

WISSENSCHAFTSFÖRDERUNG
DER DEUTSCHEN BRAUWIRTSCHAFT E.V.



BERICHT

zu Forschungsvorhaben

AiF 13469

Projekt-Nr.

Zwischenbericht Nr.: _____

Abschlußbericht

für den Zeitraum vom: März 2003 bis Februar 2004

Thema:

Entwicklung eines Prozessführungssystems zur Optimierung der cytolysischen, proteolytischen und amylolytischen Abbauvorgänge beim Maischen

Forschungsstelle:

TUM - Weihenstephan

**Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozessautomation
Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I**

Leiter der Forschungsstelle:

**Herr Prof. Dr. A. Delgado
Herr Prof. Dr. W. Back**

Projektleiter:

**Herr Dr. Th. Becker
Herr Dr. M. Krottenthaler**

Datum:

Freising, den 29.6.2004

Bitte Inhaltsübersicht beifügen

1	ZUSAMMENFASSUNG	2
2	AUSGANGSSITUATION UND MOTIVATION	2
3	ERGEBNISSE	4
3.1	ANGESTREBTE FORSCHUNGSERGEBNISSE	4
3.1.1	<i>Praxistauglichkeit der Anlage</i>	4
3.1.2	<i>Zusammenhang von technologischen Kennzahlen und Biereigenschaften ...</i>	4
3.1.3	<i>Vorschläge zu einer prozeßgeführten Steuerung</i>	4
3.1.4	<i>Übertragbarkeit auf eine industrielle Maischepfanne</i>	4
3.1.5	<i>Nachweis der Wirtschaftlichkeit</i>	4
3.2	ERZIELTE FORSCHUNGSERGEBNISSE	5
3.2.1	<i>Ergebnis 1 Praxistauglichkeit</i>	5
3.2.2	<i>Ergebnis 2 Biereigenschaften</i>	12
3.2.3	<i>Ergebnis 3 Prozeßführung</i>	33
3.2.4	<i>Ergebnis 4 Versuche im Großmaßstab</i>	42
3.2.5	<i>Ergebnis 5 Wirtschaftlichkeit</i>	45
4	WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG FÜR KLEINE UND MITTLERE UNTERNEHMEN	49
5	VERÖFFENTLICHUNGEN	50
6	FÖRDERUNG	50
7	BIBLIOGRAPHISCHE DATEN	50
7.1	AiF-MITGLIEDSVEREINIGUNG	50
7.2	DURCHFÜHRENDE FORSCHUNGSSTELLEN.....	50
8	LITERATURVERZEICHNIS	51

1 Zusammenfassung

Im ersten Projektabschnitt (AiF-Forschungsprojekt Nr. 12552 N) wurde von den Forschungsstellen ein Meßsystem entwickelt, daß es ermöglicht, in der vorgeklärten Maische wichtige technologische Parameter zu messen. Im aktuellen Projekt wurde eingehend untersucht, wie sich diese neue Information nutzen läßt.

Folgende Ergebnisse konnten im einzelnen erzielt werden.

- Mit Hilfe von fortgeschrittenen Kalibrierverfahren konnte ein Zusammenhang zwischen den Online-Meßgrößen (Leitfähigkeit, pH, Viskosität, Schallgeschwindigkeit, Dichte, photometrischer Jodwert) und den Referenzwerten (Extrakt, FAN, β -Glucan) hergestellt werden. Ausgehend von einer Hauptkomponentenregression konnte mit einem zweigeteilten Modell sowie einer nichtlinearen PLS die Genauigkeit erheblich verbessert werden.
- Umfangreiche Maischversuche mit Variation von Schrotung, Gußführung, Maischdauer und Malzqualität wurden im Pilotmaßstab durchgeführt. Dabei konnte das Verständnis der Verläufe der drei Referenzgrößen Extrakt, FAN und β -Glucan in Abhängigkeit von den Einflußparametern vertieft werden. Da einige Sude bis zum Bier geführt wurden, konnten auch die Auswirkungen auf die Bierqualität untersucht werden.
- Mit MSPC wurde eine Methode für diese Anwendung etabliert, die die Malzqualität online klassifizieren kann. Das Modell baut auf einer Datenbasis von in der Vergangenheit als „gut“ bewerteten Maischversuchen auf. Abweichungen vom Sollverlauf, die über das in der Vergangenheit beobachtete Maß hinausgehen können, genutzt werden, um Fehlchargen mit minderer Malzqualität zu erkennen.
- Das Meßsystem konnte in einer mittelständischen Brauerei installiert werden. Obwohl das Brauverfahren von denen im Vorfeld durchgeführten Brauversuchen deutlich abwich, konnte ohne große Anpassungen der Kalibrierung eine gute Übereinstimmung von Labormesswerten und Online-Messungen erzielt werden.
- Es wurden ausführliche Berechnungen zur Energieeinsparung durchgeführt. Die Abschätzungen ergeben, daß durch eine Verkürzung der Rastzeiten der Energieverbrauch nur wenig gesenkt werden kann. Eine Kapazitätserhöhung des Sudhauses kann nur in Verbindung mit den anderen Geräten (insbesondere Läuterbottich) betrachtet werden, wobei das Maischen (noch) nicht den zeitkritischen Schritt darstellt.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

2 Ausgangssituation und Motivation

Bis heute werden in den Brauereien starre Temperatur-Zeit-Programme für den Maischprozeß verwendet. Ein Hauptgrund hierfür liegt in der bisher fehlenden Möglichkeit, den Maischprozeß online zu beobachten. Rohstoffbedingte Prozeßschwankungen können dadurch nicht detektiert werden. Die auf Erfahrung

basierenden Rezepte zur Festlegung der Dauer der Temperaturreihen werden derart gestaltet, daß mit hoher Sicherheit der gewünschte enzymatische Abbaugrad erreicht wird. Auf vorhandene Kapazitäten der Maischgefäße einerseits und auf Variationen der vor- und nachgeschalteten Prozesse, andererseits kann somit bisher nicht optimal eingegangen werden. Aus den auftretenden Schwankungen entsteht darüber hinaus ein hoher Nachbereitungsaufwand, um verfahrenstechnische Probleme in den nachfolgenden Prozessschritten zu kompensieren und ein Endprodukt mit gleichbleibender Qualität zu erreichen.

Die Arbeiten im Rahmen des AiF-Forschungsprojektes Nr. 12552N zeigten, daß die hydrolytischen Abbauvorgänge während des Maischens online zu beobachten sind. Im Gegensatz zu einer bisher zwar möglichen, aber in der Praxis nicht üblichen direkten, naßchemischen offline-Analyse der zu bestimmenden Größen erfolgt in dieser Anlage eine indirekte Bestimmung des Abbaugrades über leicht meßbare physikalische Größen der Trägerflüssigkeit (Leitfähigkeit, pH, Viskosität, Schallgeschwindigkeit, Dichte, photometrische Jodprobe). Die Auswertung des Meßwert-Arrays ergibt zusammen mit den offline-Referenzanalysen eine Kalibrierfunktion für technologische Referenzgrößen (Extrakt, FAN, β -Glucan).

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 fluoreszenzspektroskopischer 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.

Dieses neugeschaffene Instrument zur Prozeßbeobachtung stellt einen grundlegenden ersten Schritt zur Vermeidung der oben dargestellten Problematiken dar. Im Mittelpunkt des Fortsetzungsprojekts stand deshalb nun die Aufgabe, die neu gewonnenen Informationen technologisch zu interpretieren und Prozeßführungsstrategie unter besonderer Beachtung der Wirtschaftlichkeit zu entwickeln.

3 Ergebnisse

3.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

3.1.1 Praxistauglichkeit der Anlage

Bereits im bisher erfolgten Teil des Vorläufervorhabens wurde gezeigt, daß das Meßsystem in einem praxisrelevanten begrenzten Parameterfeld verwendbar ist. Nun ist es das Ziel, eine Praxistauglichkeit der Anlage für eine breitere Abdeckung des Parametervariationsbereichs sicherzustellen. Für das Kalibriermodell muß eine Gültigkeit für den ganzen untersuchten Parameterbereich gegeben sein.

3.1.2 Zusammenhang von technologischen Kennzahlen und Biereigenschaften

Mit Hilfe eines Modells wird der Zusammenhang zwischen den technologischen Kennzahlen der Maische und wichtigen Qualitätskriterien des resultierenden Bieres aufgeklärt. Die technologischen Kennzahlen werden im laufenden Projektabschnitt entwickelt und charakterisieren die enzymatischen Abbauvorgänge beim Maischen. Dabei wird angestrebt, einer zu konzipierenden prozeßgeführten Steuerung für gegebene Eigenschaften der Folgeprodukte Zielgrößen vorgeben zu können. Es ist nicht vorgesehen, alle Abhängigkeiten zwischen Maische- und Biereigenschaften aufzuklären. Es sollen vielmehr für einen kleinen, jedoch relevanten Parameterbereich die Potentiale eines solchen Modells aufgezeigt werden.

3.1.3 Vorschläge zu einer prozeßgeführten Steuerung

Dieses Ergebnis erlaubt eine aktive Führung des Maischprozesses im Hinblick auf eine gewünschte, gleichbleibende Qualität und Einsparung von Ressourcen im Vergleich zum herkömmlichen, starren Maischprozeß. Auf der Basis der entwickelten Meßstrecke und der im laufenden Projekt zu erarbeitenden technologischen Kennzahlen wird für das Maischen eine prozeßgeführte Steuerung entwickelt.

3.1.4 Übertragbarkeit auf eine industrielle Maischepfanne

Unmittelbar im Zusammenhang mit der Praxistauglichkeit steht der Scale-Up auf eine industrielle Sudanlage und Aussagen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse. Ziel ist, die Meßstrecke gegen Ende des Fortsetzungszeitraums in einer mittelständischen Sortimentsbrauerei zu installieren und dort die Übertragbarkeit des Kalibriermodells und wenn möglich der Prozeßführung aussagekräftig zu untersuchen.

3.1.5 Nachweis der Wirtschaftlichkeit

Basierend auf den Daten, die in den Praxisversuchen gesammelt wurden, wird das wirtschaftliche Einsparungspotential, das sich aus der Nutzung der Meßstrecke ergibt, quantifiziert.

3.2 Erzielte Forschungsergebnisse

3.2.1 Ergebnis 1 Praxistauglichkeit

Das im letzten Abschlußbericht aufgeführten Kalibrationsmodelle für die Leitgrößen Extrakt, FAN und β -Glucan wiesen noch einige Ungenauigkeiten auf. Während bei der letzten Berichterstattung die Kalibrierung nur für einen relativ engen Parameterraum gegolten hat, wurde jetzt darauf Wert gelegt, eine Kalibrierung für alle Malzqualitäten bei unterschiedlicher Intensität des Maischens zu erstellen.

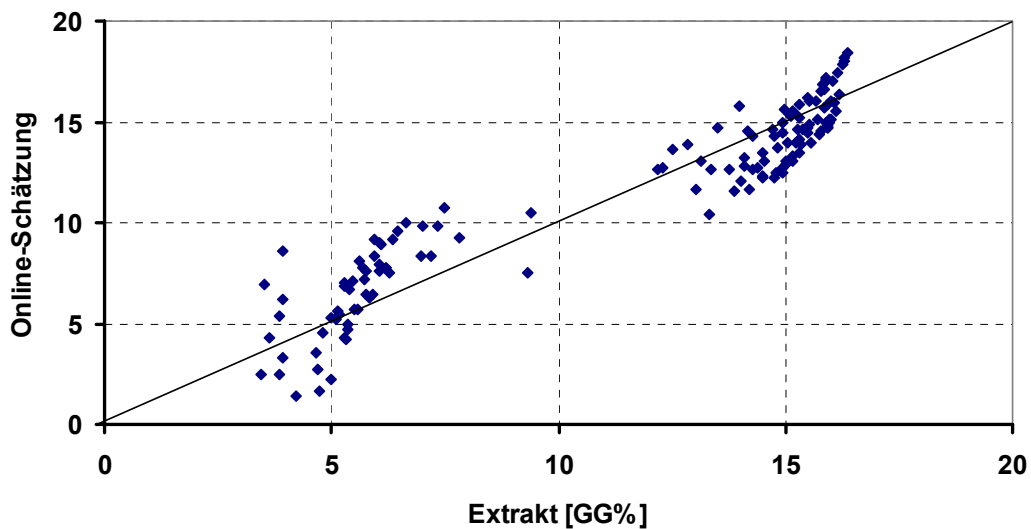


Abb. 1: Schätzung des Extrakts mit einer Hauptkomponentenregression unter Verwendung der ersten vier Hauptkomponenten. Deutlich sind bereits im parity plot die nichtlinearen Residuen zu erkennen.

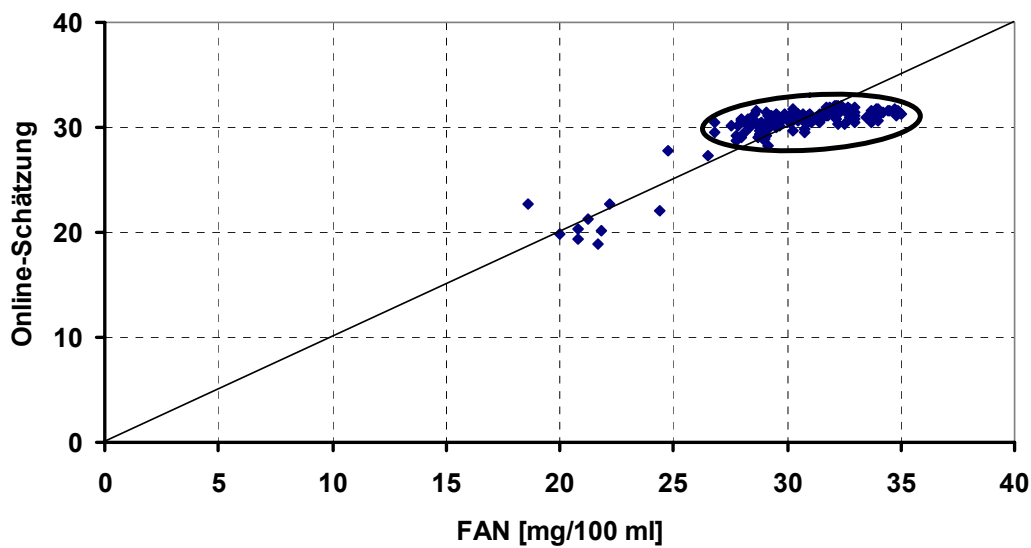


Abb. 2: Schätzung des FANs mit einer Hauptkomponentenregression unter Verwendung der ersten vier Hauptkomponenten. Während niedrige Werte am Anfang des Maischens noch getroffen werden, kann das Modell für höhere Werte nur einen Durchschnittswert vorhersagen.

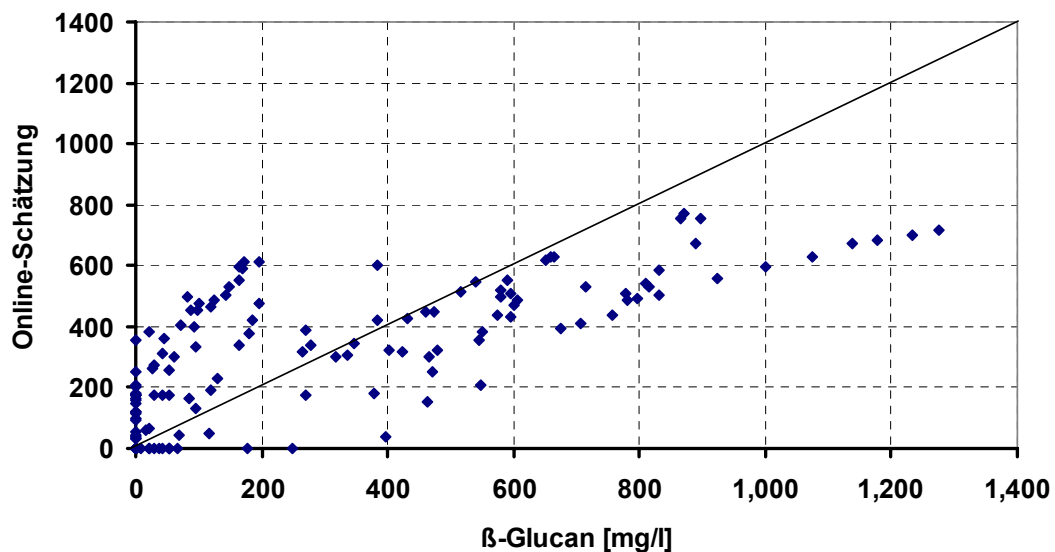


Abb. 3: Schätzung des β -Glucans mit einer Hauptkomponentenregression unter Verwendung der ersten vier Hauptkomponenten.

Wie aus Abb. 1 bis Abb. 3 ersichtlich kann ein einfaches lineares Modell die Größen nur ungenau schätzen. Beim Extrakt in Abb. 1 scheint ein nicht-linearer Zusammenhang vorzuliegen. Die Schätzung des FANs in Abb. 2 ergibt insbesondere für die höheren Werte des Prozeßabschnitts nach der Verkleisterung einen weitgehend konstanten Wert von ca. 30 mg/100 ml, obwohl die tatsächlichen Werte sich zwischen 27 und 35 bewegen. Die

β -Glucanwerte streuen sehr stark, eine Analyse der Residuen lassen auch hier nichtlineare Zusammenhänge vermuten.

Es konnte im letzten Abschlußbericht schon gezeigt werden, daß eine zweigeteilte Kalibrierung (vor und nach der Verkleisterung), die Genauigkeit speziell beim FAN zu verbessern vermag. Daher soll zunächst die zweigeteilte Kalibrierung auf alle drei Referenzgrößen erweitert werden. Auf diese Weise wird der nichtlineare Zusammenhang mit Hilfe von zwei lokalen linearen Modellen angenähert. Eine weitere Verbesserung der Kalibrierung wird im Anschluß mit Hilfe eines nichtlinearen Modells erzielt, bei dem die Meßgrößen zusätzlich in ihrer quadrierten Form berücksichtigt werden.

Zweigeteilte Hauptkomponentenregression

Die Hauptkomponentenregression (*Principal component regression, PCR*) stellt die Kombination aus Hauptkomponentenanalyse (*Principal component analysis, PCA*) und anschließender multiplen linearen Regression (MLR) dar. Probleme durch Kollinearitäten eliminiert die Hauptkomponentenanalyse, so daß stabile, nicht überbestimmte Modelle entstehen.

Um Skaleneffekte die spätere Schätzung nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate nicht beeinflussen zu lassen, werden alle Daten vorher autoskaliert:

$$(8-1) \quad \mathbf{X}_S = (\mathbf{X} - \mathbf{1} \cdot \bar{\mathbf{x}}) \cdot \mathbf{S}_X^{-1} \quad \mathbf{Y}_S = (\mathbf{Y} - \mathbf{1} \cdot \bar{y}) \cdot \mathbf{S}_Y^{-1}$$

$\bar{\mathbf{x}}$ und \bar{y} sind Zeilenvektoren mit den Spaltenmittelwerten von \mathbf{X} bzw. \mathbf{Y} . \mathbf{S}_X und \mathbf{S}_Y sind Diagonalmatrizen mit den Standardabweichungen der Spalten in der Hauptdiagonale. $\mathbf{1}$ ist ein aus Einsen bestehender Spaltenvektor passender Größe.

Die Hauptkomponentenanalyse zerlegt \mathbf{X}_S in r Scores und Loadings .

$$(8-2) \quad \mathbf{X}_S = \underset{(n \times p)}{\mathbf{T}} \cdot \underset{(r \times p)}{\mathbf{P}^T}$$

Von diesen r ($r = \text{rank}(X_S)$) Hauptkomponenten findet jedoch nur eine Teilanzahl k für die Kalibrierung Verwendung, so daß Gleichung 8-2 in einen Modellteil und einen Residuenteil zerfällt:

$$(8-3) \quad \mathbf{X}_S = \mathbf{T}_k \cdot \mathbf{P}_k^T + \mathbf{E}$$

Um k zu bestimmen, stehen verschiedene Validierungsmethoden zur Verfügung [1]. Alle basieren auf dem Prinzip einen Teil der Daten für die Modellerstellung heranzuziehen und mit den restlichen Daten die Vorhersagefähigkeit des Modells zu überprüfen. Ein Maß für die Aussagekraft des Modells ist z.B. RMSPE (*root-mean-square value of the prediction error*):

$$(8-4) \quad \text{RMSPE} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

Mit den Scores \mathbf{T}_k und den Referenzgrößen \mathbf{y} wird der Vektor $\hat{\mathbf{b}}$ mit Regressionskoeffizienten nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate geschätzt. Der Einfachheit halber soll \mathbf{Y} im folgenden nur aus einem Spaltenvektor \mathbf{y} bestehen.

$$(8-5) \quad \hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{T}_k^T \mathbf{T}_k)^{-1} \mathbf{T}_k^T \mathbf{y}_s$$

Das Kalibrationsmodell für neue autoskalierte Datensätze $\mathbf{x}_{n,s}$ schreibt sich damit zu:

$$(8-6) \quad \mathbf{y}_{n,s} = \mathbf{x}_{n,s} \cdot \mathbf{P}_r \cdot \hat{\mathbf{b}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{T}_n = \mathbf{x}_{n,s} \cdot \mathbf{P}_r$$

Berücksichtigt man die Skalierung nach Gleichung 8-1 entsteht nach einigen Umformungen das vollständige Kalibrationsmodell für unskalierte Rohwerte:

$$(8-7) \quad y_n = \mathbf{x}_n \cdot \underbrace{\mathbf{S}_X^{-1} \cdot \mathbf{P}_r \cdot \hat{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{S}_Y}_{c_1} + \underbrace{(\bar{y} - \bar{x} \cdot \mathbf{S}_X^{-1} \cdot \mathbf{P}_r \cdot \hat{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{S}_Y)}_{c_0}$$

Diese Kalibrierung wurde zweifach für jede Referenzgröße durchgeführt. Einerseits mit Daten vor der Verkleisterung, andererseits mit Daten nach der Verkleisterung. Dabei überschneiden sich die beiden Datensätze, so daß während der Verkleisterung ein Übertritt vom einen zum anderen Modell stattfinden kann. Da die Verkleisterung bei ca. 56 °C zwischen der ersten und der zweiten Rast abläuft, reicht die Temperatur als Kriterium aus, fließend vom ersten zum zweiten Modell zu wechseln. In einem Übergangsbereich der Temperatur von 52 °C und 60 °C gilt eine temperaturabhängige Linearkombination beider Modelle. Die Bedingungen für die Gewichte w_1 und w_2 der Modelle M_1 und M_2 lauten:

$$(8-8) \quad w_1 = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \vartheta \leq 52^\circ\text{C} \\ -\vartheta \cdot 0.125 + 7.5 & \text{wenn } 52^\circ\text{C} < \vartheta < 60^\circ\text{C} \\ 0 & \text{wenn } \vartheta \geq 60^\circ\text{C} \end{cases}$$

$$(8-9) \quad w_2 = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \vartheta \leq 52^\circ\text{C} \\ \vartheta \cdot 0.125 - 6.5 & \text{wenn } 52^\circ\text{C} < \vartheta < 60^\circ\text{C} \\ 1 & \text{wenn } \vartheta \geq 60^\circ\text{C} \end{cases}$$

Sollten andere Rasten und Verkleisterungseigenschaften vorliegen, müßten die Gewichte entsprechend angepaßt werden.

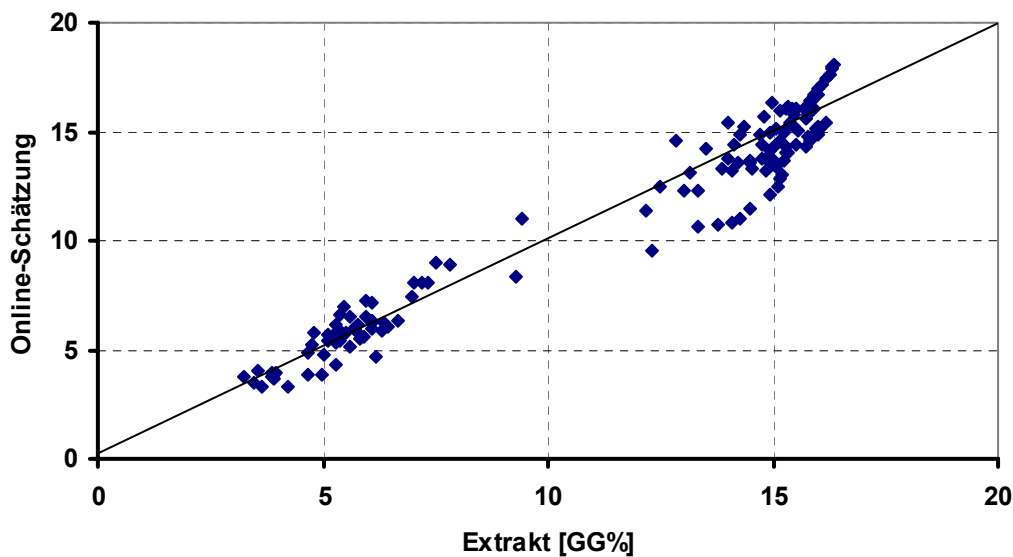


Abb. 4: Parity plot des Extrakts für eine zweigeteilte Hauptkomponentenregression. Im hinteren Bereich sind immer noch nichtnormalverteilte Fragmente zu vermuten.

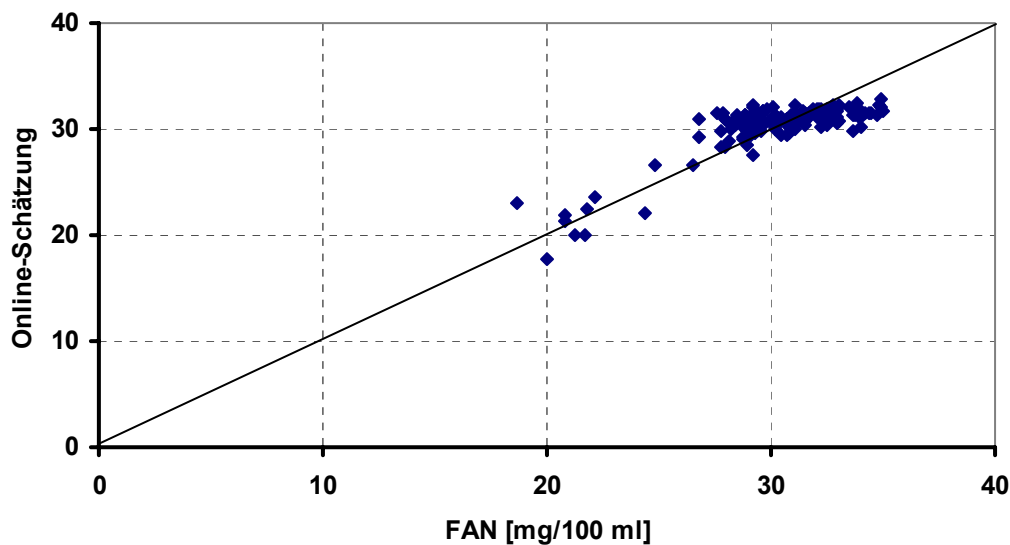


Abb. 5: Online-Schätzung des FANs mit einer zweigeteilten Hauptkomponentenregression.

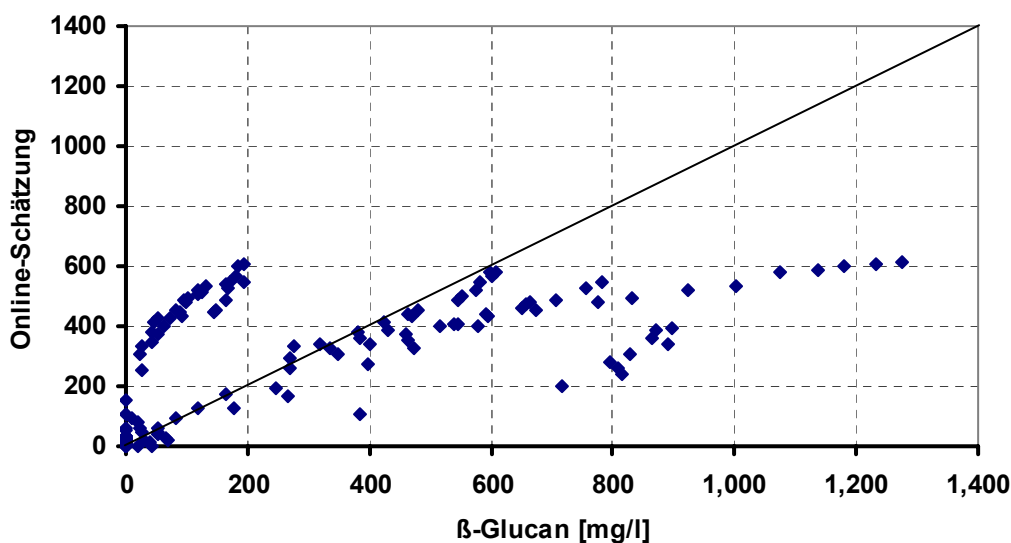


Abb. 6: Online-Schätzung des β -Glucans mittels einer zweigeteilten Hauptkomponentenregression. Niedrige Referenzwerte werden zu hoch, hohe Referenzwerte zu niedrig geschätzt.

Abb. 4 bis Abb. 6 verdeutlichen die Verbesserung, die mit Hilfe der zweigeteilten Kalibrierung zu erzielen ist. Insbesondere für den Extrakt läßt das zweigeteilte Modell eine genauere Schätzung zu. Bei FAN und β -Glucan fällt das Ergebnis nicht ganz so deutlich aus, die niedrigeren RSMPE-Werte in Tabelle 1 zeigen jedoch, daß auch dort ein Fortschritt zu verzeichnen ist.

Nicht lineare PLS

Ein PLS-Modell betrachtet \mathbf{X} und \mathbf{Y} als zwei Datenblöcke, die eine äußere Beziehung jeweils zerlegt und die eine innere Beziehung verknüpft [2]. Die äußere Beziehung lautet

$$(8-10) \quad \mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{W}^T + \mathbf{E}$$

bzw.

$$(8-11) \quad \mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F}.$$

\mathbf{E} und \mathbf{F} bezeichnen die Residuen. \mathbf{T} und \mathbf{W} sowie \mathbf{U} und \mathbf{Q} stellen zunächst die Score- und Loadingmatrizen dar, wie sie auch aus einer Hauptkomponentenanalyse resultieren würden. Die innere Beziehung rotiert die Zerlegungen in (8-10) und (8-11) auf Kosten der Varianz so, daß die Kovarianz zwischen \mathbf{T} und \mathbf{U} ein Maximum einnimmt [3]. Anschließend berechnet eine lineare Regression jeweils eine Beziehung zwischen der Matrix \mathbf{T} und \mathbf{X} bzw. \mathbf{Y} :

$$(8-12) \quad \mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \text{ bzw. } \mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{C}^T + \mathbf{E}$$

\mathbf{P} und \mathbf{C} sind Loadingmatrizen und enthalten die Regressionkoeffizienten. Die Modellbildung geschieht mit dem PLS-NIPALS-Algorithmus von Wold [4], der die Faktoren sequentiell aus den Matrizen \mathbf{X} und \mathbf{Y} berechnet.

Die Regressionsmodelle, die mit PCR und PLS erstellt werden, sind linear. Die geschätzte Konzentration berechnet sich aus einer Linearkombination der Meßgrößen. Es bestehen viele Möglichkeiten, auch nichtlineares Verhalten zu modellieren [5], wobei es am einfachsten ist, nichtlinear transformierte Variablen in das Modell mit einzubeziehen. In diesem Fall wurden neben den Meßgrößen \mathbf{X} auch die quadrierten Werte berücksichtigt.

$$(8-13) \quad \mathbf{x}_i = [x_{i1} \ x_{i2} \ \wedge \ x_{ij} \ x_{i1}^2 \ x_{i2}^2 \ \wedge \ x_{ij}^2]$$

Die Ergebnisse der Kalibrierung präsentieren Abb. 7-Abb. 9. Auch diese Kalibrierung zerfällt in zwei Teile mit den Beziehungen aus Gleichungen 8-8 und 8-9 als Übergangsbedingung.

Mit der nichtlinearen Kalibrierung kann die Genauigkeit noch einmal erhöht werden. Speziell die systematischen Abweichungen, wie sie z.B. in Abb. 1 noch zu erkennen waren, sind vollständig verschwunden. Dies äußert sich auch in den niedrigeren RMSPE-Werten (vgl. Tabelle 1).

Allerdings ist dieses Modell schon recht komplex aufgebaut, so daß viele Regressionsparameter zu schätzen sind (zweigeteiltes Kalibrationsmodell mit 2x7 Meßgrößen und Offset $\hat{=}$ 30 Regressionsparameter). Infolge dessen steigt auch die Gefahr des Overfittings.

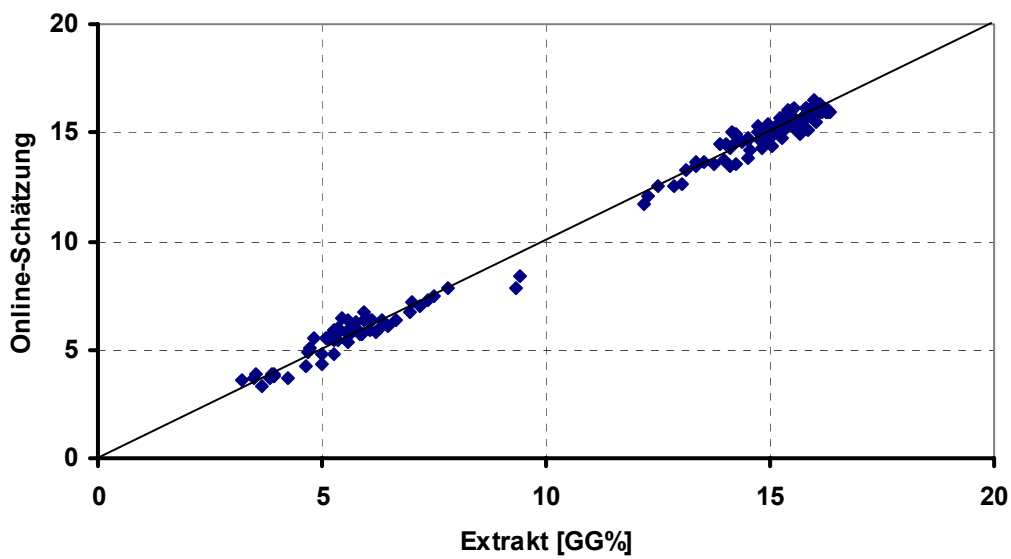


Abb. 7: Parity plot für den Extrakt geschätzt mit einer zweigeteilten PLS unter Berücksichtigung von quadrierten unabhängigen Variablen.

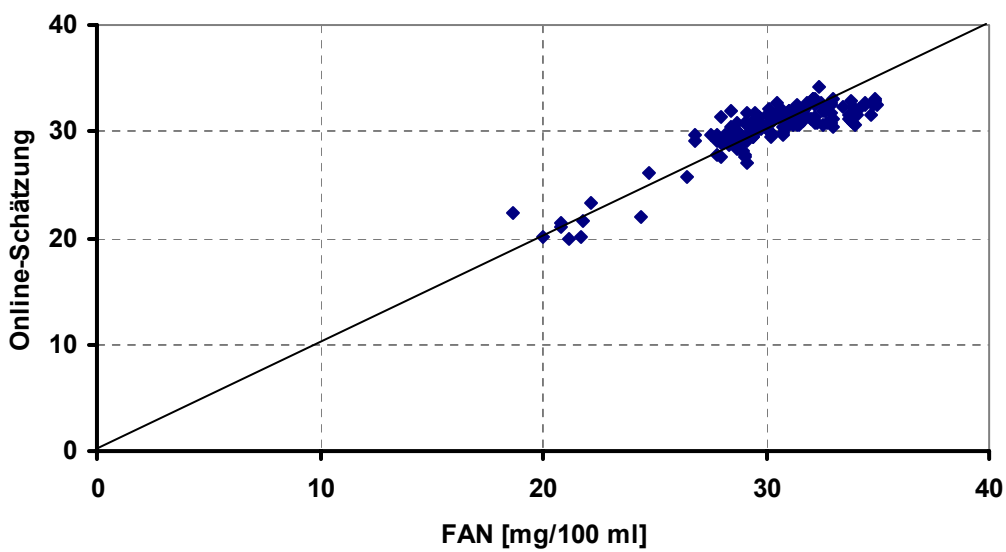


Abb. 8: Schätzung des FANs mit einer nicht-linearen PLS. Es ergibt sich eine deutliche Verbesserung für höhere Konzentrationen.

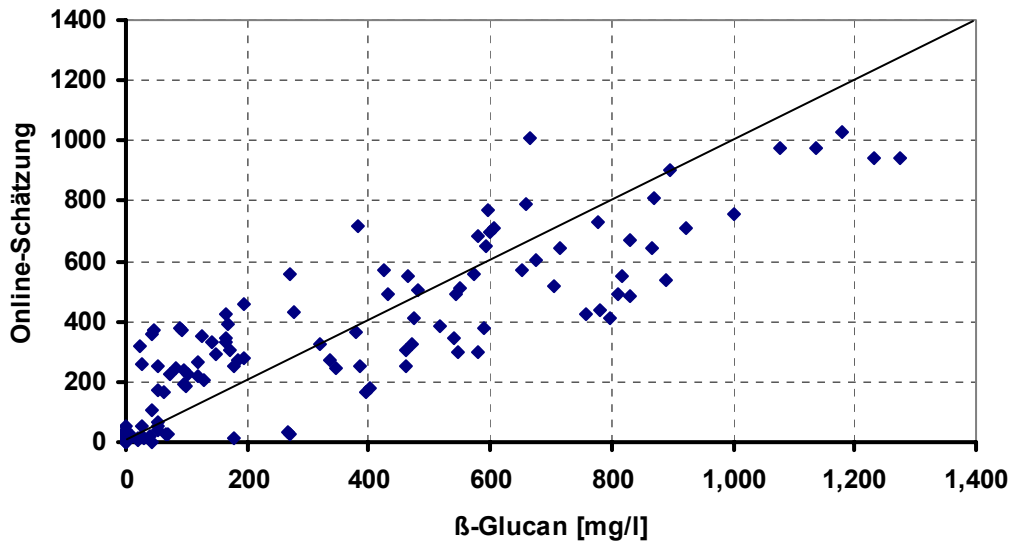


Abb. 9: Nichtlineare Vorhersage des β -Glucans. Die Streuung ist zwar noch groß, systematische Fehler sind jedoch nicht mehr zu erkennen.

Tabelle 1 stellt den RMSPE für die drei Kalibrierverfahren zusammenfassend gegenüber. Der Wert kann als Maß für den zu erwartenden mittleren Fehler bei zukünftigen Messungen mit dem Kalibriermodell verstanden werden.

Tabelle 1: RMSPE der drei Kalibrierverfahren für die drei Referenzgrößen

	PCR	PCR, zweigeteilt	PLS,quadratisch, zweigeteilt
Extrakt [GG%]	1.89	0.98	0.39
FAN [mg/100 ml]	2.58	1.74	1.45
β -Glucan [mg/l]	274	252	161

3.2.2 Ergebnis 2 Biereigenschaften

Alle Brauversuche wurden im Pilotsudwerk des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I durchgeführt. Im folgenden sind die standardisierten Bedingungen ohne Berücksichtigung der Variationen im einzelnen aufgeführt:

- Schrotung Walzenmühle mit Walzenabstand von 0,8 mm oder Hammermühle
- Schrotmenge 10 kg
- Gußvolumen 40 l
- Läutern Trübwürzepumpen, erster Nachguß: 17 l, zweiter Nachguß: 16 l
- Pfv-Volumen 53 l
- Kochung 65 min atmosphärisch, 3 Hopfengaben Bitterhopfen (1. bei Kochbeginn, 2. 10 min nach Kochbeginn), Aromahopfen (50 min nach Kochbeginn), Ausschlagvolumen: 47 l
- Whirlpoolrast 20 min
- Würzekühlung in 10 min auf 10 °C
- Belüftung Sterilluft über Venturidüse (100 l/h)
- Anstellen 10 g/l dickbreiige untergärrige Hefe
- Gärung Hauptgärung 6 d (10 °C)
Reifung 3 d (22 °C)
- Lagerung 2 d (6 °C), 2 d (4 °C), 10 d (0 °C)
- Filtration Schichtenfilter (SEITZ KS-80)
- Abfüllung dreimalige Vorevakuierung/Vorspannung mit CO₂, 0,5 l-Euro-Flaschen
- forcierte Alterung 1 d Schütteln, 4 d bei 40 °C

Im Pilotsudwerk des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I wurden ca. 28 Maischversuche durchgeführt und eine Auswahl der Maischen nach einem standardisierten Verfahren zu Bier weiterverarbeitet. Der überwiegenden Anzahl von Versuchen lag das Eybenmaischverfahren mit den Rasttemperaturen 45/62/70 °C (je 30 min) und einer Abmaischttemperatur von 78 °C zu Grunde. Als Malze kamen ein gut gelöstes Pilsener Malz und ein knapp gelöstes Spitzmalz zum Einsatz, wobei letzteres eine gute amylytische, aber vergleichsweise niedrige cytolytische und proteolytische Lösung aufwies (siehe Tabelle 2). Während des Maischens wurden in festgelegten Zeitabständen Maischproben entnommen und auf β -Glucan, FAN und Extrakt untersucht.

Tabelle 2: Analysendaten der verwendeten Malze

	Pilsener Malz	Spitzmalz
Wassergehalt	4,0 %	7,0 %
Extrakt lufttrocken	79,2 %	76,1 %
Extrakt wasserfrei	82,6 %	81,9 %
MS-Differenz	1,4 %	5,6 %
Friabilität	84,3 %	73,9 %
Ganzglasige	1,9 %	5,0 %
pH	5,89	6,12
VZ 45°C	38,2 %	28,2 %
Verzuckerungszeit	10-15 min	10-15 min
Eiweiß wasserfrei	10,6 %	11,6 %
löslicher N	698 mg/l	579 mg/l
ELG	41,0 %	31,2 %
Viskosität (12 %GG)	1,77 mPa*s	2,72 mPa*s
Viskosität (8,6 %GG)	1,49 mPa*s	2,00 mPa*s

Versuche unter gleichbleibenden Maischbedingungen (keine Parametervariation)

Vor der Variation der Maischparameter wurden mindestens sechs Maischversuche durchgeführt, bei denen die Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden.

Wie aus Abb. 10 ersichtlich, läßt sich der Verlauf der β -Glucan-Konzentration in zwei Bereiche aufteilen. Erstens kann ein Bereich konstanter niedriger Konzentration bis zu einer Temperatur von ca. 57 °C beobachtet werden. In diesem sind sowohl die endo- β -Glucanasen (endo- β -1,3-Glucanase und insbesondere endo- β -1,4-Glucanase) als auch die β -Glucan-Solubilase aktiv. Die β -Glucan-Solubilase setzt β -Glucan aus hochmolekularen unlöslichen Verbindungen frei, während die endo- β -Glucanasen einen Abbau des freigesetzten β -Glucans zu niedermolekularen Dextrinen bewirkt. Offensichtlich ist im vorliegenden Maischversuch der β -Glucan-Abbau wenigstens genauso effektiv wie dessen Freisetzung, so daß es in der Summe zu keiner meßbaren β -Glucan-Konzentration in der Maische kommt. Wird die Inaktivierungstemperatur der endo- β -1,4-Glucanase (55 °C) beim Aufheizen der Maische zwischen der 45 und der 62 °C-Rast überschritten, ist ein weiterer wirksamer Abbau des β -Glucans nicht mehr möglich. Gleichzeitig wird aber weiterhin β -Glucan von der Solubilase bis zu einer Temperatur von ca. 73 °C freigesetzt, d.h. während der gesamten 62- und 70 °C-Rast, was sich in steigenden β -Glucan-

Konzentrationen äußert. Gegen Ende der Maischzeit gehen die Konzentrationen in eine Sättigung bei 400-520 mg/l über.

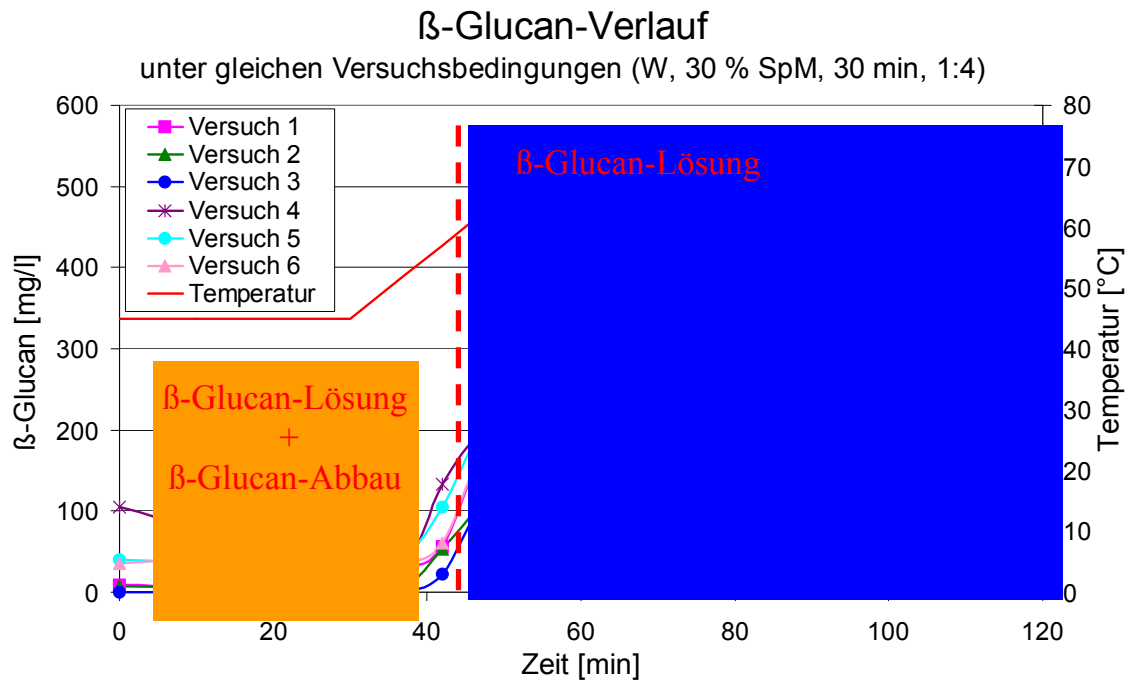


Abb. 10: β-Glucan-Verlauf während des Maischens unter gleichen Versuchsbedingungen (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

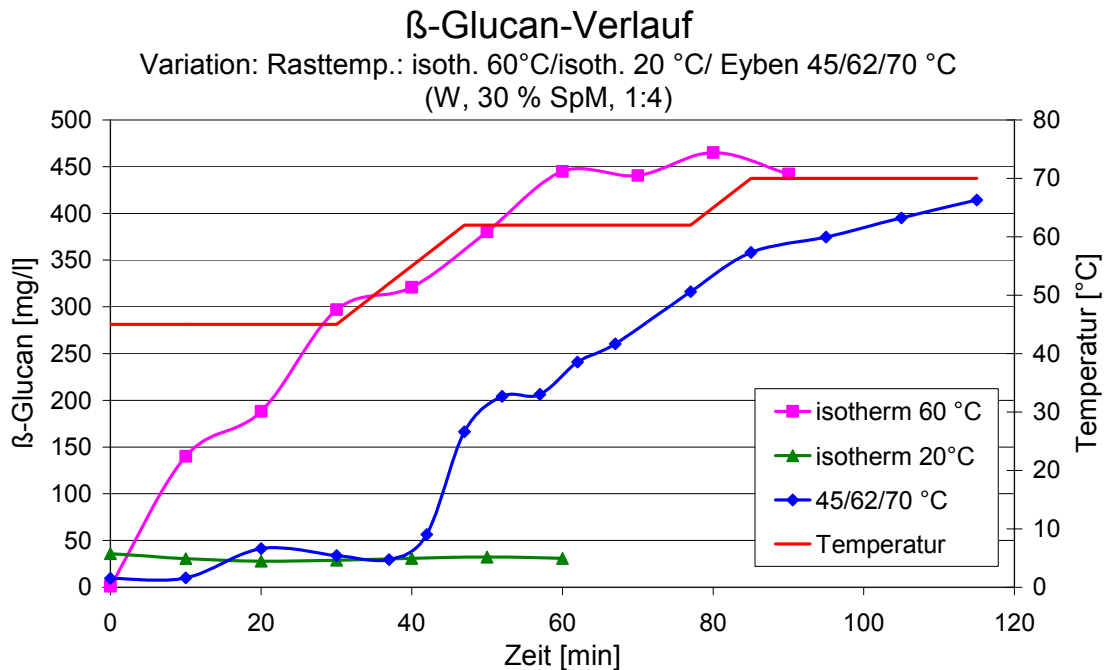


Abb. 11: β-Glucan-Verlauf während des Maischens: Vergleich des Eybenmaischens (45/62/70 °C) mit isothermen Maischverfahren (20 und 60 °C) (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer (Eybenverfahren), 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Die gemachten Beobachtungen lassen sich durch einen Vergleich des Eybenmaischverfahrens mit zwei isothermen Maischverfahren bei 20 und 60 °C bestätigen (Abb. 11). Bei der isothermen 20 °C-Maische wird die Inaktivierungstemperatur der endo-β-Glucanasen über den gesamten Maischverlauf nicht erreicht, so daß gelöstes und freigesetztes β-Glucan permanent abgebaut wird und die Konzentration in der Maische auf niedrigem Niveau (40 mg/l) bleibt. Beträgt die Maischtemperatur dagegen konstant 60 °C, läßt sich bereits ab dem Einmaischen ein Anstieg der β-Glucan-Konzentration bis zu einer Sättigungskonzentration von ca. 450 mg/l beobachten. Da die Inaktivierungstemperatur der endo-β-1,4-Glucanase bei 60 °C bereits überschritten ist, kann vermutlich kein vollständiger Abbau des β-Glucans stattfinden, so daß mit zunehmender Lösung der Gehalt in der Maische ansteigt.

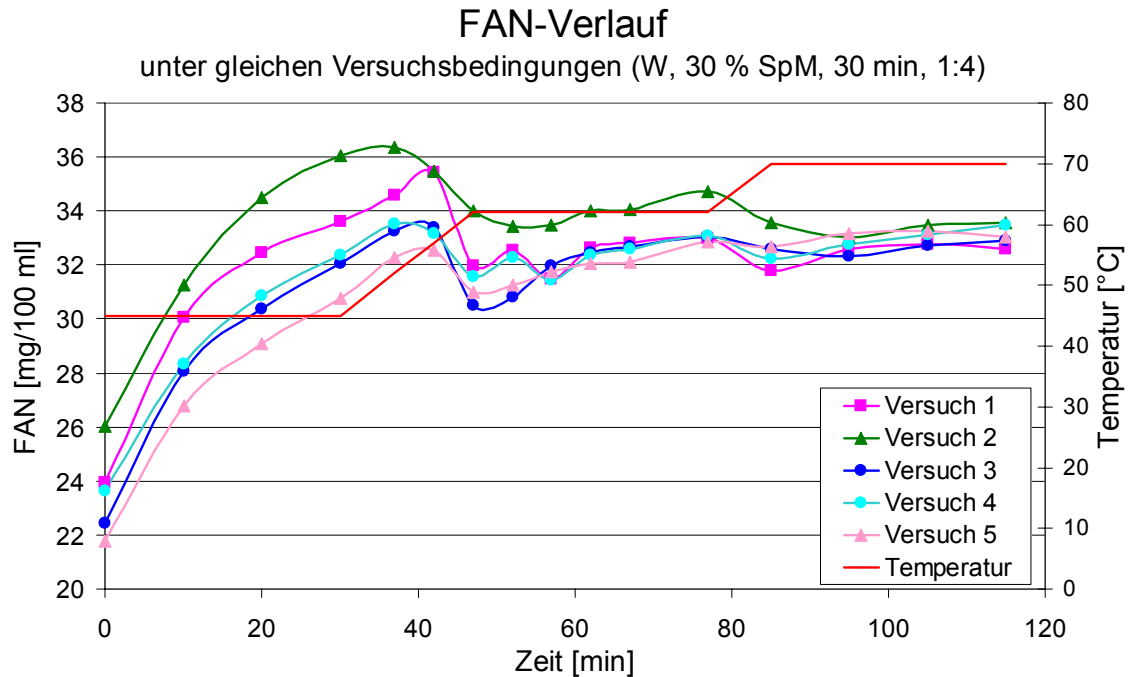


Abb. 12: FAN-Verlauf während des Maischens unter gleichen Versuchsbedingungen (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Der FAN-Verlauf während des Maischens unter gleichen Versuchsbedingungen zeigt einen Anstieg bis zu einer Temperatur von ca. 57 °C (Abb. 12). Zwischen 57 °C und Erreichen der 62 °C-Rast fällt der Fan auf ein niedrigeres Niveau ab, um während der 62 °C-Rast wieder leicht anzusteigen. Beim Aufheizen von der 62- auf die 70 °C-Rast deutet sich erneut eine geringe Konzentrationsabnahme bei allen Maischen an, während in der 70 °C-Rast tendenziell eine leichte Zunahme zu beobachten ist. Ein Grund für die beobachteten FAN-Konzentrationsabnahmen während der Aufheizschritte konnte nicht gefunden werden.

Aus dem Vergleich des Eybenverfahrens mit den isothermen Maischverfahren bei 20 und 60 °C (Abb. 13) geht hervor, daß die diskutierten FAN-Abnahmen scheinbar auf die Aufheiz-Schritte zurückzuführen sind. Bei den beiden isothermen Maischen kann nämlich über den gesamten Verlauf keine Abnahme des FAN festgestellt werden.

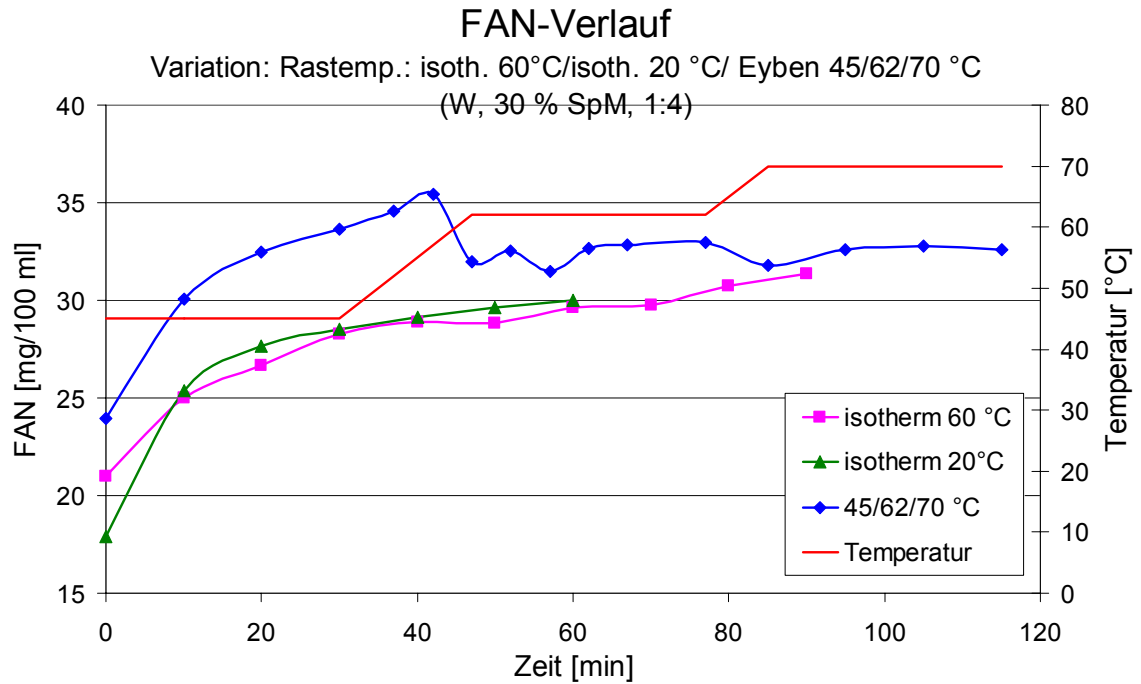


Abb. 13: FAN-Verlauf während des Maischens: Vergleich des Eybenmaischens (45/62/70 °C) mit isothermen Maischverfahren (20 und 60 °C) (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer (Eybenverfahren), 1:4 Gußführung) , SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

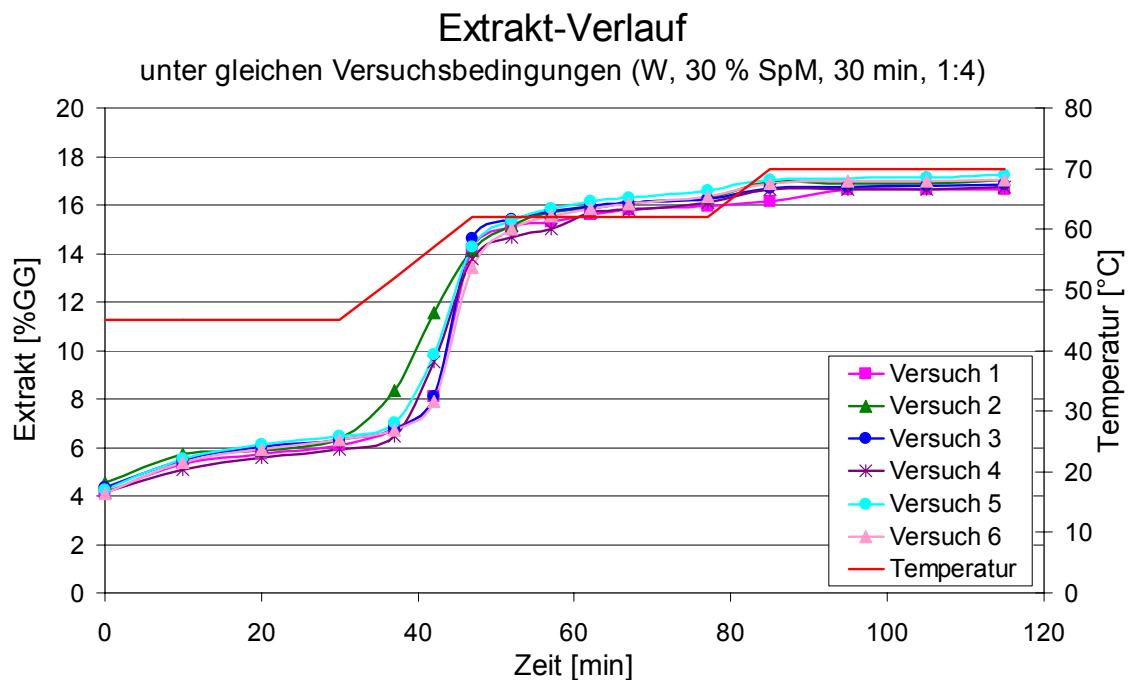


Abb. 14: Extrakt-Verlauf während des Maischens unter gleichen Versuchsbedingungen (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Der **Extrakt**-Verlauf der sechs Maischversuche in Abb. 14 ist sehr einheitlich und zeigt ab ca. 57 °C einen starken Anstieg. Der Anstieg markiert die Verkleisterung/Verzuckerung und ist bis zum Erreichen der 70 °C-Rast im wesentlichen abgeschlossen. Wiederum zeigt der Vergleich mit den isothermen Maischen (Abb. 15), daß die Amylyolyse ein Überschreiten der 57 °C-Grenze erfordert, um den Hauptteil des Extrakts zugänglich zu machen. Während bei einer konstanten Maischtemperatur von 60 °C der größte Teil des Extrakts bereits während des ersten Drittels der Maischzeit erreicht wird, findet bei der 20 °C-Maische praktisch keine Verkleisterung/Verzuckerung statt.

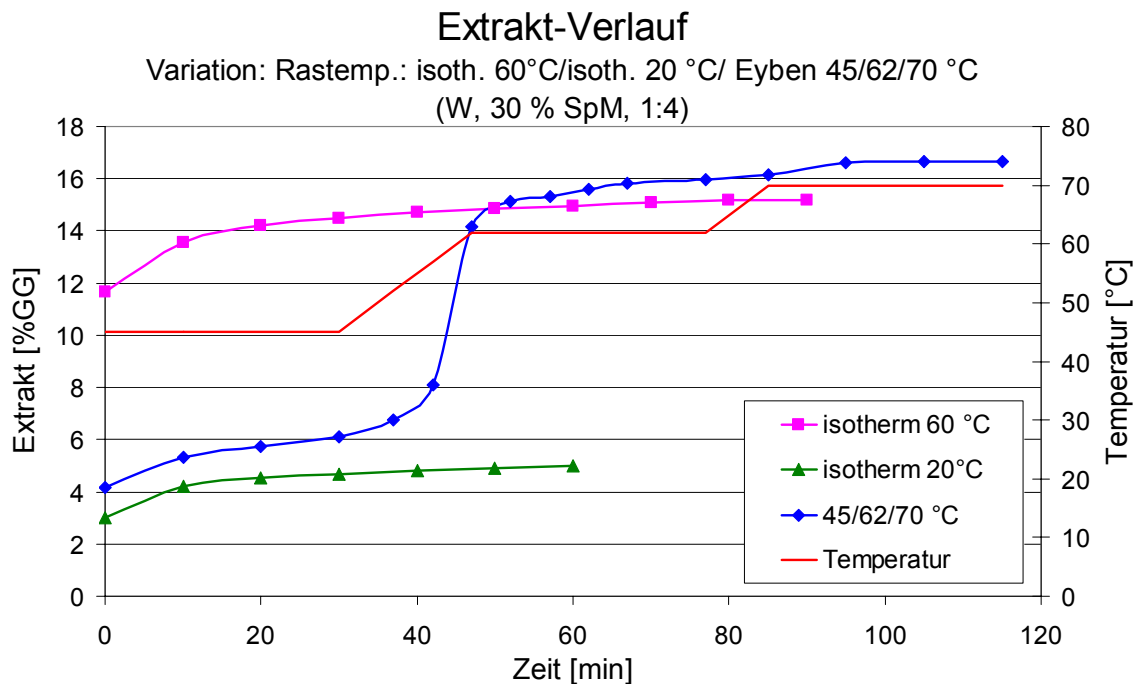


Abb. 15: Extrakt-Verlauf während des Maischens: Vergleich des Eybenmaischens (45/62/70 °C) mit isothermen Maischverfahren (20 und 60 °C) (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer (Eybenverfahren), 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Maischen mit Variation der Rastdauer (20/30/40 min)

Bei den folgenden Maischversuchen wurden die Rastdauern zwischen den Ansätzen im Bereich von 20, 30 und 40 min variiert. Innerhalb eines Maischansatzes waren die Rastdauern für jede Temperaturrast (z.B. je 20 min bei 45, 62 und 70 °C) gleich.

Abb. 16 zeigt den **β-Glucan**-Verlauf über die Maischzeit bei unterschiedlichen Rastdauern. Wie bereits bei den Maischen unter gleichen Versuchsbedingungen diskutiert worden ist, zeigt sich auch hier eine konstant niedrige Konzentration bis zu einer Temperatur von ca. 57 °C. Wird diese überschritten, steigt die β-Glucan-Konzentration in der Maische sprunghaft an. Hierbei ist die Abhängigkeit des Zeitpunktes des Anstiegs von der Rastdauer deutlich zu erkennen. So steigt die Konzentration um jeweils 10 min

verschoben an. Bei der Betrachtung der β -Glucan-Konzentrationen beim Abmaischen fällt auf, daß je länger die Rastdauer, desto höher sind die Konzentrationen. Insbesondere ist eine starke Nachlösung bei der 40 min-Rast zu beobachten. Dies läßt sich evtl. mit der 100 %-Spitzmalz-Schüttung erklären, welches eine schlechte Lösung aufweist. Bei anderen Spitzmalzanteilen (50/0 %) konnte die starke Nachlösung bei 40 min-Rast nicht beobachtet werden (nicht gezeigt).

Der FAN-Verlauf (Abb. 17) zeigt für 100 % Pilsener Malz bereits bei einer Rastdauer von 30 min eine ausreichende Lösung von FAN mit Endwerten von ca. 33 mg/100 ml. Dagegen scheinen bei einer reinen Spitzmalzschüttung (nicht gezeigt) Rasten von 30 min Dauer nicht ausreichend zu sein, um hohe FAN-Endwerte zu erreichen. Hier zeigt sich, daß bei guter Malz-Vorlösung kürzere Rastdauern zum Erreichen des erforderlichen FAN-Niveaus genügen, während eine schlechte Vorlösung durch längeres Maischen teilweise ausgeglichen werden muß, soweit möglich. Allerdings kann eine vollständige Kompensation einer ungenügenden Lösung in der Mälzerei durch verlängerte Rastzeiten beim Maischen nicht erreicht werden.

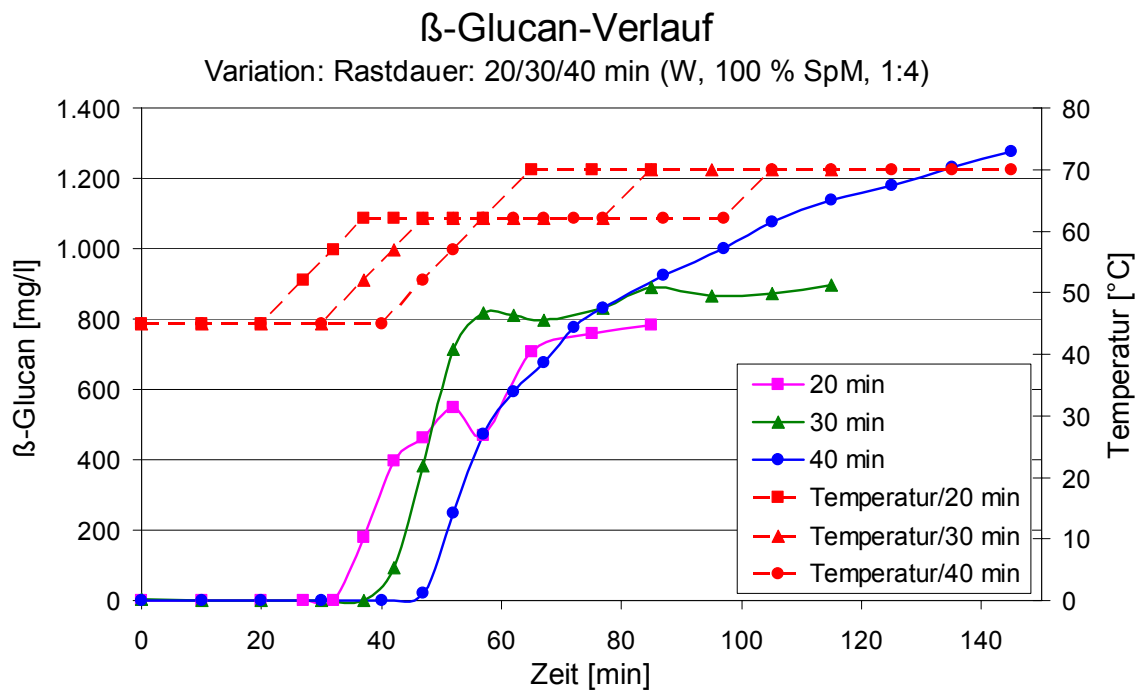


Abb. 16: β -Glucan-Verlauf während des Maischens bei Variation der Rastdauer (20/30/40 min) (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 100 % Spitzmalzanteil, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

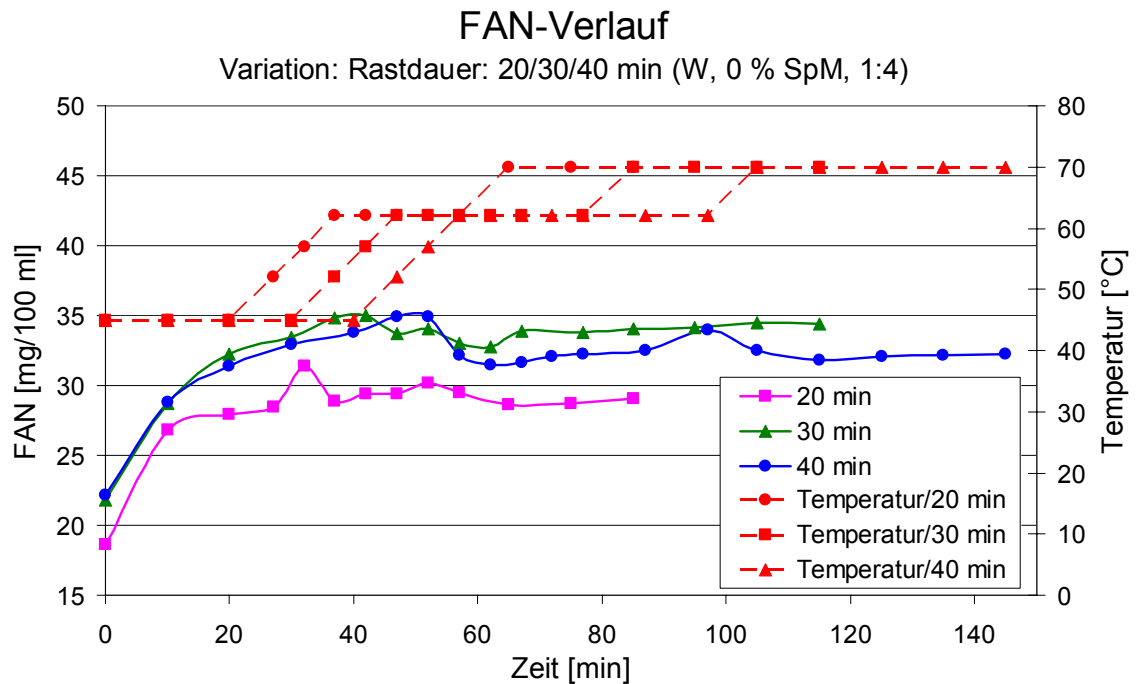


Abb. 17: FAN-Verlauf während des Maischens bei Variation der Rastdauer (20/30/40 min) (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 0 % Spitzmalzanteil, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

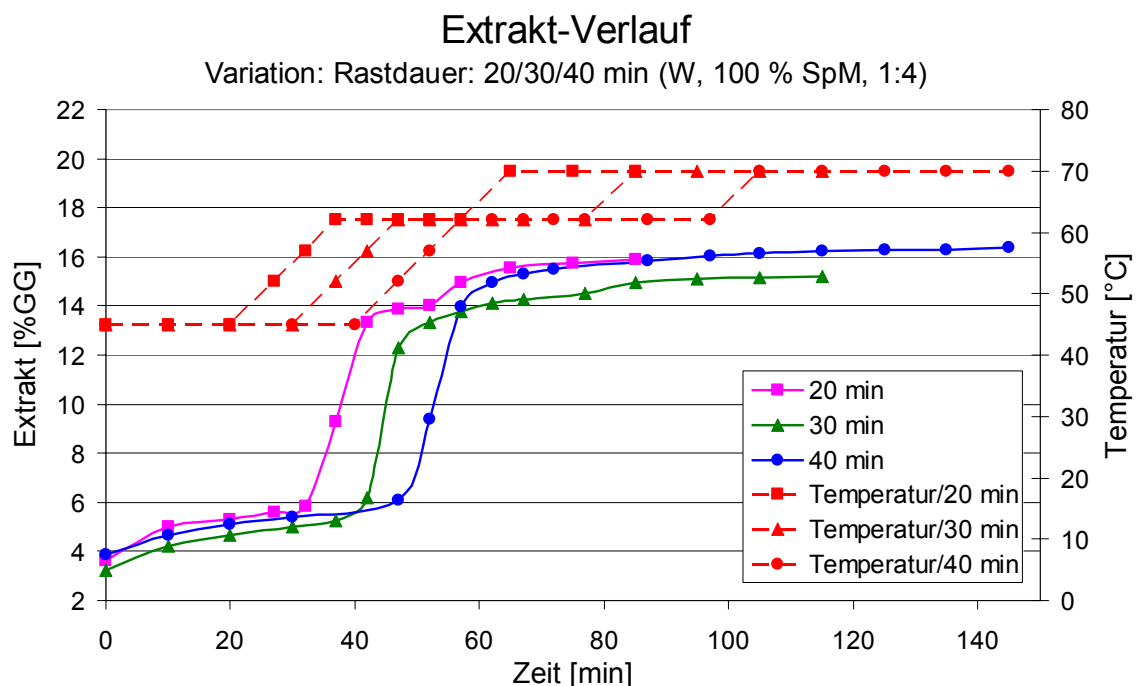


Abb. 18: Extrakt-Verlauf während des Maischens bei Variation der Rastdauer (20/30/40 min) (Bedingungen: Walzenmühlenschrotung, 100 % Spitzmalzanteil, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Bei Variation der Rastdauer zeigt der **Extrakt**-Verlauf bei allen Ansätzen den bereits diskutierten Anstieg des Extrakts ab Erreichen der Verkleisterungs-/Verzuckerungstemperatur (Abb. 18). Aufgrund der unterschiedlich langen Rastdauern tritt der Anstieg um jeweils 10 min verschoben auf. Aufgrund der hohen amylolytischen Lösung des Spitzmalzes, die fast so hoch wie die des Pilsener Malzes ist, werden bereits bei einer kurzen Rastdauer von 20 min nahezu 16 %GG erreicht. Eine Verlängerung der Rastdauer bringt daher in bezug auf die Amylyolyse keine Vorteile.

Maischen mit Variation der Schrotung (Walzenmühle/Hammermühle)

Die Verwendung einer Hammermühle zur Schrotung bewirkt eine bessere mechanische Vorlösung des Malzes. Dies äußert sich beim **β -Glucan**-Verlauf in höheren Konzentrationen vor Erreichen der 57 °C-Grenze (Abb. 19). Hier scheint die Vorlösung so groß zu sein, daß die endo- β -Glucanasen die freigesetzten β -Glucane nicht vollständig abbauen können, was in einem meßbaren Konzentrationsanstieg bereits vor Erreichen der Glucanasen-Inaktivierungstemperatur resultiert. Insgesamt scheint aber während der Abbauphase ($T < 57$ °C) bei Hammermühlenschrotung mehr β -Glucan abgebaut zu werden, da die β -Glucan-Konzentrationen beim Abmaischen hier deutlich niedriger sind als beim Walzenmühlenschrot. Die Unterschiede treten hier vermutlich wegen der Verwendung von 100 % Spitzmalz so deutlich zu Tage.

Der Vergleich der **FAN**-Verläufe in Abb. 20 zeigt beim Hammermühlen-Schrot höhere Werte ab dem Einmaischen, was vermutlich auch auf die bessere mechanische Vorlösung zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf gleichen sich jedoch die Konzentrationen an und unterscheiden sich beim Abmaischen kaum noch. In beiden Fällen kann beim Temperaturanstieg kurz vor Erreichen der 62 °C-Rast eine wenn auch geringe FAN-Abnahme beobachtet werden, was die obige Feststellung bestätigt.

Beim **Extrakt**-Verlauf (Abb. 21) zeigen sich praktisch dieselben Verläufe, d.h. eine feinere Schrotung führt nicht zu einer besseren Extraktgewinnung.

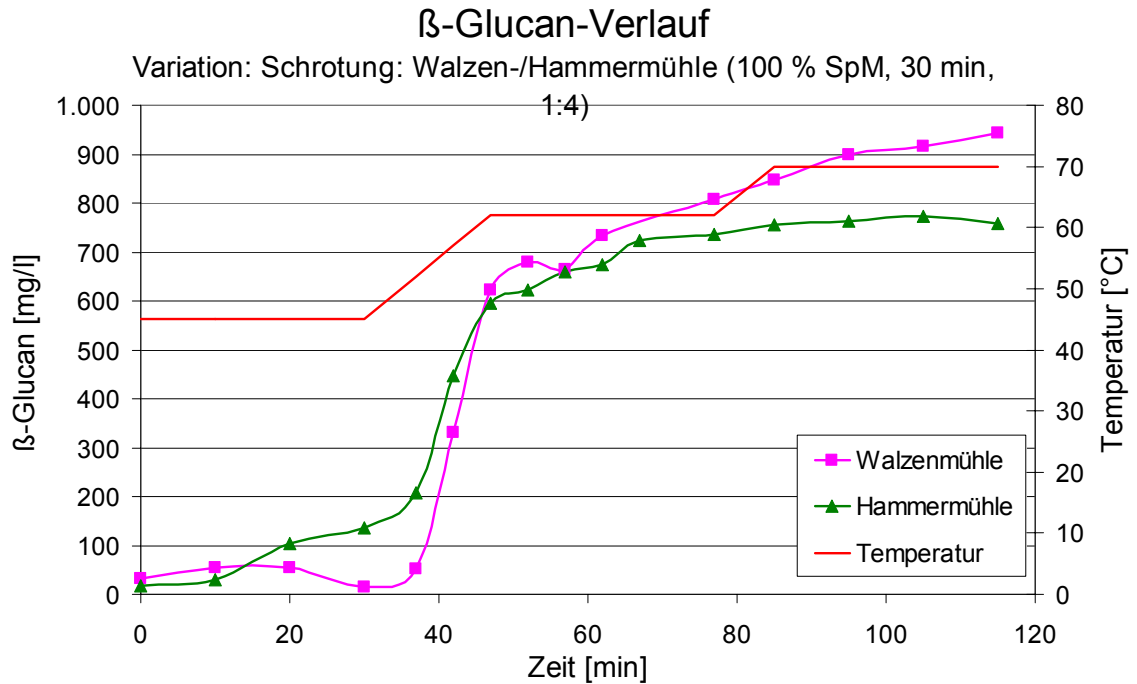


Abb. 19: β-Glucan-Verlauf während des Maischens bei Variation der Schrotung (Walzenmühle/Hammermühle) (Bedingungen: 100 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

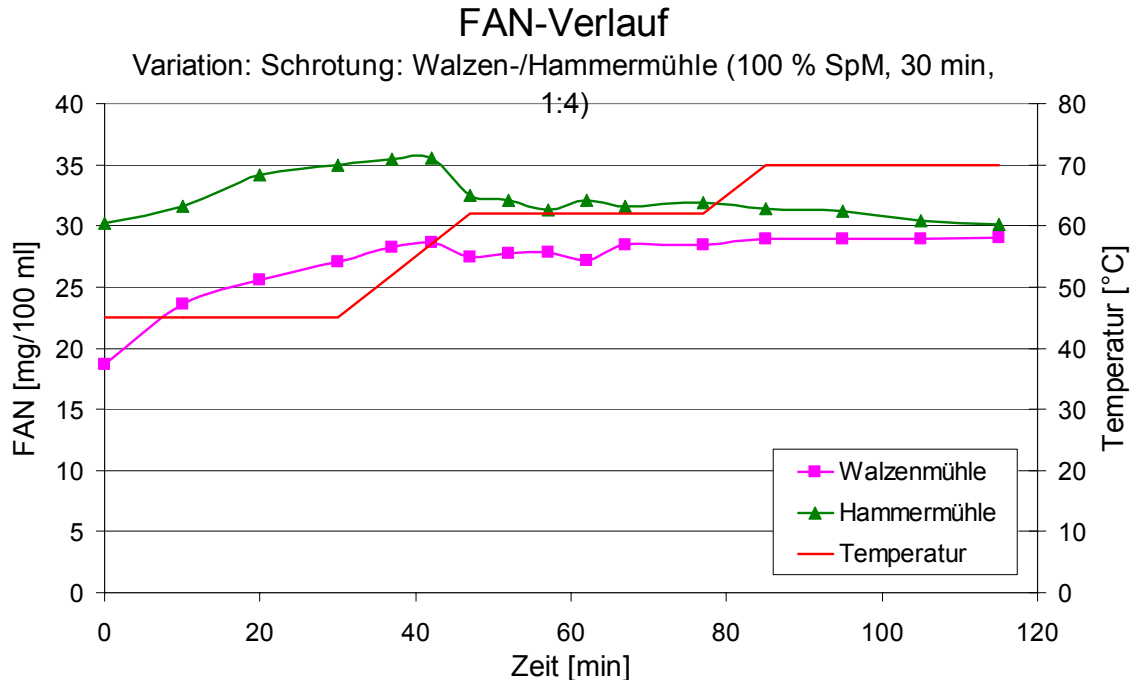


Abb. 20: FAN-Verlauf während des Maischens bei Variation der Schrotung (Walzenmühle/Hammermühle) (Bedingungen: 100 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

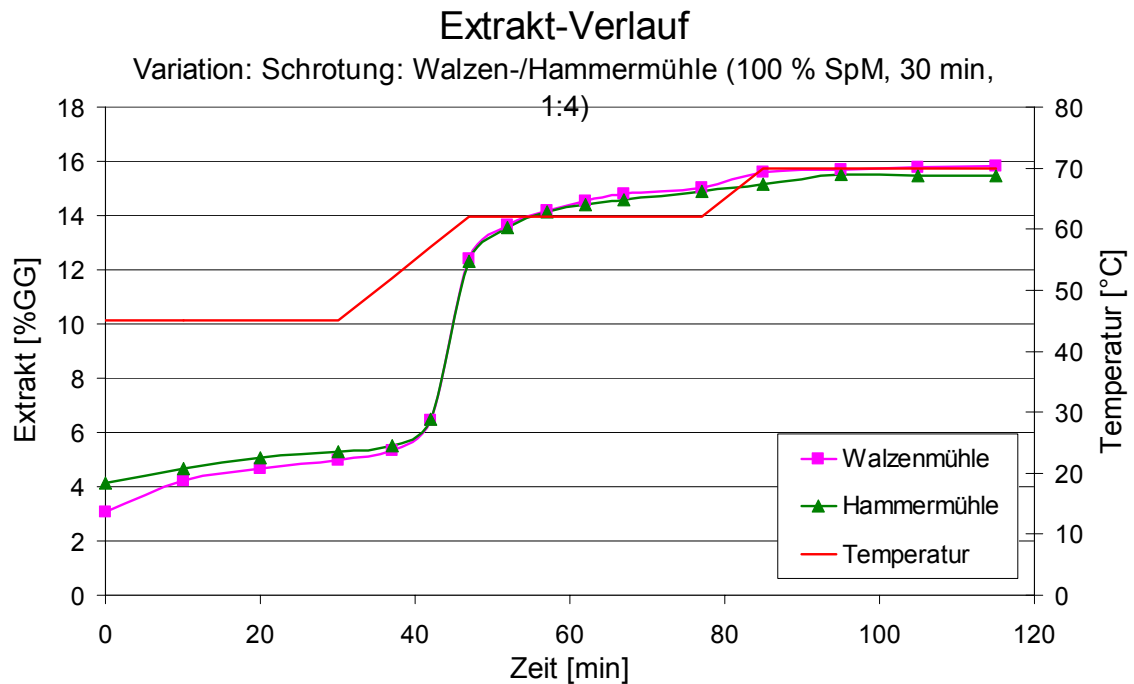


Abb. 21: Extrakt-Verlauf während des Maischens bei Variation der Schrotung (Walzenmühle/Hammermühle) (Bedingungen: 100 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Maischen mit Variation der Gußführung (1:3/1:4/1:5)

Bei den Maischversuchen mit dicker Maische (Gußführung 1:3) traten meßtechnische Probleme innerhalb der Meßstrecke auf, so daß diese Versuche nicht zu Ende geführt werden konnten. Daher sind im folgenden nur die Ergebnisse für die Gußführungen 1:4 und 1:5 dargestellt und diskutiert.

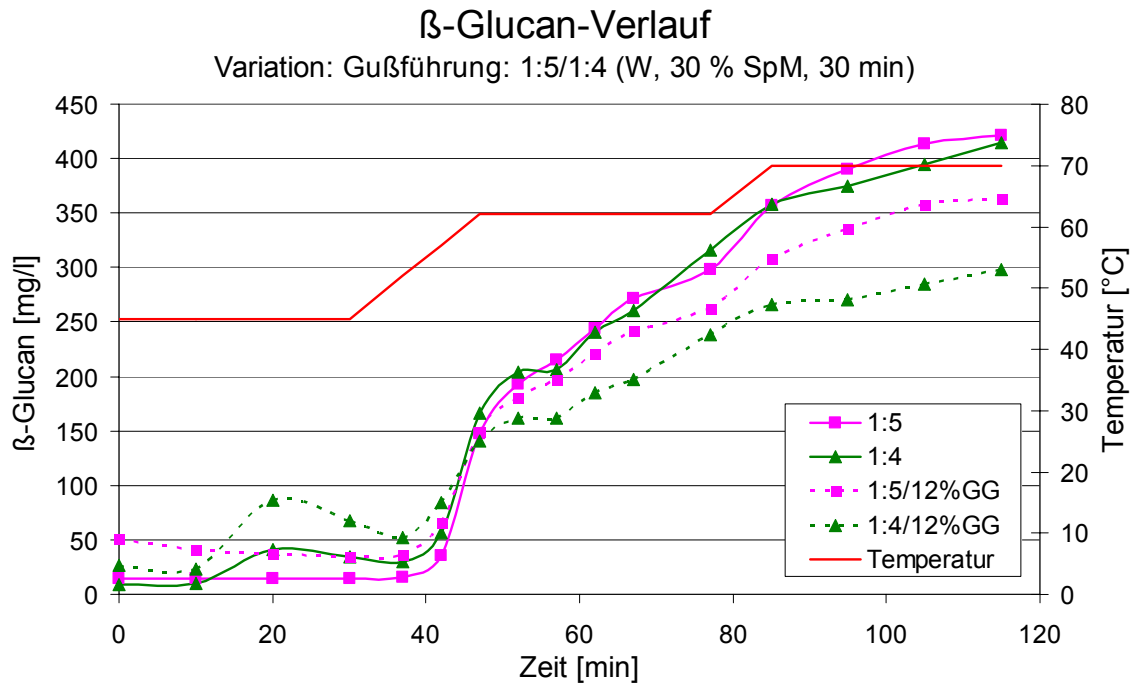


Abb. 22: β-Glucan-Verlauf während des Maischens bei Variation der Gußführung (1:4/1:5) und jeweils auf 12 %GG berechnet (gestrichelte Linien) (Bedingungen: Walzenmühle, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

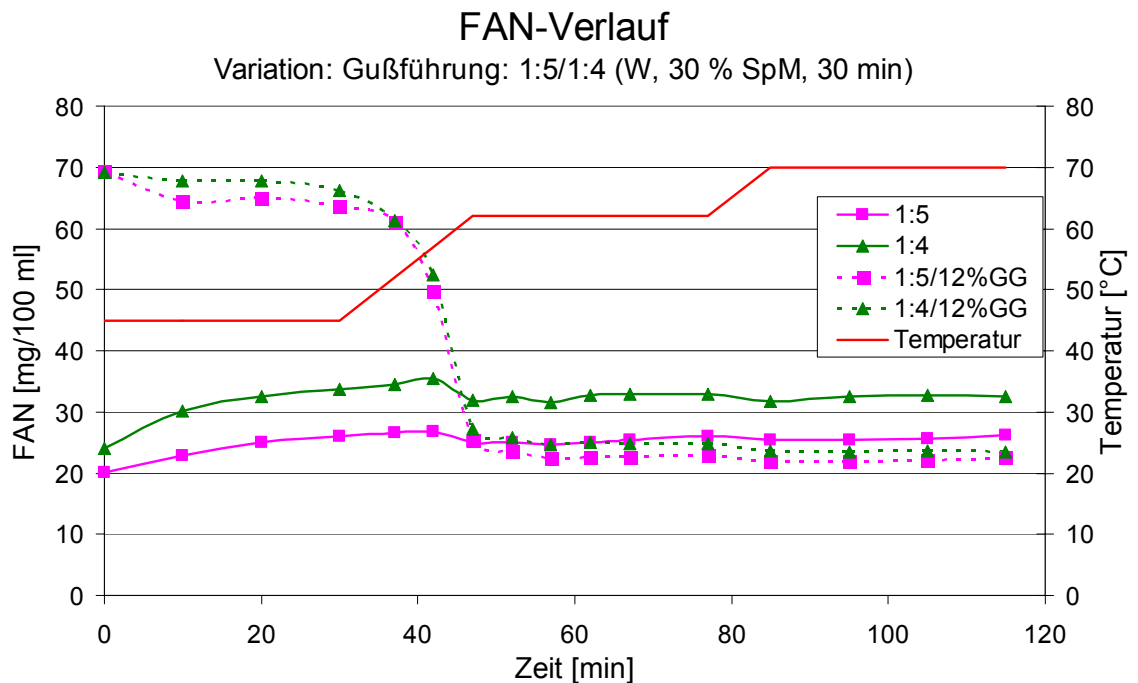


Abb. 23: FAN-Verlauf während des Maischens bei Variation der Gußführung (1:4/1:5) und jeweils auf 12 %GG berechnet (gestrichelte Linien) (Bedingungen: Walzenmühle, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

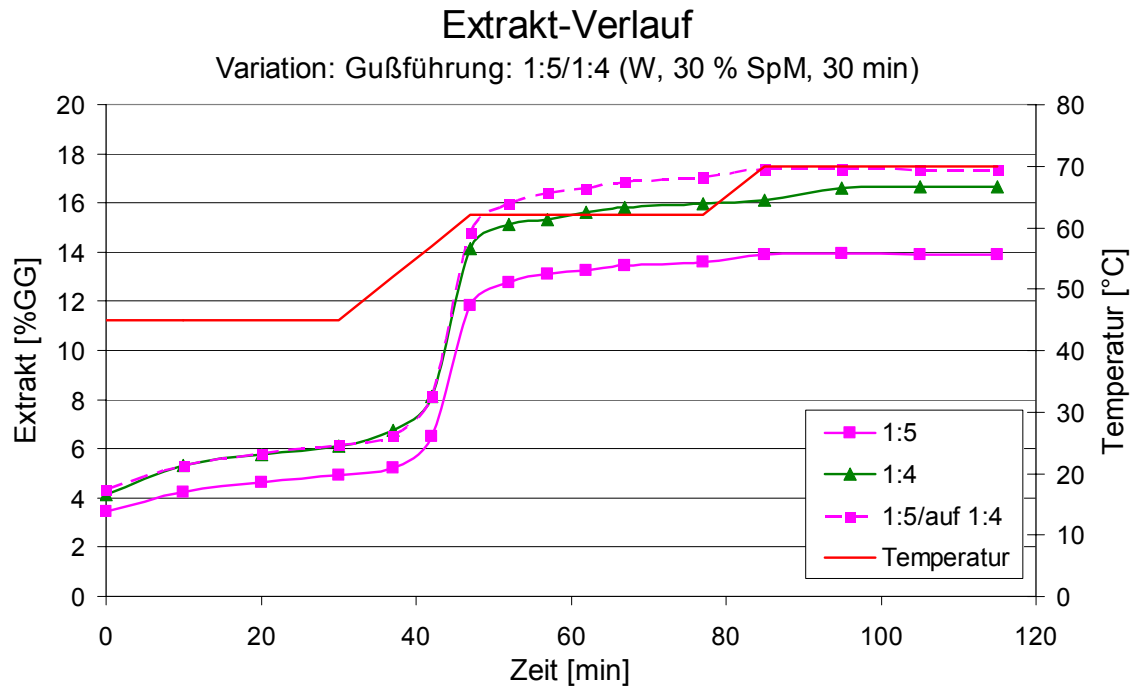


Abb. 24: Extrakt-Verlauf während des Maischens bei Variation der Gußführung (1:4/1:5) und Gußführung 1:5 auf 1:4 umgerechnet (gestrichelte Linie) (Bedingungen: Walzenmühle, 30 % Spitzmalzanteil, 30 min Rastdauer), SpM = Spitzmalz, W = Walzenmühlenschrotung

Beim **β -Glucan**-Verlauf (Abb. 22) zeigen sich bei der Betrachtung der absoluten Werte keine Unterschiede zwischen den Maischen mit der Gußführung 1:4 und 1:5. Wenn allerdings beide Konzentrations-Verläufe auf 12 %GG umgerechnet werden, werden bei der 1:4-Maische bis zu einer Temperatur von 57 °C höhere β -Glucan-Konzentrationen gemessen, im weiteren Verlauf bis zum Abmaischen jedoch niedrigere. Dies ist vermutlich auf einen verstärkten β -Glucan-Abbau durch die endo- β -Glucanasen bei höherer Maischekonzentration bis zu deren Inaktivierung und deshalb geringerer Freisetzung im weiteren Maischverlauf zurückzuführen.

In bezug auf den **FAN**-Verlauf (Abb. 23) zeigt die „dickere“ Maische höhere Konzentrationen als die „dünnere“, was auf einen einfachen Verdünnungseffekt hindeutet. Nach Normierung auf 12 %GG (gestrichelte Linien in Abb. 23) ergeben sich über den gesamten Verlauf praktisch keine Unterschiede. Der Verlauf zeigt jedoch, daß die relative FAN-Konzentration im Verhältnis zur Zunahme des Extrakts ab einer Temperatur von ca. 57 °C abnimmt und mit Erreichen eines konstanten Extrakt-Wertes in etwa gleichbleibt.

In ähnlicher Weise wie der FAN zeigt der **Extrakt** (Abb. 24) durchgehend höhere Werte bei der 1:4-Maische im Vergleich zur 1:5-Maische, was wiederum auf die unterschiedliche Verdünnung zurückzuführen ist. Wird der 1:5-Extrakt-Verlauf auf die 1:4-Konzentration umgerechnet (gestrichelte Linie in Abb. 24), ergibt sich für den 1:5-Verlauf tendenziell leicht erhöhte Werte. Dies deutet auf die höhere Aktivität der amylolytischen Enzyme bei geringerer Maischkonzentration hin.

Maischen mit Variation des Spitzmalzanteils (0/30/50/70/100 %)

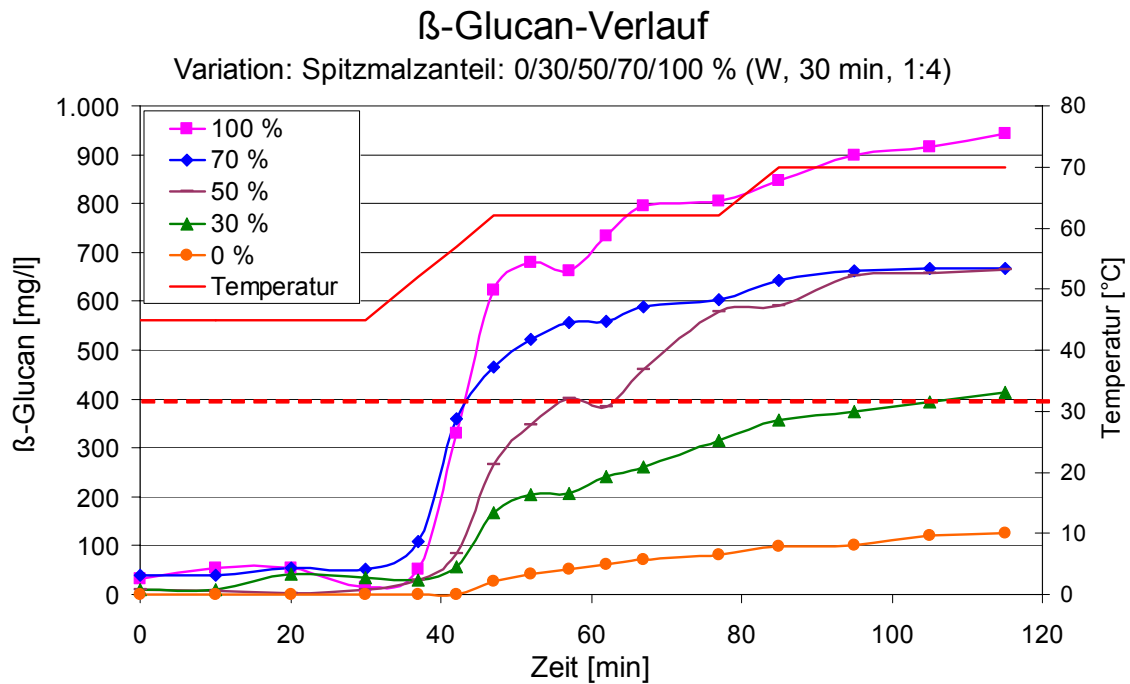


Abb. 25: β-Glucan-Verlauf während des Maischens bei Variation der Spitzmalzanteils (0/30/50/70/100 %), gestrichelte Linie: maximale β-Glucan-Konzentration bei Praxismalzen: 400 mg/l (bez. auf 16 %GG)[6] (Bedingungen: Walzenmühle, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), W = Walzenmühlenschrotung

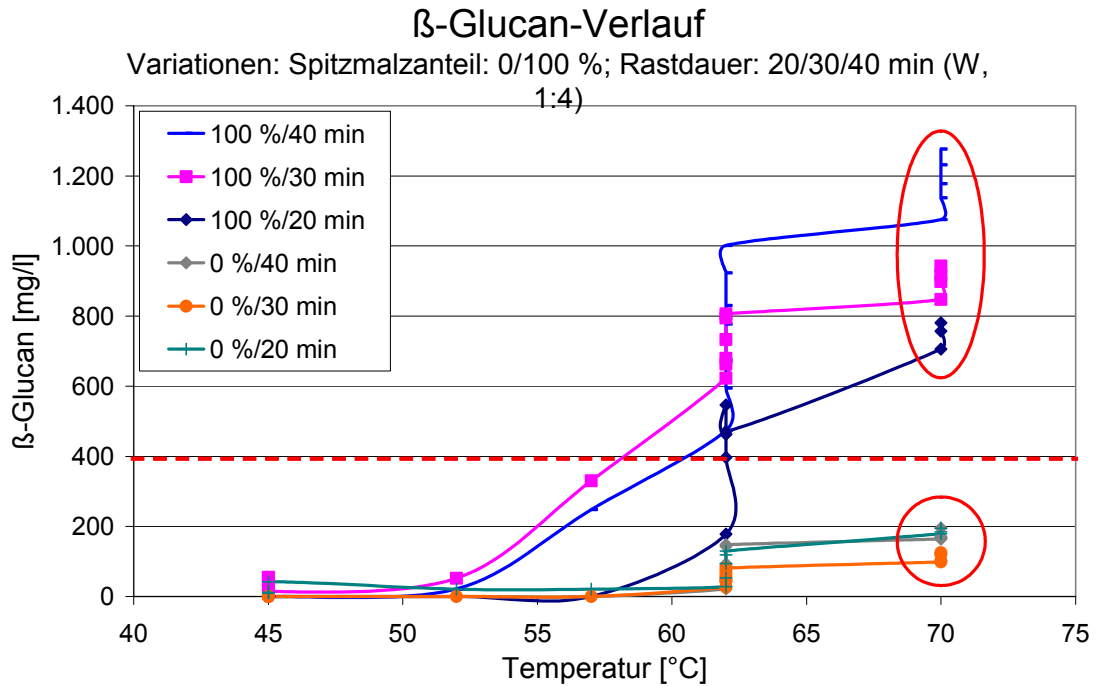


Abb. 26: Temperatur-bezogener β-Glucan-Verlauf während des Maischens bei Variation der Spitzmalzanteils (0/100 %) und der Rastdauer (20/30/40 min), gestrichelte Linie: maximale β-Glucan-Konzentrationen bei Praximalzen: 400 mg/l (bez. auf 16 %GG), markierte Bereiche: siehe Text (Bedingungen: Walzenmühle, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), W = Walzenmühlenschrotung

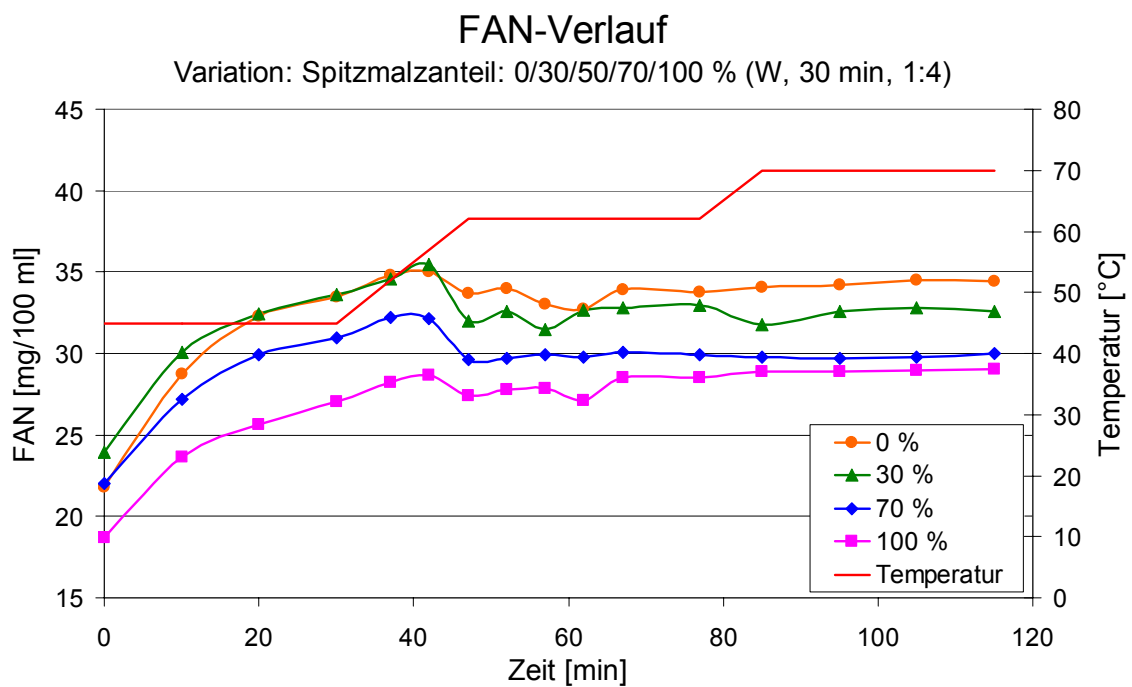


Abb. 27: FAN-Verlauf während des Maischens bei Variation der Spitzmalzanteils (0/30/50/70/100 %) (Bedingungen: Walzenmühle, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), W = Walzenmühlenschrotung

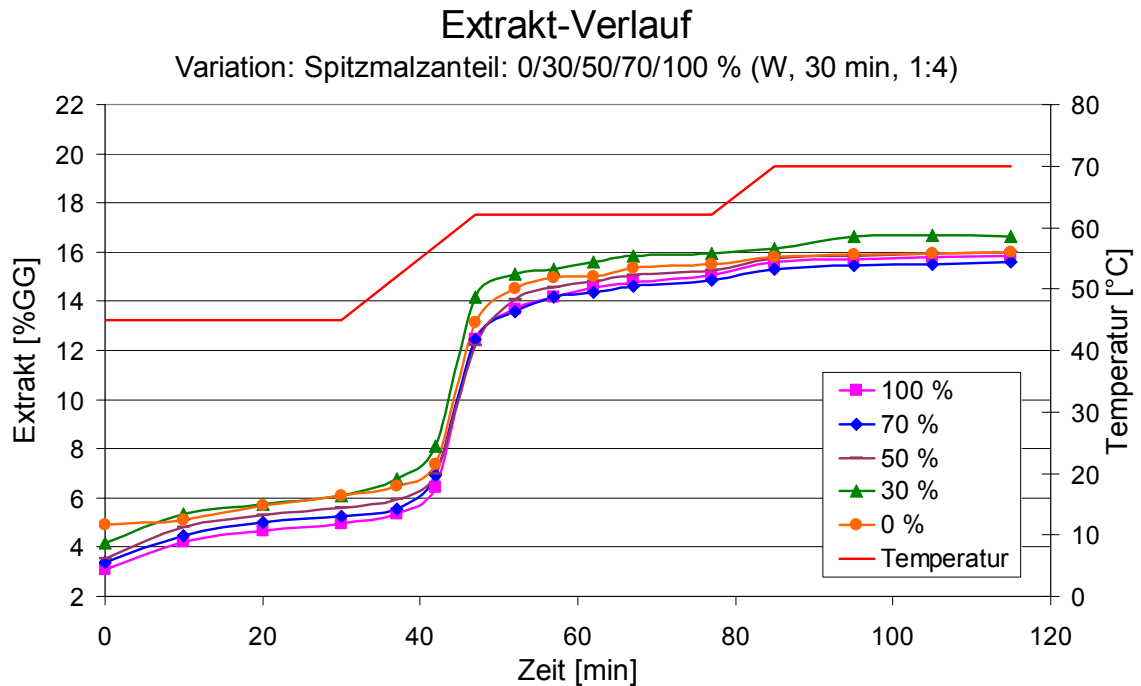


Abb. 28: Extrakt-Verlauf während des Maischens bei Variation der Spitzmalzanteils (0/30/50/70/100 %) (Bedingungen: Walzenmühle, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), W = Walzenmühlenschrotung

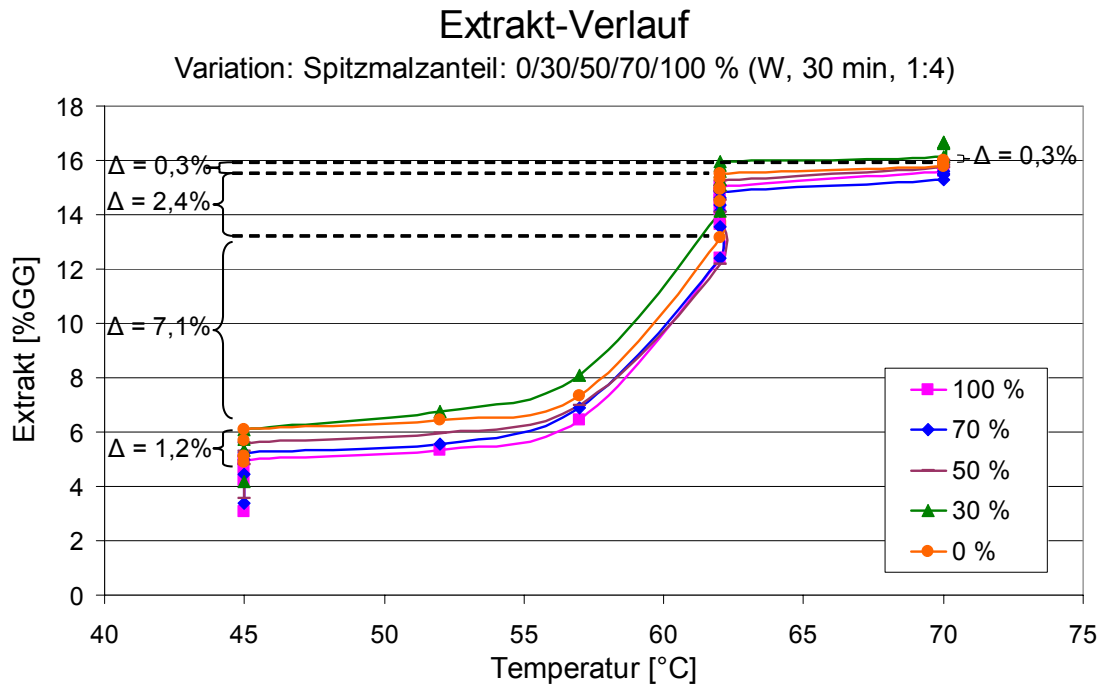


Abb. 29: Temperatur-bezogener Extrakt-Verlauf während des Maischens bei Variation der Spitzmalzanteils (0/30/50/70/100 %) unter Angabe der Extraktzunahmen während der Rasten und Aufheizschritte für 0 % Spitzmalzanteil (Bedingungen: Walzenmühle, 30 min Rastdauer, 1:4 Gußführung), W = Walzenmühlenschrotung

Zunehmende Spitzmalzanteile verursachen steigende **β -Glucan**-Endgehalte der Maischen, wie aus Abb. 25 hervorgeht. In der Praxis kommen in Maischen β -Glucan-Gehalte von bis 400 mg/l (bez. auf 16 %GG) vor, was die gestrichelte Linie in Abb. 25 anzeigt. Aus der Sicht der β -Glucan-Gehalte entspricht dies einem Spitzmalz-Anteil von etwa 30 %. Die Temperatur-bezogene Darstellung Abb. 26 zeigt, daß längere Rastdauern erheblich höhere β -Glucan-Endgehalte verursachen, da es insbesondere während der 62- und 70 °C-Rasten zu einer unerwünschten Nachlösung kommt (markierte Bereiche in Abb. 26), was sich besonders bei reinen Spitzmalzmaischen äußert (oberer rechter markierter Bereich in Abb. 26).

Die **FAN**-Verläufe bei Spitzmalzvariation zeigen abnehmende Konzentrationen mit zunehmendem Spitzmalzanteil (Abb. 27). Dies ist vermutlich auf die geringere proteolytische Lösung des Spitzmalzes zurückzuführen.

Bei den **Extrakt**-Verläufen (Abb. 28) zeigen sich keine Unterschiede in Abhängigkeit vom Spitzmalzanteil, was vermutlich auf die sehr ähnliche amyolytische Lösung des Spitzmalzes und des Pilsener-Malzes zurückzuführen ist. In der Temperatur-bezogenen Darstellung (Abb. 29) zeigt sich die bereits diskutierte Marke von 57 °C, bei deren Überschreitung der Extraktverlauf maximale Steigungen aufweist. Es ist zu beobachten, daß der Extrakt am Beispiel von reinem Pilsener Malz während des Aufheizens von der 45 zur 62 °C-Rast (+7,1 %) und der 62 °C-Rast (+2,4 %) am größten ist, während die 45 °C-Rast (+1,2 %) und insbesondere die Aufheizphase 62-70 °C und die 70 °C-Rast (je +0,3 %) kaum Extrakt-Gewinn bringen.

Anhand von Verkostungsversuchen und Laboruntersuchungen der aus den Versuchsmaischen resultierenden Biere wurden die Geschmacksqualität (frische Biere), die Geschmacksstabilität (forcierte Biere) und Schaumstabilität (Untersuchung nach Ross & Clark) untersucht.

Zusammenhang von Maischverfahren und Bierqualität

Die Verkostung der frischen Biere (Abb. 21 und Abb. 22) zeigt keine signifikanten Unterschiede in der Geschmacksqualität bei Variation des Spitzmalzanteils. Die gleiche Erkenntnis ergibt sich auch beim Vergleich der forcierten Biere in bezug auf die Alterungsverkostung und Alterungsakzeptanz (Abb. 21 und Abb. 22).

Im Gegensatz dazu treten bei der Schaumstabilität (Abb. 23) Unterschiede auf: eine Zunahme des Spitzmalzanteils bewirkt eine deutliche Abnahme der Schaumstabilität nach Ross & Clark. Dies gilt sowohl für kurze (20 min) als auch lange (40 min) Rastdauern. Dies liegt vermutlich an der schlechteren proteolytischen Lösung des Spitzmalzes, die zu einer verringerten Freisetzung schaumpositiver Eiweiße im Bereich von 10-40 kDa führt. Eine Verlängerung der Rastzeiten von 20 auf 40 min führt bei allen Ansätzen zu einer um 20-22 Punkten erhöhten Schaumstabilität nach Ross & Clark. Der Grund hierfür ist vermutlich eine verbesserte Freisetzung der schaumpositiven Eiweiße durch die verlängerten Rastzeiten. Die Untersuchungen lassen allerdings keine Beurteilung zu, ob das gesamte schaumpositive Eiweiß-Potential bereits bei einer Rastzeit von 40 min bereits ausgeschöpft ist oder nicht.

Die Verlängerung der Rastzeiten könnte nicht nur eine verstärkte Freisetzung schaumpositiver Eiweiße bedeuten, sondern auch von Glykoproteiden. Während sie bei Rasten um 50-55 °C und vor allem bei 65 °C enzymatisch abgebaut werden, werden bei 70 °C zusätzlich hochmolekulare Gruppen gelöst, die enzymatisch scheinbar kaum weiter abgebaut werden und bis ins fertige Bier gelangen können [7]. Dort führen sie als schaumpositive Substanzen zu einer verbesserten Schaumstabilität. Im Versuch ist vermutlich eine verstärkte Freisetzung von schaumpositiven Substanzen, wie beispielsweise Glykoproteide, der Grund für den beobachteten Anstieg der Schaumstabilität bei Verlängerung der Rastzeiten.

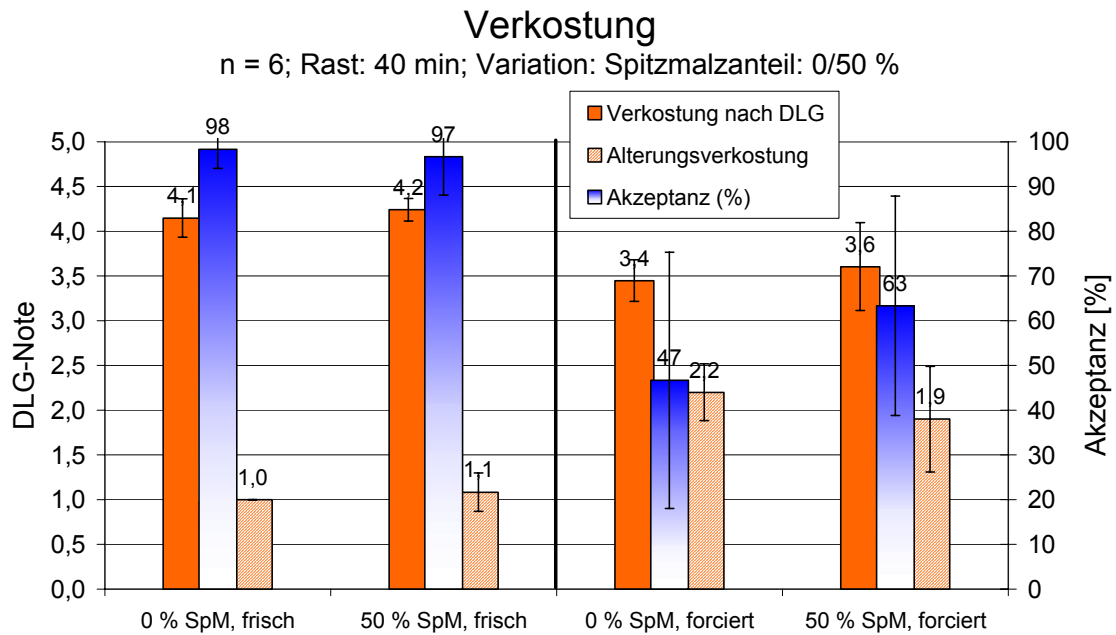


Abb. 30: Ergebnisse der Verkostung nach DLG, Alterungsverkostung und Alterungsakzeptanz unter Variation des Spitzmalzanteils (0/50 %), linke Hälfte: frische Biere, rechte Hälfte: forcierte Biere (Bedingungen: n = 6, Walzenmühle, 40 min Rastzeit, 1:4 Gußführung), Fehlerbalken: Konfidenzintervalle mit $p = 0,95$, SpM = Spitzmalz

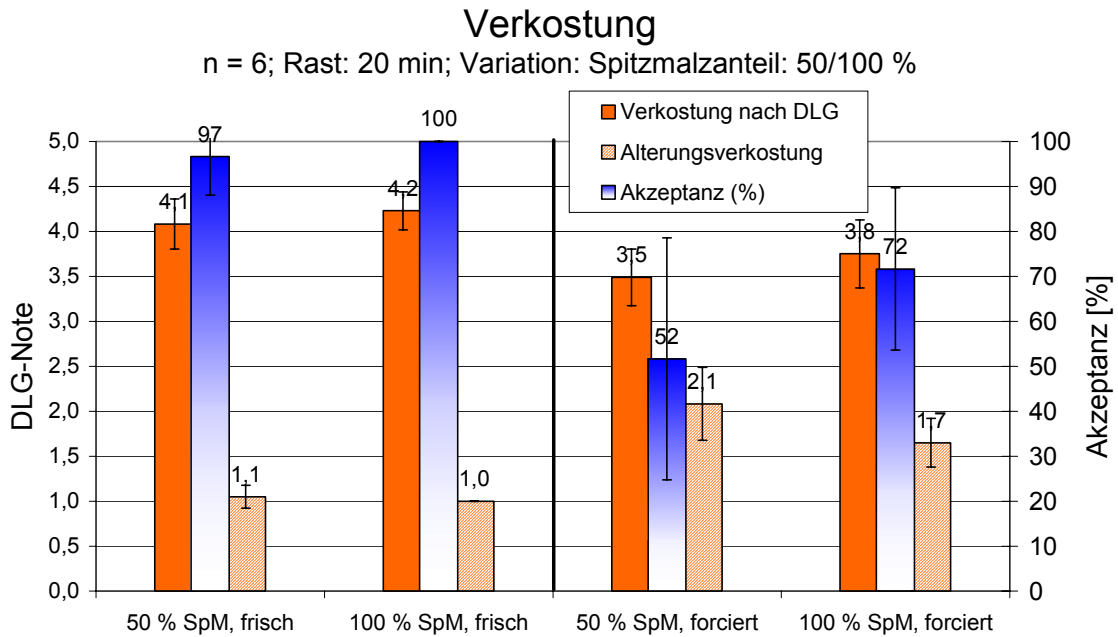


Abb. 31: Ergebnisse der Verkostung nach DLG, Alterungsverkostung und Alterungsakzeptanz unter Variation des Spitzmalzanteils (50/100 %), linke Hälfte: frische Biere, rechte Hälfte: forcierte Biere (Bedingungen: n = 6, Walzenmühle, 20 min Rastzeit, 1:4 Gußführung), Fehlerbalken: Konfidenzintervalle mit $p = 0,95$, SpM = Spitzmalz

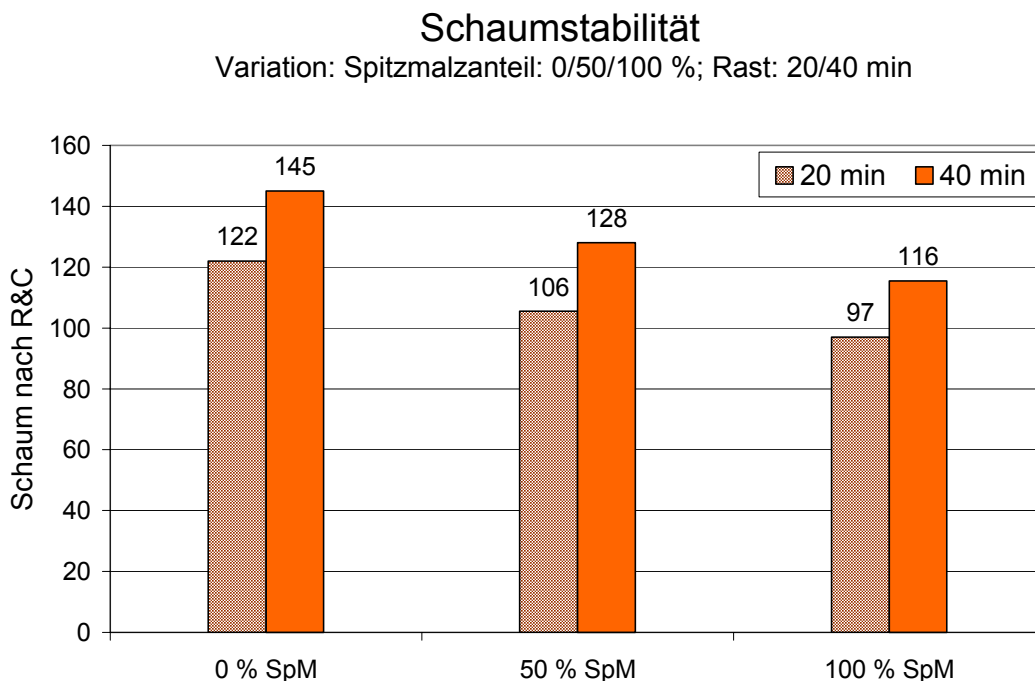


Abb. 32: Schaumstabilität der untersuchten Biere nach Ross & Clark unter Variation des Spitzmalz-Anteils (0/50/100 %) und der Rastdauer (20/40 min) (Bedingungen: n = 1, Walzenmühle, 1:4 Gußführung), SpM = Spitzmalz

Aus den beschriebenen Beobachtungen ist zu schließen, daß für die Verarbeitung eines gut gelösten Malzes ein kurzes Maischverfahren mit hoher Einmaischtemperatur empfehlenswert ist. Dagegen sollte ein unterlöstes Malz mit einer langen 45 °C-Rast vermaischt werden, um späteren Verarbeitungsproblemen (Läutervorgang, Bierfiltration) aufgrund hoher β -Glucan-Gehalte vorzubeugen. Darüber hinaus führt eine ausgedehnte Rast bei 45 °C zu einer verstärkten Freisetzung schaumpositiver Substanzen, die zu einem Anstieg der Schaumstabilität führt. Daraus ergibt sich ein Optimierungs- und Steuerbedarf für den gesamten Maischprozeß, insbesondere bei schwankenden Malzqualitäten.

3.2.3 Ergebnis 3 Prozeßführung

Klassifizierung der Maischequalität anhand von Online-Daten

Beim Maischen existieren einige enzymkinetische Modelle, die sich jedoch als wenig praxistauglich erweisen, da sie zu viele Parameter integrieren, die online nicht geschätzt werden können. Auch die wissensbasierten Systeme eignen sich nur eingeschränkt. Zwar existiert eine langjährige Erfahrung in der Charakterisierung der Malzqualität anhand der Endprodukteigenschaften nach einem Labormaischverfahren, über die zeitlichen Verläufe wichtiger Größen beim Maischen in Abhängigkeit von den Malzeigenschaften ist jedoch nur recht wenig bekannt.

Die folgenden Abschnitte stellen am Beispiel des Maischens eine Methode vor, die Chargen anhand von Prozeßdaten zu klassifizieren. Zunächst wird Dynamic Time Warping erklärt, das Datensätze auf eine einheitliche Länge bringt und dabei zeitliche Unterschiede zwischen den Chargen eliminiert. Der nächste Abschnitt behandelt unfold-PCA, das die üblichen Prozeßschwankungen modelliert und fehlerhafte Chargen an unüblichen Abweichungen erkennt.

Angleichen von Prozeßdaten mit Dynamic Time Warping

Die verwendeten multilinearen Methoden erfordern Datensätze von einheitlicher Länge. Reale Prozesse mit sich ändernden Prozeßdauern liefern jedoch bei konstanter Aufzeichnungsrate der Sensoren Datensätze mit einer verschiedenen Anzahl an Datenpunkte. Eine geeignete Methode muß die Datensätze vorher auf eine einheitliche Länge bringen.

Dies geschieht mit Dynamic Time Warping (DTW) [8], einem Verfahren, das aus dem Bereich der Spracherkennung übernommen wurde. Neue Datensätze werden an einen Referenzverlauf angepaßt, indem die Zeitachse an den richtigen Stellen gedehnt und an anderen gestaucht wird. DTW paßt die Datensatzlängen an und berücksichtigt dabei gleichzeitig die Form der Variablenverläufe.

\mathbf{T} und \mathbf{R} seien die multivariaten Variablenverläufe zweier Chargen mit den Dimensionen $t \times N$ und $r \times N$, wobei t und r die Zahl der Messungen an jeweils $N = 1..n$ Variablen darstellen. Darüber hinaus seien i und j der Zeitindex von \mathbf{T} und \mathbf{R} . DTW findet nun eine Folge \mathbf{F}

$$(8-14) \quad \mathbf{F} = \{c(1), c(2), \dots, c(k), \dots, c(K)\}, \quad \max(t, r) \leq K \leq t + r$$

von K Punkten

(8-15)
$$c(k) = [i(k), j(k)],$$

in einem $t \times r$ Raster, die die gesamte Distanz zwischen den beiden Verläufen \mathbf{T} und \mathbf{R} minimiert. Die Folge \mathbf{F} stellt einen Weg durch das Raster $t \times r$ dar. Jeder Punkt $c(k)$ in diesem Raster ist ein geordnetes Paar aus Reihenvektoren der Verläufe \mathbf{T} und \mathbf{R} . Abb. 33 zeigt dies für ein univariates Beispiel.

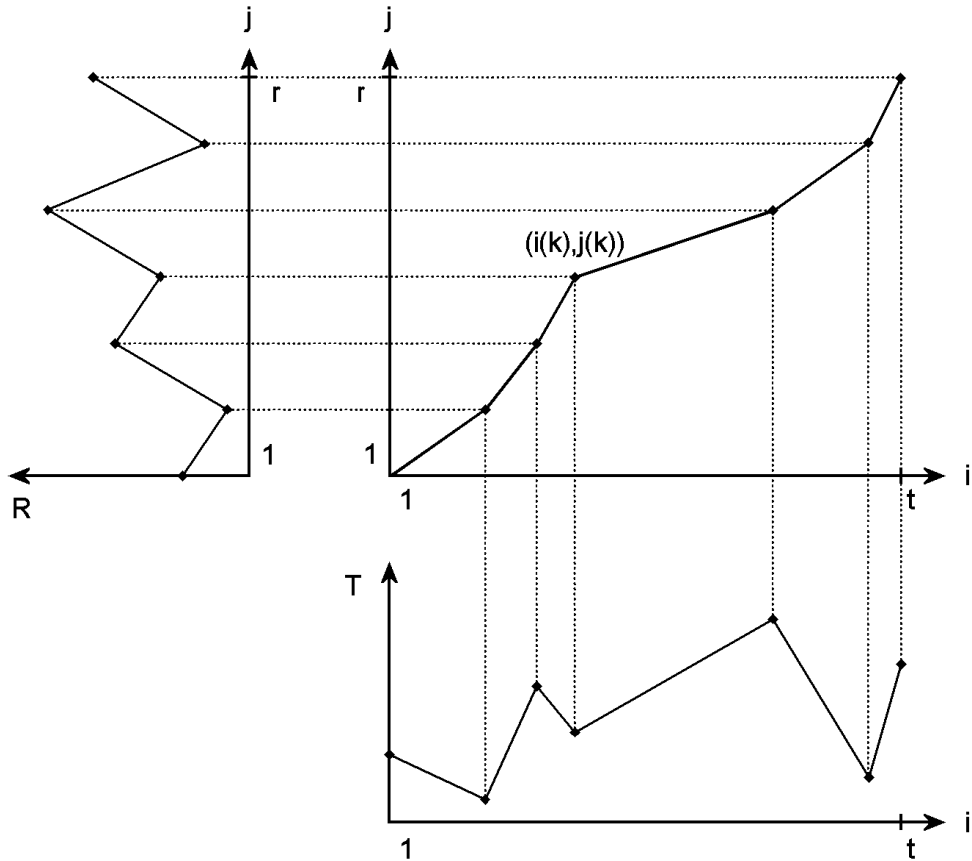


Abb. 33: Nicht-lineare Zeitachsenanpassung zweier univariater Kurven \mathbf{R} und \mathbf{T} mit DTW.

Indem DTW Vektor für Vektor in \mathbf{T} mit den Vektoren in \mathbf{R} vergleicht, findet es die Paare, die am besten zueinander passen. Ausführliche Beschreibungen des Algorithmus finden sich in [8,14].

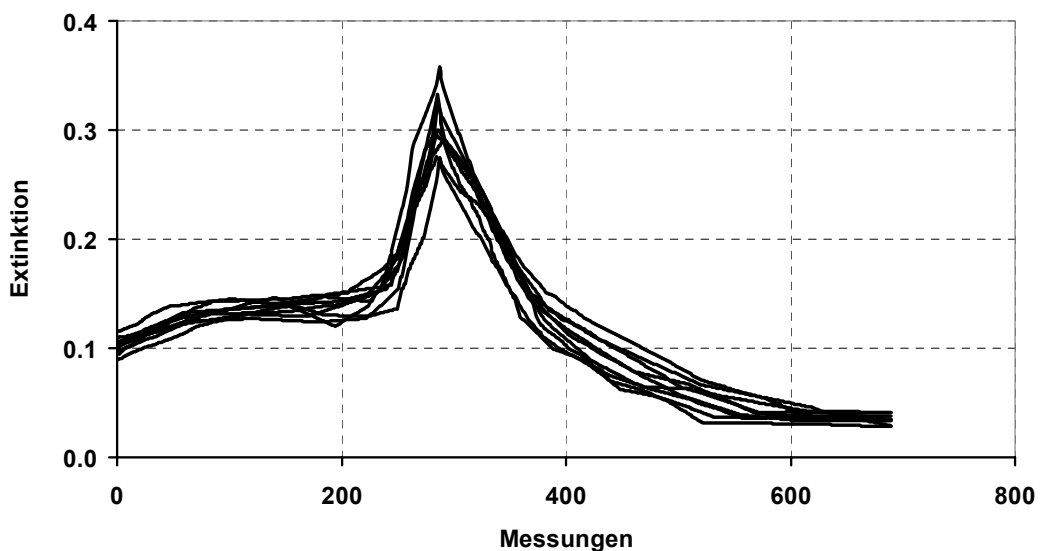
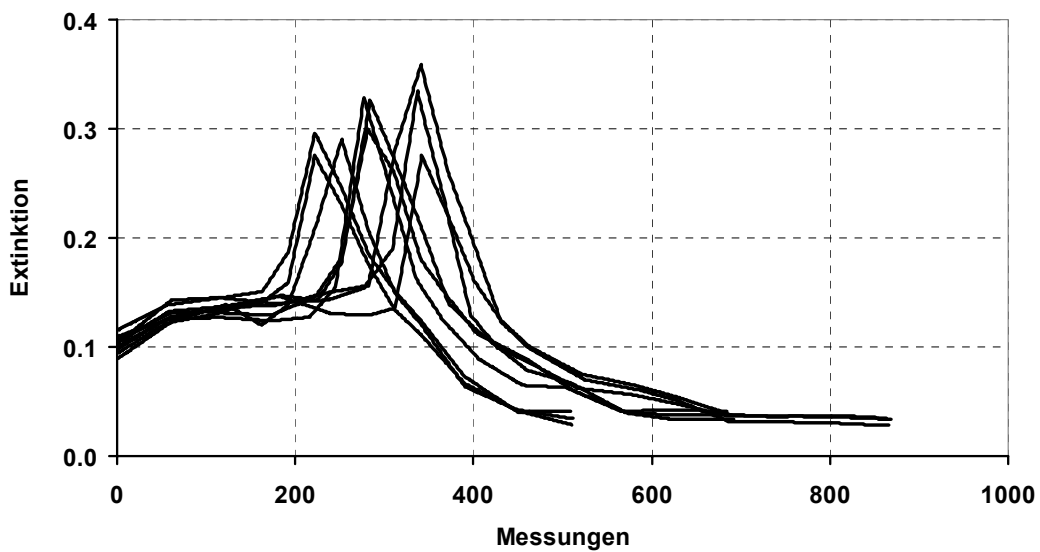


Abb. 34: DTW am Beispiel des Jodwerts.

Abb. 34 zeigt die Synchronisierung der Meßwerte beispielhaft für den Jodwert. Vor der Angleichung besitzen die Datensätze unterschiedliche Längen, und charakteristische Punkte stimmen nicht überein. Nach der Synchronisierung besitzen alle Datensätze die gleiche Anzahl an Datenpunkten, so daß sie sich in einer Matrix organisieren lassen. Darüber hinaus wurden die Kurven auch in ihrer Form angeglichen, so daß sich Prozesse unterschiedlicher Dauer direkt miteinander vergleichen lassen. Von Interesse sind in diesem Fall nicht die zeitlichen Unterschiede, sondern die Unterschiede zwischen den Kurven während bestimmter Prozeßabschnitte (z.B. Verkleisterung, Verzuckerung usw.).

Online-Erkennung von Fehlchargen mit MSPC

In vielen Fällen, insbesondere in Forschungsgebieten wie der Chemie, der Psychometrie oder der Bildanalyse, weisen experimentelle Daten eine dreidimensionale Struktur auf. Dies gilt auch für Daten aus Chargen- oder Batchprozessen. Messungen an einem typischen Batchprozeß liefern Daten von $j = 1, 2, \dots, J$ Variablen zu $k = 1, 2, \dots, K$ Zeitpunkten. Gleiche Datensätze stammen aus $i = 1, 2, \dots, I$ Chargen. Diese Daten bilden zusammengefaßt das Datenfeld $\underline{\mathbf{X}}$ ($I \times J \times K$) in .

Die einfachste Art und Weise, mit einem solchen Feld umzugehen, stellt die Umgestaltung des dreidimensionalen Datenfeldes in ein zweidimensionales dar.

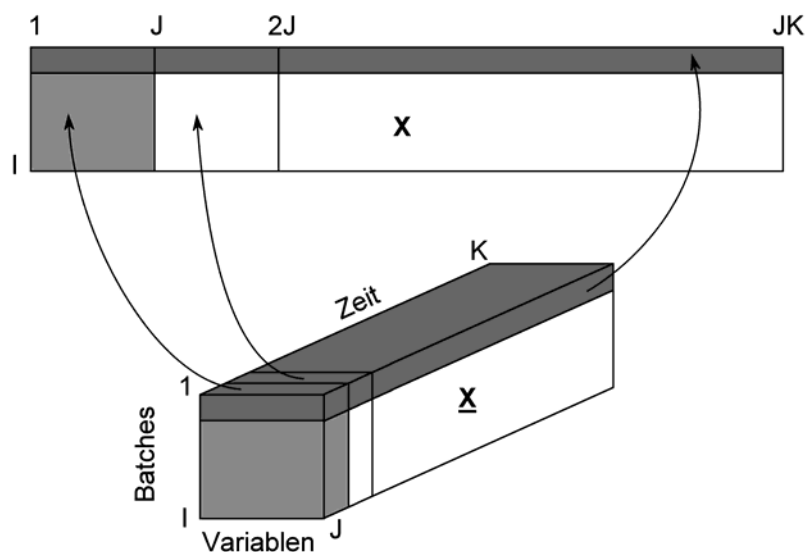


Abb. 35: Anordnung von Batchdaten bei unfold-PCA. Das Datenfeld $\underline{\mathbf{X}}$ mit dreidimensionaler Struktur entfaltet sich zur Matrix \mathbf{X} .

Die heute anerkannte Art der Entfaltung für Batchdaten schlagen Nomikos und MacGregor [9] vor. Sie ordnen, wie in Abb. 35 dargestellt, die Daten entlang der Chargen an. Die senkrechten Teilmatrizen ($I \times J$) aus $\underline{\mathbf{X}}$ werden nebeneinander gesetzt. Es resultiert die zwei-dimensionale Matrix \mathbf{X} mit der Größe ($I \times JK$). In der Zeile i stehen alle Daten zur Charge i . In den Spalten stehen die Messungen an den J Variablen zum Zeitpunkt T_1 , dann die J Messungen zum Zeitpunkt T_2 usw. bis zum Zeitpunkt T_K . Insgesamt ergeben sich daraus $J \cdot K$ Messungen.

Datensätze besitzen in der Praxis häufig nicht die gleiche Anzahl an Meßpunkten. In der Regel ist dies die Folge von schwankenden Prozeßdauern. Es ist daher unerlässlich, alle Datensätze auf eine einheitliche Länge zu bringen. Dies geschieht mit Dynamic Time Warping.

Im Anschluß an das Entfalten werden die Daten, wie bei einer Hauptkomponentenanalyse üblich, autoskaliert. Dieser Vorverarbeitung kommt in diesem Fall eine ganz besondere Wichtigkeit zu. Durch die oben besprochene Anordnung der Daten stehen alle Werte einer

Variablen j zum Zeitpunkt k in einer Spalte. Die Subtraktion des Spaltenmittelwerts bedeutet damit, daß von jeder Variablen ihr Durchschnittsverlauf abgezogen wird.

Das Zentrieren eliminiert damit die größten Nichtlinearitäten, so daß im weiteren Verlauf nur noch die Abweichungen vom Durchschnittsverlauf modelliert werden. Das Skalieren mit der Standardabweichung sorgt anschließend dafür, daß Skalenunterschiede zwischen den Variablen ausgeglichen werden und alle Variablen mit dem gleichen Gewicht zu jedem Zeitpunkt in die Berechnungen eingehen.

Im Anschluß zerlegt eine Hauptkomponentenanalyse die Matrix \mathbf{X} in die Scorematrix \mathbf{T} und die Loadingmatrix \mathbf{P} :

$$(8-16) \quad \mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T$$

\mathbf{P} ist eine orthonormale Matrix und beschreibt den gleichen Vektorraum wie \mathbf{X} . Allerdings sind die Achsen so rotiert, daß sie in absteigender Reihenfolge die verbleibende Varianz erklären. Der erste Spaltenvektor \mathbf{p}_1 ist entlang der größten Varianz der Daten angeordnet. In dem um die Dimension \mathbf{p}_1 verkleinerten Raum beschreibt \mathbf{p}_2 wiederum die Achse entlang der größten Varianz der Daten, usw.

Da nur die ersten m Faktoren für das Modell herangezogen werden, gliedert sich die Zerlegung in einen Modellraum und einen Residuenraum:

$$(8-17) \quad \mathbf{X} = \mathbf{T}_m \cdot \mathbf{P}_m^T + \mathbf{E} = \mathbf{T}_m \cdot \mathbf{P}_m^T + \mathbf{T}_r \cdot \mathbf{P}_r^T = [\mathbf{T}_m \quad \mathbf{T}_r] [\mathbf{P}_m \quad \mathbf{P}_r]^T$$

mit $m + r = \dim(\mathbf{X})$.

In diesem Zusammenhang beschreiben die Scores \mathbf{P} die Batcheigenschaften und die Loadings \mathbf{T} Gewichte für die Variablen zu jedem Zeitpunkt.

Das Hauptkomponentenmodell projiziert die Punkte aus \mathbf{X} in einen Unterraum von \mathbf{X} , dessen neue Koordinatenachsen die Spaltenvektoren der Loadingmatrix \mathbf{P}_m bilden. Abb. 36 führt dies für den dreidimensionalen Fall auf. Alle Punkte liegen in einer Ebene und lassen sich mit einem Zweikomponentenmodell darstellen. Diese Punkte stehen für Batches mit normalen Abweichungen vom Durchschnittsverlauf und liegen innerhalb eines zu bestimmenden Toleranzbereichs, der eine Ellipse bildet.

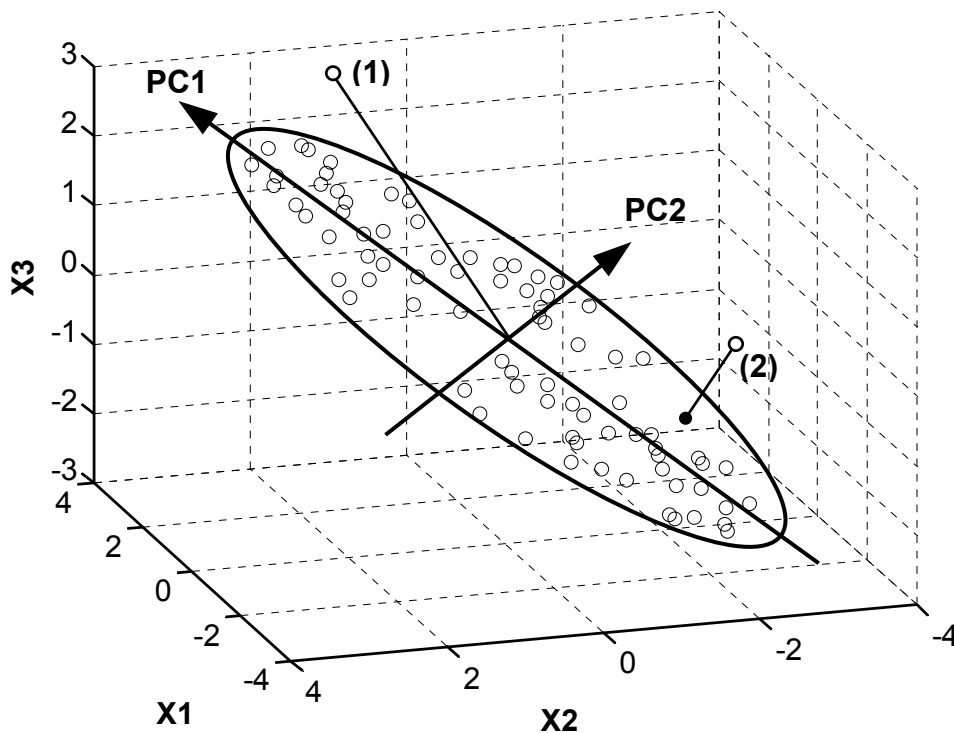


Abb. 36: Hauptkomponentenmodell eines dreidimensionalen Datensatzes, den zwei Hauptkomponenten gut beschreiben. Zwei Arten von Ausreißern lassen sich unterscheiden: Ausreißer (1) befindet sich innerhalb des Modells und außerhalb des Kontrollbereichs; Ausreißer (2) befindet sich innerhalb des Kontrollbereichs, aber außerhalb des Modells.

Für neu hinzukommende Batches \mathbf{x}_{neu} lassen sich sehr einfach mit den ermittelten Modelloadings \mathbf{P}_m die entsprechenden Scores \mathbf{t}_{neu} berechnen.

$$(8-18) \quad \mathbf{t}_{neu} = \mathbf{x}_{neu} \cdot \mathbf{P}_m$$

Die Beziehung leitet sich aus der rechtsseitigen Multiplikation von Gleichung (8-16) mit \mathbf{P} ab. Da es sich bei den Loadings um eine orthonormale Matrix handelt, gilt $\mathbf{P}^T \mathbf{P} = \mathbf{I}$. Es ist zu beachten, daß \mathbf{x}_{neu} mit den bekannten Mittelwerten und Standardabweichungen autoskaliert werden muß. Für die online-Anwendung existiert jedoch ein Problem. Die neuen Scores können nur berechnet werden, wenn der vollständige Vektor \mathbf{x}_{neu} vorliegt. Die Bewertung der Charge ist so erst nachträglich möglich. Zum Zeitintervall k liegen die J Variablen k -mal vor. Die restlichen $K-J-k$ Punkte des Zeilenvektors \mathbf{x}_{neu} müssen mit sinnvollen Daten aufgefüllt werden. Dazu wird vorausgesetzt, daß zukünftige Messungen im gleichen Maße vom mittleren Verlauf abweichen, wie die aktuelle Messung. Die Matrix wird also mit den aktuellen Werten aufgefüllt.

Neue Batches können nun auf zweierlei Arten als Ausreißer auftreten. Punkt 1 beschreibt einen Punkt, der sich innerhalb der Modellebene befindet. Auf Grund zu großer Abweichungen vom Sollverlauf liegt er allerdings außerhalb des Toleranzbereichs. Ein Maß für die Abweichung innerhalb des PCA-Modells gibt Hotellings T^2 -Statistik an. T^2 ist die Summe der mit den Eigenwerten skalierten quadrierten Scores:

$$(8-19) \quad T_j^2 = \mathbf{t}_j \boldsymbol{\lambda}^{-1} \mathbf{t}_j^T = \mathbf{x}_j \mathbf{P}_k \boldsymbol{\lambda}^{-1} \mathbf{P}_k^T \mathbf{x}_j^T$$

Die T²-Statistik folgt einer F-Verteilung. Für neu hinzukommende Proben geben Tracy et al. [10] folgenden oberen Grenzwert (UCL: Upper Control Limit) an:

$$(8-20) \quad UCL = \frac{p(m^2 - 1)}{m(m - p)} \cdot F_{(\alpha; p, m-p)}$$

p : Berücksichtigte Hauptkomponenten
 m : Anzahl der Beobachtungen (Batches)
 α : Irrtumswahrscheinlichkeit

Da die T²-Statistik eine Distanz vom Mittelwert angibt, beträgt der untere Grenzwert (LCL: Lower Control Limit) Null und fällt damit aus der Betrachtung heraus. Der Grenzwert für T² kann direkt in Grenzwerte für die Scores umgerechnet werden, so daß sich ein Beobachtungsbereich für die Hauptkomponenten erstellen läßt. Dieser Bereich wird von einer Ellipse umschrieben, deren Achsen folgende Längen l_i in Richtung der Eigenvektoren \mathbf{e}_i besitzen (analog zu Wichern und Johnson [11]):

$$(8-21) \quad l_i = \pm \sqrt{\lambda_i} \sqrt{\frac{p(m^2 - 1)}{m(m - p)} F_{(\alpha; p, m-p)}}$$

Punkt 2 befindet sich oberhalb der Ebene, die die anderen Punkte beschreiben und muß als Ausreißer betrachtet werden. Das Modell projiziert ihn jedoch in den Toleranzbereich hinein. Der Punkt steht also für einen Fehler, den das Modell nicht berücksichtigt. Die Abweichung vom Modell beschreibt die Q-Statistik, die Summe der quadrierten Residuen für das j -te Batch.

$$(8-22) \quad Q_j = \mathbf{e}_j \mathbf{e}_j^T = \mathbf{x}_j (\mathbf{I} - \mathbf{P}_k \mathbf{P}_k^T) \mathbf{x}_j^T$$

$(\mathbf{I} - \mathbf{P}_k \mathbf{P}_k^T) = \mathbf{P}_r \mathbf{P}_r^T$ ist die Projektionsmatrix in den Residuenraum.

Ergebnisse

Mit Hilfe von acht unter gleichen Bedingungen durchgeführten Maischversuchen (30% Spitzmalz, Eybenmaischverfahren mit 30min Rastdauer) wurde ein Modell mit zwei Hauptkomponenten nach Gleichung (8-17) erstellt.

Abb. 37 zeigt das Online-Ergebnis für drei Maischversuche mit gleicher Rastdauer (30 min) aber verschiedenen Malzqualitäten (je 100 % Pilsner Malz und Spitzmalz sowie eine Mischung zu gleichen Teilen aus beiden Qualitäten). Online-Ergebnis bedeutet in diesem Zusammenhang, daß zu jedem Zeitpunkt ein Punkt in der Kontrollebene berechnet wurde, wobei zukünftige, fehlende Werte mit dem aktuellen aufgefüllt wurden. Die Scores der vollständigen Datensätze, d.h. der letzte Punkt einer jeden Reihe, sind durch weiße Quadrate markiert. Die Ellipsen kennzeichnen nach Gleichung (8-21) berechnete Kontrollbereiche, die einem Sicherheitsniveau von 90 % bzw. 95 % entsprechen.

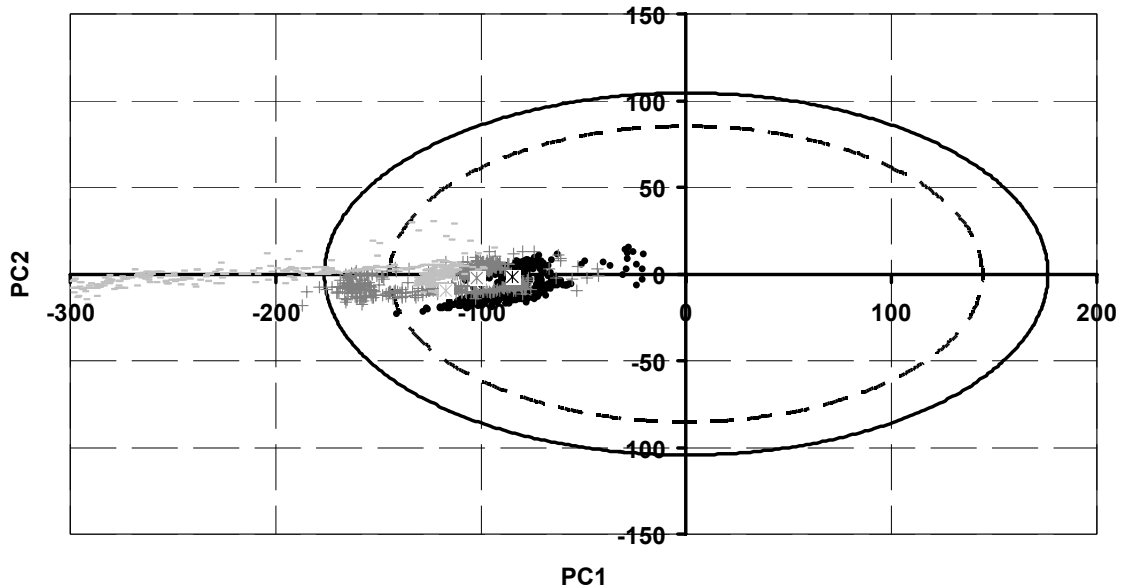


Abb. 37: Online-Projektion in den Modellraum für Eybenmaischen von drei Malzqualitäten (\square 100 % Spitzmalz, $+$ 50 % Spitzmalz/50 % Pilsener Malz, \bullet 100 % Pilsener Malz). Die Ellipsen geben das 90 % (---) und das 95 % (—) Konfidenzintervall an. Die weißen Quadrate geben den Score für den gesamten Datensatz an.

Die Scores der vollständigen Datensätze befinden sich alle innerhalb des Kontrollbereichs und sind damit nicht als abweichende Charge zu erkennen. Bei Berücksichtigung der Online-Entwicklung entsteht jedoch ein anderes Bild. Die Maische mit 100 % Spitzmalz befindet sich am Anfang weit außerhalb der Grenzen und bewegt sich erst gegen Ende in die Ellipse hinein. Ähnliches gilt für die Maische mit der Mischung aus beiden Malzsorten, wobei sich deren Werte nicht so weit außerhalb der Grenzen befinden. Da zukünftige Werte bei der Berechnung der Scores mit der aktuellen Abweichung vom Sollverlauf aufgefüllt werden, bedeutet dies, daß die Abweichung insbesondere am Anfang des Maischens groß sind und sich im Verlauf des Prozesses ausgleichen.

Auf diese Weise kann eine schlechte Malzqualität schon während der Eiweißrast kurz nach dem Einmaischnen detektiert werden, so daß in den Grenzen der Möglichkeiten beim Maischen reagiert werden kann. In diesem Fall wäre eine Verlängerung der Eiweißrast angezeigt, während der auch die β -Glucanase ihren optimalen Wirkungsgrad entfaltet.

Die Maische mit Pilsener Malz befindet sich während des gesamten Maischprozesses innerhalb der Grenzen. Offensichtlich scheinen der 30 %ige Spitzmalzanteil in der Referenzmaische keine all zu starke Abweichung von der reinen Pilsener Malz-Maische zu bewirken.

Für andere Rastdauern (20 min und 40 min) bei den oben verwendeten drei Malzqualitäten zeigte sich das gleiche Verhalten [vgl. 14, 15]. Maischen mit reinem Pilsener Malz und der Mischung aus Pilsener Malz und Spitzmalz befinden sich innerhalb der Kontrollgrenzen. Maischen aus reinem Spitzmalz liegen insbesondere am Anfang des Prozesses außerhalb und wandern erst gegen Ende in den Kontrollbereich.

Die Betrachtung der Q-Statistik (vgl. Abb. 38) zeigt sehr hohe Werte für die neun Testmaischen, d.h. das erstellte Modell kann die Abweichungen der Datensätze vom Sollverlauf nicht vollständig erklären. Dies kann vom Modell auch nicht verlangt werden, da es auf Datensätzen beruht, bei denen Abweichungen auf Grund der Malzqualität so gut wie nicht vorhanden waren. Hier zeigen besonders die Maischen mit kurzer Rastdauer hohe Werte.

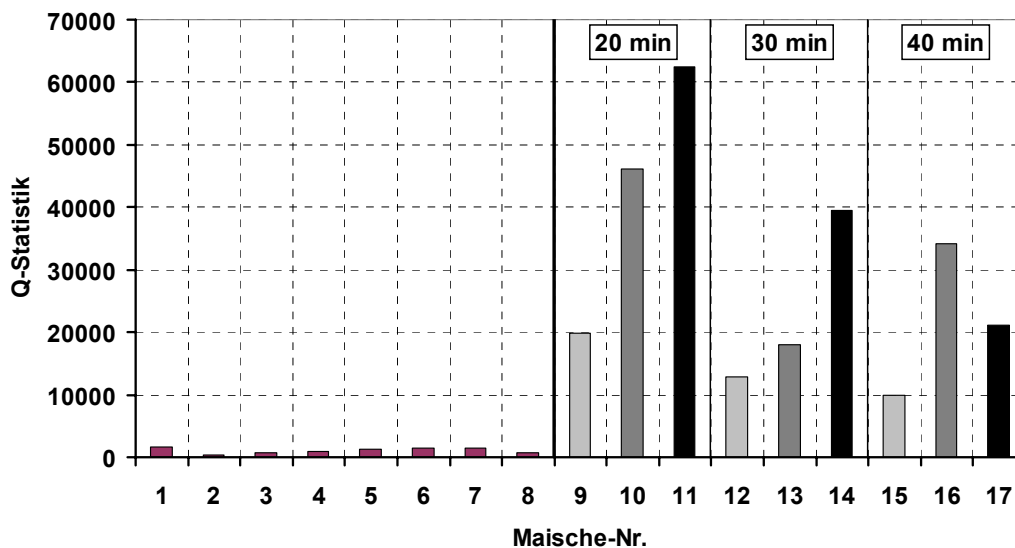


Abb. 38: Q-Statistik (Distanz vom Modellraum) für die Referenzmaischen mit 30% Spitzmalzanteil (1-8) und für die Maischen mit Variation der Malzqualität (9: Pilsener Malz, 10: 50% Pilsener/50% Spitzmalz, 11: Spitzmalz).

Technologische Maßnahmen zur Korrektur von Fehlchargen

Zum Erreichen niedriger β -Glucan-Gehalte in den Würzen und damit guter Verarbeitbarkeit ist eine Ausdehnung der cytolytischen 45 °C-Rast empfehlenswert. Zusätzlich scheinen ausgedehnte Proteolyse-Rasten bei 45 °C zu einer verstärkten Freisetzung schaumpositiver Substanzen und damit zu einem Anstieg der Schaumstabilität führen. Andererseits sind im Sinne eines zeitsparenden Würzebereitungsprozesses und einer Optimierung der Sudfolge möglichst kurze Rast- und damit Maischzeiten erwünscht. Daraus ergibt sich eine optimale Dauer der 45 °C-Rast, die ein Kompromiß zwischen beiden Absichten darstellt.

Bei amylolytisch gut gelösten Malzen, wie sie beim Pilsener Malz und Spitzmalz vorlagen, kann der maximale End-Extraktgehalt auch bei einer Verkürzung der Rasten auf 20 min erreicht werden. Unter diesem Gesichtspunkt könnte vom online-System die Extraktfreisetzung bis zur 62 °C-Rast gemessen werden und die Dauer der anschließenden 62 °C-Rast dahingehend gesteuert werden, daß ein gewünschter maximale End-Extraktgehalt erreicht wird.

Um eine ausreichende FAN-Versorgung der Hefe sicherzustellen, scheint insbesondere bei unterlöstem Malz die Kontrolle der Rastdauer unerlässlich zu sein. So konnte beobachtet werden, daß eine zu kurze Rastdauer bei Einsatz des Spitzmalzes zu unerwünscht niedrigen FAN-Gehalten in den Würzen führt. Deshalb wäre eine aktive Steuerung der Rastdauer zur Gewährung eines optimalen FAN-Gehalts in der Würze wünschenswert.

3.2.4 Ergebnis 4 Versuche im Großmaßstab

In der Staatsbrauerei Weihenstephan konnte die Anlage am Maischbottich angeschlossen werden. Da ein Anschluß an eine Rohrleitung unterhalb des Bottichs nicht möglich war, sorgten zwei durch das Mannloch geführte Schläuche für die Entnahme und das Zurückführen der Maische. Die Messungen erfolgten an Pilsener Bier, das nach einem Dekoktionsverfahren mit zwei Teilmaischen gebraut wurde. Abb. 39 stellt das Temperaturprofil der zurückbleibenden Maische dar.

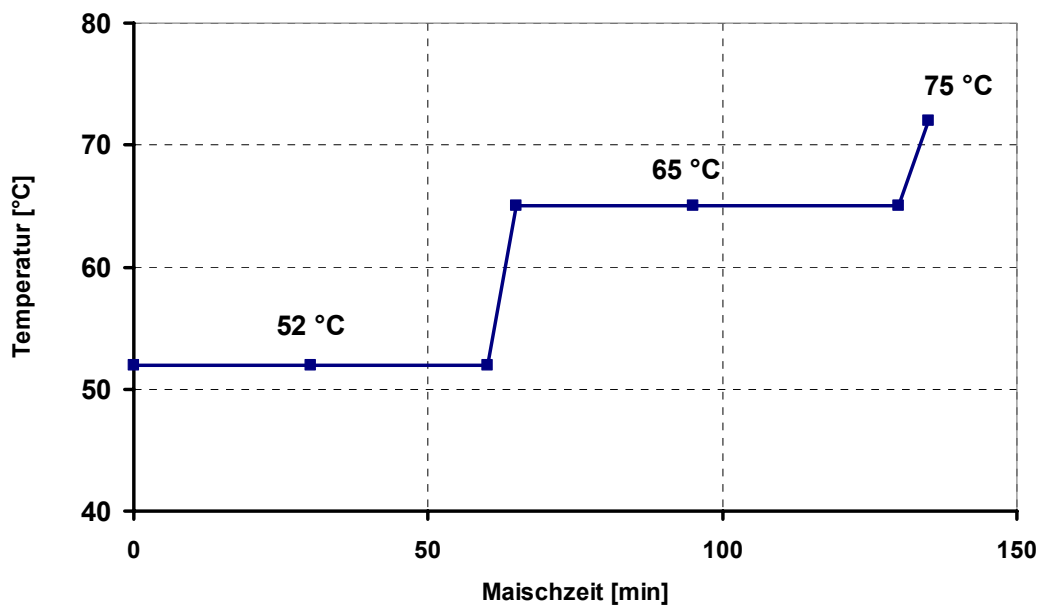


Abb. 39: Temperaturprofil im Maischbottich während des Dekoktionsverfahrens. Die Temperaturanstiege erfolgen durch Zubrühen mit kochender Teilmaische innerhalb von 5 Minuten. Zu den mit Punkten markierten Stellen wurden Referenzproben entnommen und auf Extrakt, FAN und β -Glucan untersucht.

Eine direkte Vergleichbarkeit mit Ergebnissen aus der Pilotsudanlage war so leider nicht gegeben, da das gebraute Pilsener Bier nach einem Dekoktionsverfahren und nicht nach einem Infusionsverfahren, auf das die Versuche im Pilotmaßstab aus technischen Gründen beschränkt blieben, gemaischt wurde.

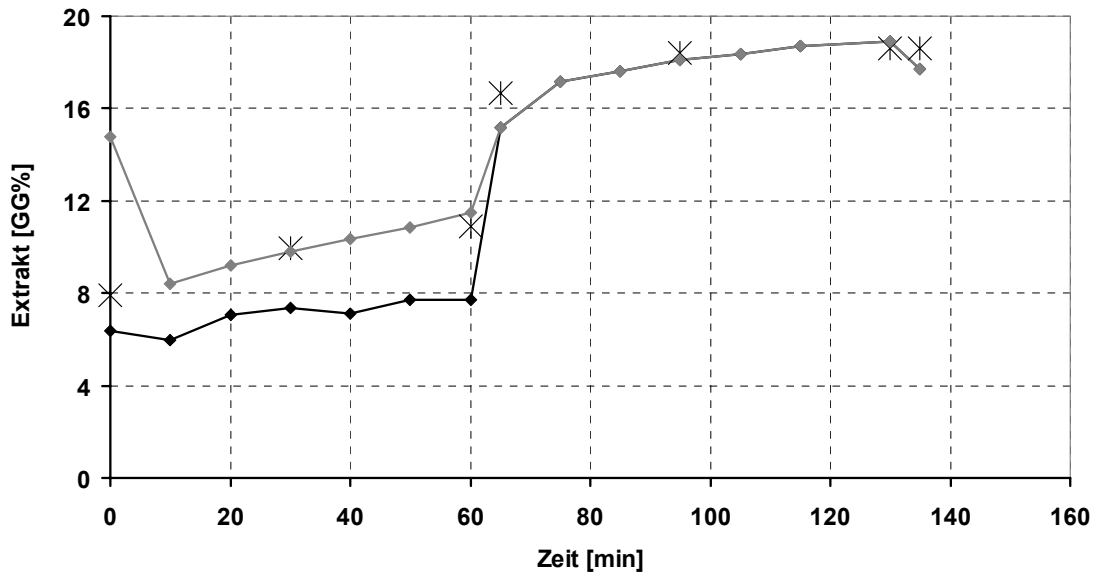


Abb. 40: Schätzung des Extrakts während eines Praxisversuchs. —: Zweigeteilte quadratische Kalibrierung mit PLS (vgl. Abb. 7). - - - : Quadratische Kalibrierung mit PLS, zweites Modell für hohe Temperaturen. Die nicht verbundenen Punkte stellen den im Labor gemessenen Referenzextrakt dar.

Wie Abb. 40 zeigt, konnten mit der in der Pilotsudanlage entwickelten Kalibrierung der Extrakt dennoch recht gut bestimmt werden. Die Genauigkeit erhöhte sich sogar noch, wenn nur das *zweite* Kalibriermodell, das sonst nur nach der Verkleisterung angewendet wird, auf den ganzen Maischprozeß ausgedehnt wird.

Dies deutet darauf hin, daß evtl. nicht die Verkleisterung, sondern das Einmischen mit seinen physikalischen Lösungsvorgängen den größten Störeinfluß besitzt. Sowohl die Messungen in der Pilotsudanlage, als auch die in der Staatsbrauerei starteten erst mit dem Ende des Einmischens. Während dies im Kleinmaßstab jedoch noch fünf Minuten in Anspruch nahm, dauerte es im Großmaßstab ca. 30 Minuten, so daß dort der Einfluß sicherlich geringer ist.

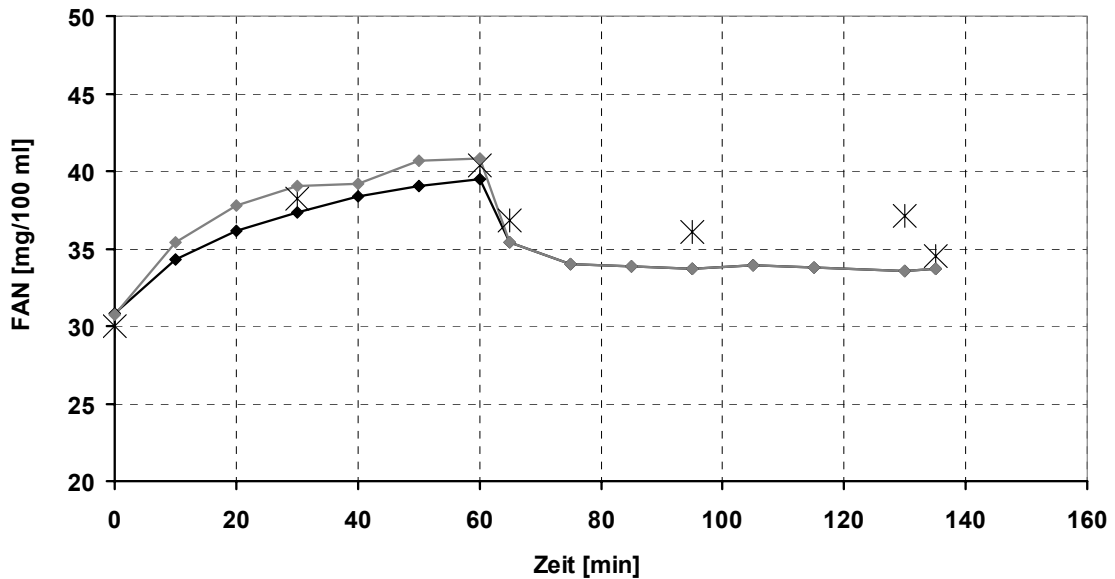




Abb. 41: Schätzung des FANs während eines Praxisversuchs.  : Zweigeteilte quadratische Kalibrierung mit PLS (vgl. Abb. 8).  : Quadratische Kalibrierung mit PLS, zweites Modell für hohe Temperaturen. Die nicht verbundenen Punkte stellen den im Labor gemessenen Referenz-FAN dar.

Auch der freie Aminostickstoff ließ sich mit der im Vorfeld entwickelten Kalibrierung sehr gut messen (Abb. 41). Der Unterschied zwischen den beiden Kalibriermodellen fällt in diesem Fall nur gering aus.

Lediglich beim β -Glucan konnte zunächst keine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Hier ist zu befürchten, daß es bei der Kalibrierung trotz der verwendeten Kreuzvalidierung zu einem Overfitting gekommen ist. Nachdem die Zahl der berücksichtigten Faktoren von vier auf zwei reduziert wurde, konnte auch für das β -Glucan eine gute Übereinstimmung zwischen Labor- und Online-Messungen festgestellt werden. Hier zeigte es sich jedoch, daß eine Zweiteilung der Kalibrierung nach wie vor notwendig ist.

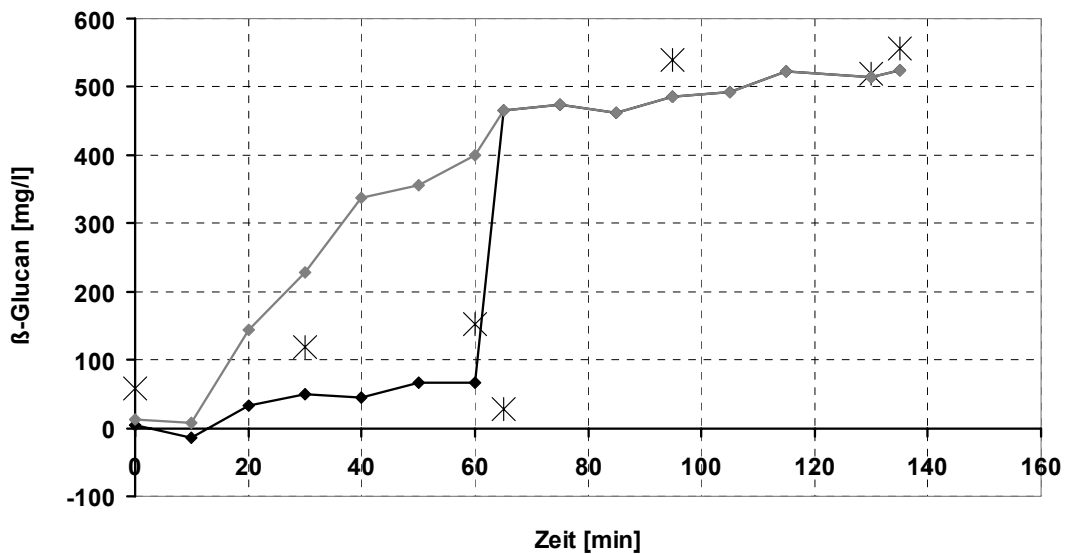


Abb. 42: Schätzung des β -Glucans während eines Praxisversuchs. —♦— : Zweigeteilte quadratische Kalibrierung mit PLS (vgl. Abb. 8). - - * - - : Quadratische Kalibrierung mit PLS, zweites Modell für hohe Temperaturen. Die nicht verbundenen Punkte stellen die im Labor gemessenen Referenzwerte dar.

Ein Punkt, der noch zu beachten ist, stellt die Standzeit des Filterhydrozyklons dar. In den Praxisversuchen in der Staatsbrauerei erfolgte zwischen den Suden nur eine sehr kurze Reinigung des Maischbottichs mit Wasser, so daß der Zyklon zwischen den Versuchen nicht gereinigt wurde. Aufgrund der Pause legt sich das Filtermaterial zu und wird auch im Anschluß von der nächsten Maische nicht mehr freigespült, so daß sich der Volumenstrom halbierte. Im Pilotmaßstab konnte zwischen den Maischversuchen eine Reinigung erfolgen, wobei das Spülen mit reinem Wasser ausreichte, um einen konstanten Volumenstrom aufrecht zu erhalten.

Die im Kleinmaßstab entwickelten Modelle konnten mit nur kleinen Modifikationen direkt auf einen andere und sehr viel größere Brauerei übertragen werden. Dies ist um so erstaunlicher, da in der Staatsbrauerei mit einem vollständig anderen Maischverfahren gebraut wurde. Eine Reinigung des Filterhydrozyklons zwischen den Suden ist unerlässlich, da ansonsten der Volumenstrom in der Meßstrecke so weit absinkt, daß eine zuverlässige Messung nicht mehr gewährleistet werden kann.

3.2.5 Ergebnis 5 Wirtschaftlichkeit

Ziel dieses Forschungsprojekts ist eine automatisierte Steuerung der Maischarbeit, die insbesondere die Dauer der Rasten an die Rohstoffqualität anpaßt und insofern zu einer technologischen und betriebswirtschaftlichen Optimierung der Maischarbeit führt. Die Einhaltung standardisierter Rastdauern soll dabei durch flexible, aktiv gesteuerte Rastdauern ersetzt werden. Die daraus resultierende Veränderung der Maischdauer führt zu einer Veränderung des Energiebedarfs beim Maischen aufgrund veränderter Wärmeabstrahlung. Um diesen Einfluß zu erfassen und zu bewerten, ist ein Rechenmodell

entwickelt worden, daß auf der Basis des für die Maischversuche eingesetzten Pilotsudwerks (Ausschlagmenge: 60 l) und eines großtechnischen Sudwerks (Staatsbrauerei Weihenstephan, Ausschlagmenge: 330 hl) den Energiebedarf für den Maischprozeß ermittelt. Das Rechenmodell beruht auf folgenden Annahmen und ist experimentell nicht verifiziert worden:

- Modellmedium: Wasser
- Energiebedarf ab Wassertemperatur 15 °C/Einmaischttemperatur
- Aufheizen (wärmewirtschaftlicher Wirkungsgrad: 0,9)
- Abstrahlfläche: flüssigkeitsbedeckte Flächen
- Abstrahlung beim Aufheizen (Teil-/Gesamtmaischen)
- Abstrahlung der Gesamt-, Rest- und Teilmaischen (T = konst.)
- Verdampfungsenthalpie bei Teilmaischeckochen
- Umgebungstemperatur: 25 °C
- kein Aufheizen der Gefäße/Rohrleitungen

Ergebnisse

In Abb. 43 ist der Energiebedarf für das Maischen nach Infusionsverfahren für das Pilotsudwerk des Lehrstuhls für Technologie der Brauerei I dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß unter den gewählten Bedingungen kein Unterschied im Energiebedarf festzustellen ist, wenn Kupfer oder Edelstahl verwendet wird. Dagegen führt der Einsatz von Dämmmaterial wie Steinwolle zu einer Absenkung des Energiebedarfs um etwa 10 %. Die verhältnismäßig hohe Absenkung des Energiebedarfs durch die Wärmedämmung hängt u. a. vom großen Oberfläche zu Volumen-Verhältnis (ca. 12 l/m) ab, das für den Maischbottich des Pilotsudwerks typisch ist (Vergleich: Oberfläche zu Volumen-Verhältnis Maischbottich Staatsbrauerei Weihenstephan: ca. 1,5 l/m).

Eine Verdoppelung der 65 und 72 °C-Rastdauer führt zu einem Anstieg des Energiebedarfs um ca. 27 %, während eine Halbierung zu einer Abnahme um ca. 14 % führt. Diese Unterschiede sind ausschließlich auf eine Änderung der Wärmeabstrahlung zurückzuführen, da ansonsten alle energierelevanten Bedingungen wie Temperaturen, Wärmekapazitäten und Mediummassen gleichbleiben. Die verhältnismäßig großen Unterschiede im Energiebedarf, die bei der Variation der Rastdauern auftreten, sind auch hier wieder mit dem großen Oberfläche zu Volumen-Verhältnis des Pilotsudwerk-Maischbottichs zu erklären.

In den Abb. 44 und 45 ist der relative Energiebedarf für den Maischprozeß im großtechnischen Maßstab dargestellt. Für die Biersorten Helles und Weißes und das Dekoktions- und Infusionsmaisverfahren müssen 55-57 % der gesamten erforderlichen Energiemenge für das Aufheizen des Brauwassers bis zur Einmaischttemperatur aufgewendet werden. Etwa 40 % der gesamten erforderlichen Energiemenge werden zum Aufheizen des Brauwassers von der Einmaisch- bis zur Abmaischttemperatur benötigt. Schließlich gehen nur die verbleibenden 3-4 % als Abstrahlwärme beim ungedämmten System verloren (Abb. 44). Die Abstrahlung liegt hier aufgrund des oben erwähnten niedrigeren Oberfläche zu Volumen-Verhältnis niedriger.

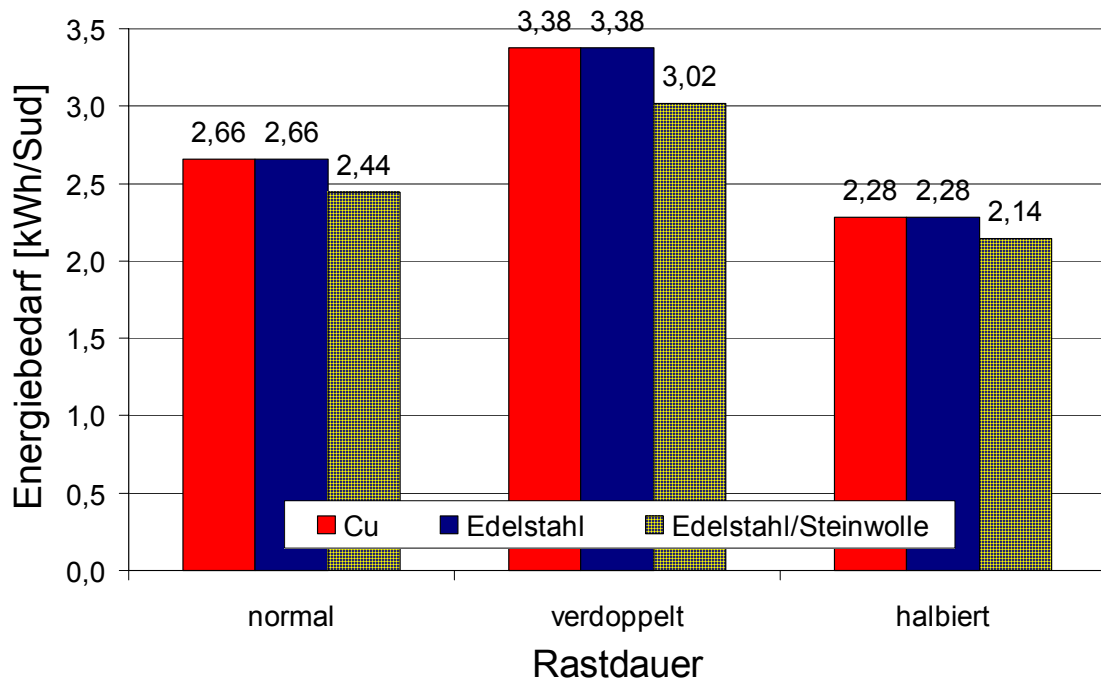


Abb. 43: Energiebedarf beim Maischen nach Infusionsverfahren in Abhängigkeit der Rastdauer bei Verwendung von Kupfer (Cu), Edelstahl oder mit Steinwolle gedämmtem Edelstahl (Stärke Dämmmaterial: 0,5 mm), Bedingungen: s. Annahmen Rechenmodell; Pilotsudwerk Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I (Ausschlagmenge: 60 l); normal = 30 min/50 °C, 50 min/65 °C, 35 min/72 °C; verdoppelt: 30 min/50 °C, 100 min/65 °C, 70 min/72 °C; halbiert: 30 min/50 °C, 20 min/65 °C, 20 min/72 °C.

Wird das großtechnische Modell als mit Steinwolle gedämmtes System betrachtet (Abb. 45), macht der rechnerische Verlust durch Abstrahlung während des gesamten Maischvorgangs nur ca. 0,3 % aus. Unabhängig von der Biersorte und vom Maischverfahren macht das Aufheizen bis zur Einmaischtemperatur und weiter bis zur Abmaischtemperatur mehr als 99,6 % des Energiebedarfs aus.

Aus Abb. 44 und 45 läßt sich demgemäß schlußfolgern, daß der Energieverlust durch Wärmeabstrahlung insbesondere bei Vorhandensein einer geeigneten Wärmedämmung während des Maischens nahezu vernachlässigbar ist im Vergleich zur Energiemenge, die für das Aufheizen der Wasser-/Maischemenge erforderlich ist. Aus diesem Grund führt auch eine Änderung der Rastauern zu einer kaum wahrnehmbaren Veränderung des Energiebedarfs während des Maischens.

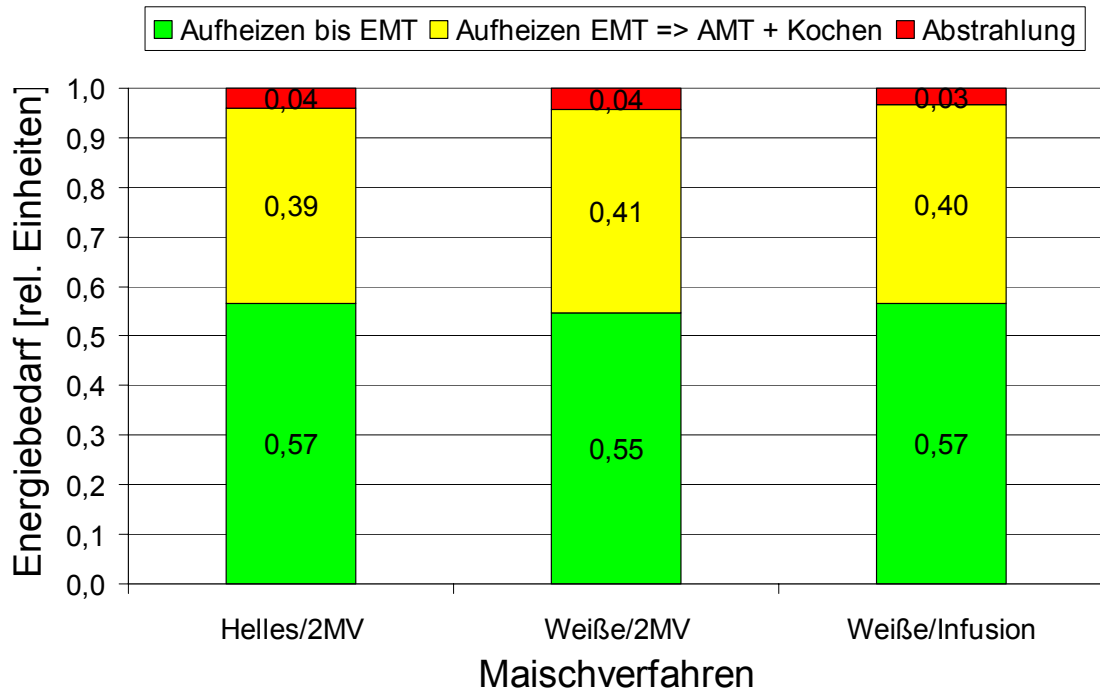


Abb. 44: Relativer Energiebedarf beim Maischen in Abhängigkeit von Biersorte und Maischverfahren, Bedingungen: s. Annahmen Rechenmodell; Sudwerk Staatsbrauerei Weihenstephan (Ausschlagmenge 330 hl); keine Wärmedämmung; EMT = Einmaischtemperatur; AMT = Abmaischtemperatur; 2MV = Zweimaischverfahren.

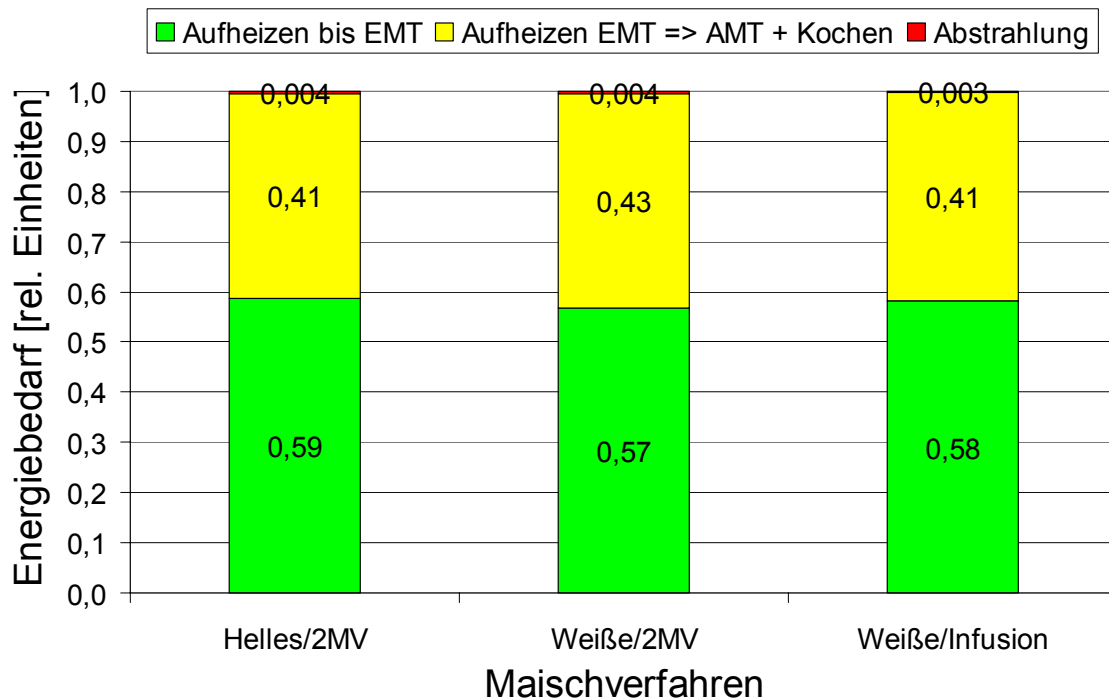


Abb. 45: Relativer Energiebedarf beim Maischen in Abhängigkeit von Biersorte und Maischverfahren, Bedingungen: s. Annahmen Rechenmodell; Sudwerk Staatsbrauerei Weihenstephan (Ausschlagmenge 330 hl); Wärmedämmung: Steinwolle (Stärke Dämmmaterial: 2 mm); EMT = Einmaischtemperatur; AMT = Abmaischtemperatur; 2MV = Zweimaischverfahren.

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, derzufolge 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 im Rahmen einer Posterpräsentation auf der GVC-Tagung 2003 in Mannheim der Öffentlichkeit vorgestellt. Teile der Ergebnisse finden sich in drei Dissertationen wieder [12, 13, 14]. Zwei Veröffentlichungen sind in Vorbereitung [15,16].

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] Vandeginste, B.G.M. et al.: *Data Handling in Science and Technology. Bd. 20B: Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part B.* Amsterdam: Elsevier Science 1998.
- [2] Geladi, P., Kowalski B.R.: *Partial Least Squares Regression: A Tutorial.* *Analytica Chimica Acta* Bd. 185 (1986), S. 1-17.
- [3] Höskuldsson, A.: *PLS regression methods.* *Journal of Chemometrics* Bd. 2 (1988), S. 211-228.
- [4] Wold, H.: *Soft modeling: the basic design and some extensions.* In: *Systems Under Indirect Observations. Bd. 2, S.1/54.* Hrsg. Jöreskog, K.-G., Wold, H. Amsterdam: North-Holland 1983.
- [5] Sekulic, S., Seasholtz, M.B., Wang, Z., Kowalski, B.R., Lee, S.E., Holt, B.R.: *Nonlinear Multivariate Calibration Methods in Analytical Chemistry.* *Analytical Chemistry* Bd. 65 (1993) Nr. 19. S. 835A-845A.
- [6] *Brauersten-Jahrbuch, Eichenau, 41. Auflage, S. 190-192, 2003.*
- [7] Narziß, L., *Die Technologie der Würzebereitung, 7. Aufl., Enke Stuttgart 1992, 135.*
- [8] Kassidas, A., MacGregor, J.F., Taylor, P.A.: *Synchronization of Batch Trajectories Using Dynamic Time Warping.* *AIChE Journal* Bd. 44 (1998) Nr. 4, S. 864/875.
- [9] Nomikos, P., MacGregor, J.F.: *Monitoring Batch Processes Using Multiway Principal Component Analysis.* *AIChE Journal* Bd. 40 (1994) Nr. 8, S. 1361/1375.
- [10] Tracy, N.D., Young, J.C., Mason, R.L.: *Multivariate Control Charts for Individual Observations.* *Journal of Quality Technology* Bd. 24 (1992) Nr. 2, S. 88/95.
- [11] Johnson, R.A., Wichern, D.W.: *Applied Multivariate Statistical Analysis.* Englewood Cliffs: Prentice-Hall 1992.
- [12] Dickel, T.: *Untersuchungen zu enzymatischen Abbauprodukten beim Maischen im Hinblick auf die Entwicklung eines Prozessführungssystems.* Dissertation. Technische Universität München (2003).
- [13] Fischer, G.: *Dissertation in Anfertigung, Technische Universität München.*
- [14] Mitzscherling, M.: *Prozeßanalyse durch statistische Modellierung am Beispiel des Maischens.* Dissertation in Anfertigung. Technische Universität München (2004).
- [15] Mitzscherling, M., Delgado, A., Becker, T., Kühbeck, F., Krottenthaler, M., Back, W.: *Chemometric monitoring of an enzymatic biocatalysis process.* In: *Bioprocess and Biosystems Engineering* (2004), submitted.
- [16] Kühbeck, F., Krottenthaler, M., Back, W., Mitzscherling, M., Delgado, A., Becker, T.: *Variation of Mashing Parameters and Its Influence on Wort and Beer Quality*