichtes Absinken findet auch noch mit dem Durchlaufen der 70 °C-Rast statt. Das Nachverzuckern während des Läutervorgangs ließ bei den durchgeführten Versuchen, die über den Maischvorgang hinaus gingen, den Wert der Jodprobe von über 1 in der Maische auf < 0,5 in der Ausschlagwürze sinken.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die kontinuierliche Erfassung der Proteolyse über den Gehalt an FAN und die Amylolyse über den Extraktgehalt der Maische gut möglich ist. Die Beurteilung der Zytolyse ist sinnvoll über den Gehalt an β -Glucan des Endproduktes Würze nachträglich zu betrachten, da der größte Teil der Zellwandrückstände erst nach der relevanten Rast in Lösung kommt bzw. nach Beenden des Maischprozesses messbar ist. Dies gilt auch für die Betrachtung der Amylolyse mittels der photometrischen Jodprobe, die erst in der Ausschlagwürze reproduzierbare und im Normbereich liegende Absolutwerte annimmt. Der Verlauf der Jodprobe während des Maischens lässt jedoch auch Rückschlüsse auf die Enzymarbeit zu.

4 Wirtschaftliche Bedeutung für kleine und mittlere Unternehmen

Insbesondere kleine und mittlere Unternehmen müssen aufgrund der Anschaffungs- und Personalkosten die Größe und Ausstattung des Brauereilabors einschränken. Oft geht hiermit eine Reduzierung der Routinekontrollen im Umfang der Analysenmethoden einher. Diese werden häufig auf die Ermittlung des Extrakts der Ausschlagwürze als Globaluntersuchung für die Qualität der Sudhausarbeit beschränkt. Darüber hinaus werden in der bisherigen Dokumentation des Sudbetriebes lediglich Daten wie Rasttemperaturen und -zeiten, (Teil-) Maischemengen und pH-Werte vermerkt. Geringfügige Abweichungen zwischen den Einzelprozessen konnten daher nicht in ihrem Einfluss auf die Würzequalität beurteilt werden. Mit der entwickelten Probenahme- und Messstrecke steht aber ein System zur prozessbegleitenden Qualitätskontrolle zur Verfügung, das keinen Zusatzaufwand für das Brauereilabor darstellt. Hiermit wird der Prozess des Maischens erstmals über die reinen Daten der Prozessführung hinaus in seiner Gesamtheit online erfasst. Besonders bei reduziertem Analysenmethodenumfang im Labor schafft der gewonnene Informationszuwachs einen wichtigen Beitrag zur Qualitätssicherung. Zum Einen kann zeitnah ein Fehl Ablauf sensibel detektiert und seine Fortsetzung durch das Einleiten geeigneter Gegenmaßnahmen unterbunden werden. Zum Anderen liefert die Erkenntnis einer solchen Entwicklung die Basis zu deren zukünftiger Vermeidung unter Einsatz des technologischen Expertenwissens. Hierbei sind auch Rückschlüsse auf die Rohstoffqualität möglich, von der kleine und mittlere Unternehmen in besonderem Maße abhängig sind, da sie nur beschränkte Kapazitäten zum Verschneiden unterschiedlicher Chargen besitzen. Die Relevanz zeigt sich insbesondere in Anbetracht der Entwicklung des Absatzmarktes, der zufolge hauptsächlich kleinere Brauereien den Ausstoßrückgang nicht mehr über die Verringerung der Chargengröße abfangen können, sondern zusätzlich die Sudzahl reduzieren müssen. Weiterhin können auf der Basis der online Prozessbeobachtung Maischverfahren sensibler auf unterschiedliche Rohstoffqualitäten angepasst werden, indem eine gesonderte Betrachtung der Teilprozesse möglich ist. Somit besteht eine Grundlage, die Qualität nicht nur konstant zu halten, sondern gegebenenfalls durch gezielte Eingriffnahme das Produkt oder das Produktionsverfahren zu verbessern.

5 Veröffentlichungen

Das Projekt wurde bei zwei Gelegenheiten dem Fachpublikum vorgestellt. Zunächst stand die Präsentation des Forschungsvorhabens und der ersten Ergebnisse auf dem EBC-Kongress in Budapest (12.05.2001-17.05.2001) im Vordergrund. Die EBC (European Brewery Convention) ist die bedeutendste gesamteuropäische brauwissenschaftliche Vereinigung und hält zweijährlich einen technologischen Kongress ab. Auf diesem wurde das Projekt im Mai 2001 einem breiten Publikum präsentiert. Damit haben wir große Teile der europäischen und vor allem aber auch der deutschen Zielgruppe erreicht und dadurch das allgemeine Interesse an und die Aufgeschlossenheit gegenüber dem Projekt gefördert. Zusätzlich können die entstandenen und vertieften Kontakte zu den Brauereien im Sinne einer großtechnischen Überprüfung der Messanlage eingesetzt werden.

Im September 2001 wurde ein Poster zum Projekt auf der Fachmesse drinktec-interbrau (12.09.01–17.09.01) gezeigt. Zusammen mit anderen Lehrstühlen des Forschungs-departments für Lebensmittel und Ernährung war es uns möglich, am Gemeinschaftsstand von Bayern Innovativ als Aussteller aufzutreten. Das Projekt stieß auf reges Interesse bei den Besuchern. So erklärte sich die Fa. Anton Paar bereit, uns ein kombiniertes Schallgeschwindigkeits-/Dichtemessgerät zur Verfügung zu stellen.

Teile dieser Forschungsarbeiten sind durch T. Dickel, G. Berngruber, M. Krottenthaler, B. Sacher und W. Back veröffentlicht als „Einfluss der Temperaturführung auf die Abbauvorgänge beim Maischen“ in „Der Weihenstephaner“, Nr. 1, 70. Jahrgang 2002, S. 30ff.

Es ist geplant, einen umfassenden Bericht über das Forschungsvorhaben in der nächsten Ausgabe der Zeitschrift „Der Weihenstephaner“ zu veröffentlichen.

Außerdem werden die Ergebnisse des Projekts während des Technologischen Seminars des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei 1 im Rahmen eines Vortrags vorgestellt. Das Seminar richtet sich an Brautechnologen aus der Praxis und wird regelmäßig von mehreren Hundert Vertretern insbesondere von kmU besucht.

6 Förderung

Das Forschungsvorhaben wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

7 Bibliographische Daten

7.1 AiF-Mitgliedsvereinigung

Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V.
Annaberger Str. 28
D-53175 Bonn

7.2 Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1:

Technische Universität München
Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation
Weihenstephaner Steig 23
D-85350 Freising-Weihenstephan
Leiter der Forschungsstelle: Univ.-Prof. Dr.-Ing. A. Delgado
Projektleiter: Dr.-Ing. T. M. Becker

Forschungsstelle 2:

Technische Universität München

Lehrstuhl für Technologie der Brauerei 1

Weihenstephaner Steig 20

D-85350 Freising-Weihenstephan

Leiter der Forschungsstelle: Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. Back

Projektleiter: Dr.-Ing. M. Krottenthaler

8 Literaturverzeichnis

- [1] Einsiedler, F.: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens. Dissertation, Technische Universität München (1997).*
- [2] Einsiedler, F., Schwill-Miedaner, A., Sommer, K., Hämäläinen, J.: *Reaktionskinetische Untersuchung zur Modellierung der Stärkehydrolyse während des Maischens. Brauwelt (1997) Nr. 37, S.: 1598–1603.*
- [3] Deublein, D.: *Rechenverfahren für Hydrozyklone, Anwendung und Erprobung. Dissertation, Technische Universität München (1980).*
- [4] Souza F.J., Vieira L.G.M. Damasceno J.J.R., Barrozo M.A.S.: *Analysis of the influence of the filtering medium on the behaviour of the filtering hydrocyclone. Powder Technology 107 (2000), S.:259–267.*
- [5] *MEBAK: Brautechnische Analysenmethoden Band II, 3. Auflage, Freising–Weihenstephan 1993.*
- [6] Jones, M. G.; Wilson, K.: *Milk protein-amylose interaction in solution; Die Stärke 28 (1976) Nr. 10, S: 338–340.*
- [7] Anderegg, P; Pfenninger, H.: *Zur Problematik des Jodwertes; Brauereirundschau 97 (1986) Nr. 11, S.: 221–225.*
- [8] Krüger, E.; Strobl, M.: *Stärkeeinschlußverbindungen und ihre Bedeutung beim Maischen; Monatsschrift für Brauwissenschaft (1984) Nr. 12, S.: 505–512.*
- [9] Schur, F.; Anderegg, P.; Pfenninger, H.: *Charakterisierung Filtrationshemmender Stoffe, 2. Mitteilung: Photometrische Jodprobe; Brauereirundschau 89 (1978) Nr. 8, S.: 129–132.*
- [10] Bertoft, E.; Manelius, R.; Myllärinen, P.; Schulman, A. H.: *Characterisation of the dextrans solubilised by α -Amylase from barley starch granules; Starch 52 (2000) Nr. 5, S.: 160–163.*
- [11] Ostwald, W., *Kolloidzeitschrift 36 (1925) S. 261 ff. und de Waele, A., Kolloidzeitschrift 36 (1925) S.: 332 ff.*
- [12] Becker, T., Hämmerle, M.: *Neues Konzept eines enzymbasierten Fließinjektionssystems für die biotechnologische Prozessindustrie. AiF-Veröffentlichung 11527 N/1 (2000), S. 1–19.*
- [13] Heyse, Karl-Ullrich: *Handbuch der Brauerei-Praxis. 3. Aufl. Nürnberg 1995. S. 110.*
- [14] Narziß, Ludwig: *Die Bierbrauerei. Band 3: Technologie der Würzebereitung*
- [15] *MEBAK: Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission. Hier ist damit gemeint: Pfenninger, Heinrich (Hrsg.): Brautechnische Analysenmethoden, Band 2. 3.Aufl. Freising-Weihenstephan. 1993.*
- [16] *European Brewery Convention Analysis Committee (Hrsg.): Analytica-EBC, Nürnberg 1998*
- [17] Narziss, L.: *Technologie der Würzebereitung. Band 2. 7.Aufl. Stuttgart 1992. S. 132ff.*
- [18] Einsiedler, F.; A. Schwill-Miedaner, K. Sommer und J. Hämäläinen: *Experimentelle Untersuchungen und Modellierung komplexer biochemischer und technologischer Prozesse am Beispiel des Maischens. Teil 2: Amylolyse. In: Monatsschrift für Brauwissenschaft, Heft 11/12, Nürnberg 1998.*
- [19] Pfenninger, Heinrich (Hrsg.): *Brautechnische Analysenmethoden, Band 2. 3.Aufl. Freising-Weihenstephan. 1993.*