

## Formalkinetische Beschreibung der Umsetzungsraten wesentlicher Prozessmarker bei brautechnologischen Kochprozessen zur Kontrolle und Optimierung von Kochsystemen

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Technische Universität München Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie, Freising Prof. Dr. Thomas Becker/Dipl.-Ing. Johannes Tippmann
<b>Industriegruppen:</b>	Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifö), Berlin VDMA Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e.V., Frankfurt
	Projektkoordinator: Tobias Becher, ZIEMANN Ludwigsburg GmbH, Ludwigsburg
<b>Laufzeit:</b>	2011 – 2014
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 302.400,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Die Würzekochung bringt besondere viele Aromaten ins Bier, gleichzeitig werden nicht erwünschte Aromakomponenten verdampft. Bei diesem energieintensiven Prozessschritt im Sudhaus wird eine optimale Kochzeit ermittelt, die den thermischen Energieeinsatz minimieren und die Qualität des Biers verbessern kann.

Für Brauereien ist die Würzekochung im Sudhaus ein zentraler Prozessschritt und von daher von besonderer Bedeutung. Da die Würzeaufheizung bzw. das Würzekochen mit ca. 40 % des gesamten Wärmebedarfs einen der energieintensivsten Produktionsschritte in der Brauerei darstellt, wird schon seit Jahren versucht, den Energiebedarf zu senken. Die optimale Kochzeit ist stark von der Konzentration der Leitarmastoffe abhängig. Bisher existieren nur lückenhafte und unsystematisch gewonnene Kenntnisse darüber, welche Auswirkungen eine Variation der Prozessparameter auf die Prozessmarker hat.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Erstellung einer übertragbaren, verfahrenstechnischen Beschreibung der Würzekochung in Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur, Druck, Zeit und Ausdampfung mit Blick auf die Prozessmar-

ker der Würze, für welche die formalkinetischen Zusammenhänge dargestellt wurden. Als Prozessmarker galten die Gehalte an freiem Dimethylsulfid (DMS) sowie Substanzen, die aus einer zu hohen thermischen Belastung resultieren und damit auch die Geschmacksstabilität des fertigen Bieres beeinträchtigen.

### Forschungsergebnis:

In Rahmen des Projekts wurden die wichtigsten Würzearomastoffe und die Isomerisierung der  $\alpha$ -Säure ausgesucht und ihre kinetischen Mechanismen untersucht. Die Arbeiten wurden in vier Teilabschnitten durchgeführt.

DMS ist die einzige Substanz, die in der DIN 8777 als Leitsubstanz angegeben wird. Der Abbau von DMS-P zu DMS ist eine einstufige Reaktion. Es handelt sich hierbei um eine Reaktion 1. Ordnung. Bei bisherigen Untersuchungen wurden immer isotherme Bedingungen zu Grunde gelegt. Aber bereits während der Aufheizphase wird ein Teil des DMS-P in DMS umgewandelt. Dies kann das Ergebnis der Berechnung der kinetischen Parameter verfälschen.

Um die Bildung von DMS genauer zu betrachten, wurde der DMS-Bildungsprozess zum ersten Mal unter nicht-isothermen Bedingungen untersucht. Es wurde berechnet, welche Zeitdauer beim Aufheizen und beim Kochen mit unterschiedlichen Aufheizraten und Kochtemperaturen für das Erreichen einer optimalen DMS-Konzentration benötigt wird. Die Berechnung der kinetischen Parameter basierte auf zwei integralen Methoden (OZAWA- und COATS-REDFERN-Methode) und einer differentiellen Methode (KISSINGER-Methode) mit anschließender mathematischer Auswertung. Unter nicht-isothermen Bedingungen wird mit einer Aktivierungsenergie von rund 82 kJ/mol gerechnet, die damit viel niedriger als unter isothermen Bedingungen ausfällt. Gemäß dieses kinetischen Modells werden bereits 14 % DMS-P vor Siedebeginn abgebaut sowie 16,5 % DMS-P nach der Würzekochung im Whirlpool. Diese Ergebnisse können die Veränderung der Konzentration von DMS und DMS-P beschreiben und stimmen gut mit Praxiserfahrungen überein.

Die Isomerisierung der  $\alpha$ -Säure ist eine der wichtigsten Aufgaben der Würzekochung. Im Rahmen des Vorhabens wurden die Aktivierungsenergie und die Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus der Iso- $\alpha$ -Säure beim Würzekochen bei verschiedenen pH-Werten (4,5; 5,5; 6,5) und bei unterschiedlichen Temperaturen (90 - 130 °C) berechnet. Bei der Isomerisierung der  $\alpha$ -Säure und beim Abbau der Iso- $\alpha$ -Säure sind beide Reaktionen als solche 1. Ordnung zu betrachten. Es wurde festgestellt, dass mit steigenden pH-Werten nicht nur die Isomerisierung der  $\alpha$ -Säure, sondern auch der Abbau der Iso- $\alpha$ -Säure beschleunigt wird. Die chemische Kinetik der Isomerisierung der  $\alpha$ -Säure bzw. des Abbaus der Iso- $\alpha$ -Säure zu Humulinsäure unter unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen kann als eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann. Bei 100 °C und pH 5,2 liegt die maximale Konzentration der Iso- $\alpha$ -Säure erst nach einer theoretischen Kochdauer von 140 min vor.

Die reaktionskinetische Beschreibung der Bildung von Strecker-Aldehyden war ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen. In der Literatur wurden bisher bezüglich der Reaktionskinetik der Maillard-Reaktionen unter brautechnologischen Bedingungen nur die Thiobarbitursäurezahl (TBZ) und die Würzefarbe diskutiert.

Die Maillard-Reaktionen bilden eine sehr komplexe Reaktionsfolge. Die Bildungskinetiken vieler Aromastoffe sind stark von der Siedetemperatur abhängig. Eine Erhöhung der Siedetemperatur kann die erforderliche Kochdauer deutlich verkürzen. Ausgewählte Aromen waren 2- und 3-Methylbutanal, 2-Phenylethanal, Methional, Benzaldehyd und Phenyl-OH. Um die Bildungskinetik ausgewählter Aromastoffe zu untersuchen, wurden vereinfachte Modelle verwendet. Mithilfe der Software Athena-Visual-2-Studio wurden die Reaktionsraten der Teilreaktionen der Maillard-Reaktion berechnet.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die deutsche Brauwirtschaft ist stark von den gestiegenen Rohstoff- und Energiekosten betroffen. Einige Brauereien erreichen, bezogen auf die Bierverkaufsmenge, einen spezifischen Energieverbrauch von ca. 100 MJ/hl. Der energieintensivste Produktionsschritt der Bierherstellung, das Würzekochen, benötigt etwa 40 % des gesamten thermischen Wärmebedarfs. Die Dauer des Würzekochens wird derzeit meistens nach traditioneller Gewohnheit oder nach den Erfahrungswerten der Braumeister festgelegt.

Mithilfe einer umfassenden Formel zur Berechnung der optimalen Kochdauer und eines Diagramms zum Ablesen der voraussichtlichen Konzentrationen der Prozessmarker kann die Kochdauer, je nach Qualität und Jahrgang der Rohstoffe, einfach, flexibel und praxisgerecht variiert werden. Flexible Kochparameter können die Produktionskapazität erhöhen und zugleich zu Energieeinsparungen führen. Die energiesparenden Maßnahmen verbessern dabei nicht nur die Wirtschaftlichkeit der Produktion, sondern entlasten auch die Umwelt.

Die deutsche Brauwirtschaft ist nach wie vor mittelständisch geprägt: 44 % der rund 1.300 deutschen Braustätten haben einen Jahresausstoß von weniger als 1.000 hl/a, bei 47 % liegt dieser zwischen 1.000 und 100.000 hl/a. Insgesamt zählt die Brauwirtschaft rd. 30.000 Beschäftigte.

**Publikationen (Auswahl):**

1. FEI-Schlussbericht 2014.
2. Huang, Y., Tippmann, J. und Becker, T.: Kinetic Modeling of Hop Acids during Wort Boiling. Intern. J. Biosci. Biochem. Bioinform. 3 (1), 47-52 (2013).
3. Huang, Y. und Becker, T.: A Kinetic Study on the Degradation of Iso-alpha-Acids. Intern. Conf. Biotechn. Food Engin., Dubai, 9-13 (2012).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität München  
Wissenschaftszentrum Weihenstephan WZW  
Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie  
Weihenstephaner Steig 20, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-0  
Fax: +49 8161 71-3883  
E-Mail: thomas.becker@wzw.tum.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via:

